



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2016

Inférence de source de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendie: Evaluation de la contribution de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique

Luc BESSON

Luc Besson, 2016, Inférence de source de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendie: Evaluation de la contribution de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique

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_9B679B01B3838

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.



FACULTÉ DE DROIT, DES SCIENCES CRIMINELLES ET D'ADMINISTRATION
PUBLIQUE
ÉCOLE DES SCIENCES CRIMINELLES

INFÉRENCE DE SOURCE DE TRACES D'ESSENCE
RETROUVÉES DANS DES DÉBRIS D'INCENDIE :
ÉVALUATION DE LA CONTRIBUTION DE LA
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À
LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE À RAPPORT
ISOTOPIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

présentée à la

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

pour l'obtention du grade de

Docteur ès Sciences en science forensique

par

Luc BESSON

Directeur de thèse
Professeur Olivier DELÉMONT

LAUSANNE
2016

ISBN 2-940098-71-9

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de M. Luc Besson, licencié en sciences forensiques, candidat au doctorat en science forensique, intitulée

« Inférence de source de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendie: Evaluation de la contribution de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique »

Le Président du Jury



Professeur Olivier Ribaux

Lausanne, le 20 novembre 2015

Cette thèse de doctorat a débuté dans le cadre d'un partenariat entre l'Etablissement cantonal d'assurance et de prévention (ECAP) de Neuchâtel, l'Ecole des sciences criminelles (ESC) de l'Université de Lausanne et le Service forensique (SF) de la police neuchâteloise. Durant six années, l'ECAP a financé un poste partagé d'assistant-doctorant à l'ESC et d'inspecteur scientifique au SF.



Cette recherche a bénéficié d'un soutien du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (FNS). En effet, dans le cadre de leur programme R'Equip (Research Equipment) qui encourage l'achat d'équipements scientifiques indispensables au lancement de nouvelles recherches, le FNS a octroyé à l'ESC un subside d'environ 50% du montant d'achat de l'appareillage utilisé pour mener cette recherche. Ce subside porte le n° 106011-117413.



Remerciements

Cette recherche a débuté dans le cadre d'un partenariat entre l'Etablissement cantonal d'assurance et de prévention (ECAP) de Neuchâtel, l'Ecole des sciences criminelles (ESC) de l'Université de Lausanne et le Service forensique (SF) de la police neuchâteloise. En premier lieu, je tiens à remercier l'ECAP qui a financé durant six années un poste partagé d'assistant-doctorant à l'ESC et d'inspecteur scientifique au SF. Ce financement m'a apporté une excellente expérience professionnelle en me permettant d'une part d'effectuer cette recherche et des expertises au sein du groupe incendie de l'ESC, et d'autre part d'avoir une expérience policière et de terrain au SF.

J'exprime également ma profonde reconnaissance aux personnes qui m'ont fait confiance au début de ce projet et m'ont engagé respectivement à l'ESC et au SF, à savoir Messieurs les Professeurs Pierre Margot et Olivier Delémont, ainsi que Messieurs Olivier Guéniat, Philippe Schucany et Raphaël Jallard.

Je tiens à remercier le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (FNS) qui a permis de financer environ 50% du montant d'achat de l'appareillage utilisé dans cette recherche. Un grand merci également à l'ESC qui a financé la part restante de cet achat et plus particulièrement aux personnes qui ont cru en ce projet lors des démarches pour l'acquisition de l'appareillage.

Le jury de thèse était composé de :

- Monsieur le Professeur Olivier Ribaux, directeur de l'ESC et président du jury,
- Monsieur le Professeur Olivier Delémont, professeur à l'ESC et directeur de thèse,
- Monsieur Xavier Archer, chef de la Section Explosions et incendies du Laboratoire Central de la Préfecture de Police à Paris (France),
- Monsieur Guillaume Cognon, chef du département Environnement Incendies Explosifs de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) à Cergy-Pontoise (France),
- Monsieur le Professeur Pierre Esseiva, professeur à l'ESC,
- Monsieur le Professeur Serge Rudaz, professeur à la Section des sciences pharmaceutiques de l'Université de Genève,
- Monsieur Olivier Schuppisser, responsable du secteur Prévention de l'Etablissement cantonal d'assurance et de prévention à Neuchâtel.

J'aimerais remercier vivement l'ensemble des membres de ce jury d'avoir accepté d'y prendre part et plus particulièrement :

Monsieur le Professeur Olivier Ribaux d'avoir présidé mon jury de thèse, c'était un grand honneur pour moi.

Monsieur le Professeur Olivier Delémont de m'avoir accepté comme doctorant et aiguillé sur ce sujet de recherche. Merci infiniment pour ton encadrement, ta disponibilité, ta maîtrise du sujet quelle que soit la problématique discutée et ton enthousiasme

tout au long de ces années de recherche. De manière plus générale, je tiens également à te remercier pour les connaissances transmises en matière d'investigation incendie et d'analyse de débris d'incendie.

Messieurs Xavier Archer et Guillaume Cognon pour leur regard de praticiens aguerris sur mon travail ; j'ai particulièrement apprécié que des personnes disposant d'une telle expérience dans le domaine de l'analyse des débris d'incendie aient évalué ma recherche. Guillaume, un grand merci également à toi et ton équipe à l'IRCGN pour les analyses de certains de mes échantillons d'essence avec votre logiciel Carburane qui m'ont permis d'identifier certains des composés de mes échantillons.

Monsieur le Professeur Pierre Esseiva pour l'intérêt porté à ma recherche qu'il a suivie depuis son commencement. Pierre, j'ai énormément apprécié les discussions que nous avons eues tout au long de cette recherche et plus particulièrement celles concernant les traitements et l'évaluations de mes données ; c'était très important pour moi d'avoir ton avis de spécialiste sur ces aspects.

Monsieur le Professeur Serge Rudaz, j'ai été ravi de vous avoir au sein de mon jury vu votre expérience considérable dans le développement, l'optimisation et la validation de méthodes analytiques, mais également dans le traitement des données par des méthodes chimiométriques.

Monsieur Olivier Schuppisser pour le soutien de l'ECAP qui m'a offert de magnifiques opportunités professionnelles. Je te remercie également pour la collaboration que nous avons pu avoir dans le cadre de mes fonctions au sein de la police neuchâteloise. Cette collaboration a toujours été fort intéressante et s'est déroulée dans un contexte très cordial.

J'aimerais également remercier chaleureusement :

Toutes les personnes que j'ai côtoyées au sein du groupe incendie de l'ESC durant ces quelques années et plus particulièrement : Olivier, Stéfane, Alexandre, Natacha, Pascal, Coralie et Emmanuelle. Merci pour votre soutien, pour l'ambiance de travail incroyable, ainsi que pour les expériences partagées dans le cadre du travail... et en dehors ! Je vous remercie également pour votre amitié.

Tous les collègues de la police neuchâteloise avec lesquels j'ai travaillé durant six ans et plus particulièrement tous les collaborateurs du Service forensique. Merci pour les excellents moments que nous avons partagés ensemble.

Tous les collègues rencontrés à l'ESC ces dernières années et plus particulièrement :

- Natacha et Diego qui se sont également frottés à l'utilisation de l'IRMS. Merci pour les échanges et discussions sur diverses problématiques liées à cette technique d'analyse.
- Damien et Fabiano pour leur complicité durant toutes les années passées ensemble à l'ESC, leur soutien et leur amitié.

Ma famille et tout particulièrement mes parents, mes soeurs et beaux-frères, mes nièces et mon filleul, Isabelle et Jean-Claude, Francine et ma belle-famille. Merci pour votre soutien, l'intérêt porté à l'avancée de ma recherche, vos encouragements et votre amour !

Céline qui a été à mes côtés tout au long de cette recherche et qui m'a constamment épaulé et encouragé au fil des années. Merci également pour ta compréhension et ton amour ! Un grand merci à Noémie qui, par sa venue dans notre famille, a su me donner l'énergie nécessaire pour finaliser au plus vite ce travail.

Table des matières

I	Partie théorique	7
1	Introduction	8
2	L'analyse des débris d'incendie	11
2.1	La nature et la classification des produits inflammables	11
2.2	Recherche et prélèvement	14
2.2.1	Recherche	14
2.2.2	Prélèvement	16
2.3	Analyse	17
2.3.1	Méthodes d'extraction	17
2.3.2	Méthode de séparation	20
2.3.3	Méthodes de détection	21
2.4	Interprétation des résultats	23
2.4.1	Détecteur FID	23
2.4.2	Détecteur MS	23
2.4.3	Altérations du produit analysé	26
2.4.4	Pertinence de la détection	28
2.5	Méthodologie appliquée à l'Ecole des sciences criminelles (ESC)	29
2.5.1	Proportions des produits inflammables détectés	29
3	La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique (GC-IRMS)	31
3.1	Les principes de la spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS)	31
3.1.1	Les isotopes	32
3.1.2	Le fractionnement isotopique	34
3.1.3	Notation des rapports isotopiques	36
3.1.4	Les standards de référence	37
3.1.5	Instrumentation	38
3.2	Les principes de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique (GC-IRMS)	41
3.2.1	Instrumentation	41
3.2.2	Stratégie d'utilisation des standards	42
3.3	Les applications de l'IRMS	44
4	Le raffinage du pétrole et la distribution de l'essence en Suisse	45
4.1	La formation du pétrole	45
4.2	Le raffinage	46
4.2.1	Le traitement du pétrole brut	46
4.2.2	Le raffinage	47
4.3	L'essence	48

4.4	Le marché de l'essence en Suisse	51
5	Inférence de source d'essence : état de l'art	55
5.1	Préambule	55
5.2	Dans le domaine de la science forensique	56
5.3	Dans le domaine de l'environnement	68
5.4	Synthèse et discussion	75
II	Partie pratique	78
6	Hypothèses de travail	79
6.1	Préambule	79
6.2	Hypothèse 1 : La composition de l'essence présente une grande variabilité	79
6.2.1	L'origine du pétrole brut	80
6.2.2	Les procédés de raffinage	80
6.2.3	La complexité du marché de distribution	81
6.2.4	Discussion et acceptation de l'hypothèse 1	81
6.3	Hypothèse 2 : L'analyse isotopique présente un intérêt dans le domaine de l'analyse des débris d'incendie en science forensique	82
6.3.1	Discussion de l'hypothèse 2	84
6.4	Hypothèse 3 : L'analyse par GC-MS et par GC-IRMS permet d'inférer la source d'échantillons d'essence	84
6.4.1	Définition de la source	84
6.4.2	Inférence de source	85
6.4.3	Hypothèse 3.1 : La méthodologie d'analyse mise en place est valide	86
6.4.4	Hypothèse 3.2 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS	87
6.4.5	Hypothèse 3.3 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS	88
6.4.6	Hypothèse 3.4 : L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS	88
7	Echantillonnage	90
7.1	Sélection des stations-service	90
7.2	Echantillonnage pour l'hypothèse 3.2	94
7.2.1	Mode de prélèvement	94
7.2.2	Identification des prélèvements	94
7.3	Echantillonnage pour l'hypothèse 3.3	95
7.3.1	Mode de prélèvement	95
7.3.2	Identification des prélèvements	96
7.4	Echantillonnage pour l'hypothèse 3.4	96
7.4.1	Evaporation des prélèvements	96
7.4.2	Identification des prélèvements	96
7.5	Synthèse de l'échantillonnage pour les hypothèses 3.2 à 3.4	97

8	Développement, optimisation et validation de la méthode analytique	98
8.1	Développement de la méthode analytique	98
8.1.1	Choix de l'instrumentation	98
8.1.2	Utilisation et sélection des standards pour l'analyse isotopique	98
8.1.3	Détermination du domaine de linéarité de l'IRMS	100
8.1.4	Contrôles du bon fonctionnement de l'appareillage	100
8.1.5	Détermination des paramètres de chacun des composants de l'appareillage	102
8.1.6	Blancs de contrôle entre les échantillons	104
8.2	Optimisation de la méthode analytique	105
8.2.1	La préparation de l'étude	105
8.2.2	Le choix du plan d'expériences	108
8.2.3	L'expérimentation	110
8.2.4	L'interprétation des résultats	113
8.2.5	L'arrêt ou la poursuite de l'étude	123
8.3	Validation de la méthode analytique	123
9	Analyse des échantillons et traitements des données	125
9.1	Analyse des échantillons	125
9.1.1	Préparation des échantillons pour l'analyse	125
9.1.2	Cartes de contrôle	125
9.2	Traitements des données	130
9.2.1	Sélection et identification des composés	130
9.2.2	Extraction des données	133
9.2.3	Prétraitement des données	133
9.2.4	Traitements des données	134
10	Evaluation de l'hypothèse 3.1 : La méthodologie d'analyse mise en place est valide	138
10.1	Evaluation de la répétabilité de la GC-MS	138
10.1.1	Discussion	141
10.2	Evaluation de la répétabilité de la GC-IRMS	142
10.2.1	Discussion	144
10.3	Synthèse et discussion générales	145
11	Evaluation de l'hypothèse 3.2 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS	147
11.1	Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-MS	147
11.1.1	Evaluation des différentes normalisations	148
11.1.2	Etude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité	150
11.1.3	Détermination des variables les plus discriminantes	155
11.1.4	Examen de la corrélation entre les échantillons au sein des différentes séries de prélèvements	159
11.2	Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-IRMS	168
11.2.1	Etude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité	168
11.2.2	Détermination des variables les plus discriminantes	173
11.2.3	Examen de la corrélation entre les échantillons au sein des différentes séries de prélèvements	175
11.3	Synthèse et discussion générales	180

11.4 Perspectives futures	182
12 Evaluation de l'hypothèse 3.3 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS	184
12.1 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-MS	184
12.1.1 Synthèse et discussion	187
12.2 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-IRMS	188
12.2.1 Synthèse et discussion	189
12.3 Synthèse et discussion générales	190
12.4 Perspectives futures	191
13 Evaluation de l'hypothèse 3.4 : L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS	192
13.1 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-MS	192
13.1.1 Evaluation avec les 50 rapports de variables initiaux	192
13.1.2 Etude de l'influence de l'évaporation sur chacun des 50 rapports de variables initiaux	195
13.1.3 Evaluation avec les 26 rapports de variables sélectionnés	201
13.1.4 Détermination des variables les plus discriminantes	203
13.2 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-IRMS	206
13.2.1 Evaluation avec les 20 variables initiales	206
13.2.2 Etude de l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables initiales	207
13.2.3 Evaluation avec les sept variables sélectionnées	212
13.2.4 Seconde étude de l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables initiales	213
13.2.5 Evaluation avec les 15 variables sélectionnées	216
13.3 Synthèse et discussion générales	218
13.4 Perspectives futures	220
14 Discussion finale	221
14.1 Discussion des hypothèses de travail	221
14.1.1 Hypothèse 3.1 : La méthodologie d'analyse mise en place est valide	222
14.1.2 Hypothèse 3.2 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS	222
14.1.3 Hypothèse 3.3 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS	222
14.1.4 Hypothèse 3.4 : L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS	223
14.1.5 Synthèse	223
14.2 Discussion générale	224
14.3 Perspectives futures	225
15 Conclusion	227

Première partie
Partie théorique

Chapitre 1

Introduction

Lors d'incendies volontaires, les investigateurs appelés sur les lieux recherchent d'une part des preuves qui démontrent le caractère délibéré de l'acte et d'autre part des indices permettant d'identifier le(s) auteur(s) de l'infraction. L'identification des auteurs n'est pas aisée car les traces généralement employées en science forensique (notamment les traces papillaires et l'ADN) pour identifier des personnes sont souvent détruites au cours de l'incendie et également lors des actions entreprises par les secours, notamment durant l'extinction du sinistre. Dans de nombreux cas d'incendies criminels, un produit inflammable est détecté dans les débris d'incendie prélevés sur les lieux du sinistre; ceci est également le cas lorsque des dispositifs tels que des bouteilles incendiaires sont utilisés pour des actes de vandalisme ou de terrorisme. Ainsi, l'inférence de la source du produit inflammable, permettant d'établir un lien entre de tels événements et une source potentielle, constitue une alternative intéressante pour fournir des éléments de preuve suite à ces événements dans lesquels les preuves matérielles laissées par l'auteur sont rares.

En fonction de la spécificité du cas ou de la situation, l'inférence de la source peut prendre différentes dimensions. Effectivement, elle peut porter sur l'évaluation d'une éventuelle source commune entre :

- deux **liquides** inflammables;
- un **liquide** inflammable et les **traces** d'un liquide inflammable;
- deux **traces** d'un liquide inflammable.

Plus concrètement, le groupe incendie de l'ESC analyse des liquides et/ou des prélèvements de débris d'incendie transmis par les polices des cantons romands et du Tessin. Le but de ces analyses est respectivement de déterminer la nature des liquides (type de produit inflammable) et d'établir la présence éventuelle de produits inflammables dans les prélèvements. Les analyses sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

L'essence est le produit inflammable qui est le plus fréquemment détecté dans les prélèvements; entre 2009 et 2013, 333 prélèvements ont été analysés à l'ESC : 24% contenaient des traces d'essence, 20% contenaient des traces d'un produit inflammable d'une autre classe et 56% ne contenaient aucun produit inflammable. Une présentation détaillée de ces chiffres est exposée au point 2.5.1.

Il est régulièrement demandé au groupe incendie s'il est possible d'établir un lien entre une essence liquide ou des traces d'essence détectées dans un prélèvement et une source potentielle, notamment dans les cas de figure suivants :

- de l'essence **liquide** est retrouvée sur deux lieux d'incendie (par exemple dans des dispositifs incendiaires);

- de l'essence **liquide** est retrouvée sur les lieux d'un incendie et un jerrican contenant de l'essence **liquide** est découvert chez un suspect ;
- des **traces** d'essence sont détectées sur les lieux d'un incendie et de l'essence **liquide** de comparaison a été prélevée dans une station-service située à proximité de l'incendie ;
- des **traces** d'essence sont détectées dans un prélèvement de débris d'incendie et un jerrican contenant de l'essence **liquide** est découvert chez un suspect ;
- des **traces** d'essence sont détectées sur les lieux d'un incendie et sur les mains et/ou les habits d'un suspect ;
- des **traces** d'essence ont été détectées dans des prélèvements provenant de deux incendies.

Ainsi, en fonction de la situation, la question qui se pose consiste à savoir s'il est possible de lier des essences **liquides** entre elles, des **traces** d'essence avec une essence **liquide** de comparaison ou des **traces** d'essence entre elles. La comparaison entre deux essences **liquides** est la situation la plus simple car les deux échantillons ont un état similaire. D'ailleurs, la technique analytique employée à l'ESC (GC-MS) permet, dans certains cas, de différencier des essences **liquides** provenant de différentes sources, telles que différentes stations-service. Par contre, la comparaison de **traces** d'essence avec une essence **liquide** ou la comparaison de **traces** d'essence entre elles sont des situations plus problématiques, car la comparaison porte sur des échantillons qui ne sont pas nécessairement dans le même état, qui peuvent être altérés (évaporation, calcination, etc.) ou encore qui devront subir des processus d'analyse différents. Dans ces cas de figure, la GC-MS ne permet habituellement pas d'établir de lien entre les échantillons comparés, car cette technique fournit des informations sur la composition chimique d'un mélange (essence), laquelle change notamment lorsque l'échantillon est altéré (évaporation, calcination, etc.) ou en fonction des démarches d'extraction.

La spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS), une technique pas routinière et peu étudiée en science forensique, a montré des résultats encourageants quant à la possibilité d'inférer la source d'échantillons de diverses natures dans d'autres domaines de la science forensique et dans d'autres disciplines, même lorsque les échantillons avaient été altérés.

Ainsi, cette recherche vise à évaluer la contribution de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique (GC-IRMS) à l'établissement d'un lien entre des traces d'essence détectées dans des prélèvements de débris provenant d'incendies ou de dispositifs incendiaires et une source potentielle.

Les performances de cette technique seront évaluées par rapport à celles de la GC-MS qui est la méthode de référence pour l'analyse de traces de liquides inflammables (cf. norme ASTM [ASTM Standard E1618 2014]) et pour laquelle des connaissances existent déjà dans le domaine des incendies. Cela permettra également de réévaluer son propre potentiel. Ainsi, cette recherche représente une étude conjointe de ces deux techniques.

Cette étude comporte une partie expérimentale qui porte sur plusieurs aspects :

- collecte d'échantillons d'essence dans différentes stations-service ;
- développement, optimisation et validation de la méthode d'analyse ;
- analyse et comparaison d'échantillons liquides et d'échantillons évaporés ;
- traitements et interprétation des données à l'aide de méthodes chimiométriques appropriées.

Cette démarche s'inscrit notamment dans le cadre d'une approche méthodologique de l'utilisation de l'IRMS en science forensique qui a été développée et proposée en parallèle à cette recherche par plusieurs chercheurs de l'ESC [Gentile et al. 2011]. Cette approche vise principalement à appliquer cette technologie de manière à fournir une interprétation correcte et pertinente des résultats obtenus, par rapport à un problème et un énoncé de questions définis.

D'un point de vue général, le but de cette recherche est de développer une méthode analytique permettant d'inférer la source de traces d'essence détectées dans des échantillons de débris provenant d'incendies et de dispositifs incendiaires. Ainsi, cette recherche vise à accroître la palette des moyens d'investigation pour l'identification d'un auteur potentiel ou la structuration des moyens de preuve dans le cas d'incendies criminels et d'actes de vandalisme.

Chapitre 2

L'analyse des débris d'incendie

Parmi les nombreuses démarches qui contribuent à l'investigation d'un incendie en science forensique (par exemple les investigations menées sur les lieux afin de déterminer l'origine et la cause du sinistre ou l'évaluation de la dynamique de l'incendie [Delémont et Martin 2007]), l'une, trop souvent considérée de manière séparée des autres, consiste en l'analyse en laboratoire de débris d'incendie et de restes de dispositifs incendiaires¹ afin de détecter la présence éventuelle d'un produit inflammable.

Cette dernière activité est détaillée dans les points suivants ; la nature des produits inflammables, leur recherche, leur prélèvement, les méthodes d'analyses des débris d'incendie et l'interprétation de leurs résultats sont notamment exposés.

2.1 La nature et la classification des produits inflammables

Dans ce travail, le terme de “produits inflammables” sera employé pour désigner tous les produits, liquides ou solides, pouvant être utilisés pour faciliter l'allumage d'un incendie et/ou accélérer la propagation du feu.

Plusieurs systèmes de classification des produits inflammables existent ; ces systèmes différencient principalement les liquides inflammables des liquides combustibles en les classant dans deux catégories distinctes. La principale différence existant entre les différents systèmes de classification se situe au niveau de la détermination de la valeur servant à délimiter ces deux catégories de produits. Afin d'illustrer ce propos, le système général harmonisé (SGH) de classification des Nations Unies et la classification de la National Fire Protection Association (NFPA) aux Etats-Unis sont présentées ci-dessous. Il est à relever que le SGH est introduit progressivement en Suisse, sa mise en oeuvre complète est prévue pour 2015.

1. A des fins de simplification, ces deux types de prélèvements sont regroupés dans la suite du travail sous la dénomination “débris d'incendie”.

Le SGH, établi par les Nations Unies, qualifie d'inflammables les liquides ayant un point d'éclair² ne dépassant pas 93 °C. Les liquides inflammables sont ensuite classés dans quatre catégories en fonction de leur dangerosité. Ainsi, les liquides dont le point d'éclair est [Nations Unies 2013] :

- inférieur à 23 °C et dont le point initial d'ébullition est inférieur ou égal à 35 °C sont considérés comme extrêmement inflammables (catégorie 1), par exemple le diéthyl éther ;
- inférieur à 23 °C et dont le point initial d'ébullition est supérieur à 35 °C sont très inflammables (catégorie 2), par exemple l'alcool à brûler et l'essence ;
- compris entre 23 °C et 60 °C sont dits inflammables (catégorie 3), par exemple le white-spirit et l'essence de térébenthine ;
- compris entre 60 °C et 93 °C sont appelés liquides combustibles (catégorie 4), par exemple le diesel et l'huile de chauffage.

La NFPA aux Etats-Unis a également établi une classification des produits inflammables basée sur le point d'éclair et la température d'ébullition des produits. Néanmoins, cette classification diffère de celle édictée par les Nations Unies. Selon la classification de la NFPA, les liquides inflammables possèdent un point d'éclair inférieur à 37.8 °C et les liquides combustibles ont un point d'éclair égal ou supérieur à 37.8 °C. Chacune de ces catégories est ensuite subdivisée en trois classes [Slye 1997] :

- classe IA : liquides inflammables dont le point d'éclair est inférieure à 22.8 °C et dont la température d'ébullition est inférieure à 37.8 °C ;
- classe IB : liquides inflammables dont le point d'éclair est inférieure à 22.8 °C et dont la température d'ébullition est égale ou supérieure à 37.8 °C ;
- classe IC : liquides inflammables dont le point d'éclair est compris entre 22.8 °C et 37.8 °C ;
- classe II : liquides combustibles dont le point d'éclair est compris entre 37.8 °C et 60 °C ;
- classe IIIA : liquides combustibles dont le point d'éclair est compris entre 60 °C et 93 °C ;
- classe IIIB : liquides combustibles dont le point d'éclair est égal ou supérieur à 93 °C.

2. Le point d'éclair est la température la plus basse à laquelle le liquide dégage suffisamment de vapeurs pour former avec l'air un mélange susceptible de s'enflammer (en présence d'une source d'ignition telle qu'une étincelle, une flamme nue ou une surface chaude), mais insuffisamment pour que la combustion s'entretienne d'elle-même.

La plupart des produits inflammables sont issus du pétrole, cependant certains d'entre eux sont des produits synthétiques. L'American Society for Testing and Materials (ASTM) a élaboré, dans son standard E1618, une classification des différents produits inflammables à laquelle il est également possible de se référer (voir le tableau 2.1) [ASTM Standard E1618 2014].

Classe	Léger (C_4 - C_9)	Moyen (C_8 - C_{13})	Lourd (C_9 - C_{20+})
Essence , toutes marques, incluant l'E10 et l'E85	L'essence non évaporée est généralement comprise dans la gamme (C_4 - C_{12})		
Distillats du pétrole (incluant les désaromatisés)	Ether de pétrole, certaines essences pour briquets, certains allume-feu	Certains allume-feu, certains diluants pour peinture, certains solvants de nettoyage	Kérosène, diesel, certains carburants d'avions, certains allume-feu
Produits isoparaffiniques	Carburants d'avions, certains solvants spéciaux	Certains allume-feu, certains diluants pour peinture, certains toners	Certains solvants commerciaux spécialisés
Produits aromatiques	Certains dissolvants pour peinture et vernis, certains solvants de nettoyage, produits à base de xylène et de toluène	Certains solvants de nettoyage, certains solvants d'insecticides, additifs de carburants	Certains solvants d'insecticides, solvants de nettoyage industriel
Produits naphthéniques et paraffiniques	Produits et solvants à base de cyclohexane	Certains allume-feu, certains solvants d'insecticides, certains pétroles lampants	Certains solvants d'insecticides, certains pétroles lampants, solvants industriels
Produits d'alcanes normaux	Solvants, pentane, hexane, heptane	Certains pétroles lampants, certains toners	Certains pétroles lampants, formulaires autocopiants, certains toners
Solvants oxygénés	Alcools, cétones, certains diluants pour laque/vernis, additifs de carburants, solvants de préparation de surface	Certains diluants pour laque/vernis, certains solvants industriels, nettoyants pour métaux/décapants	
Autres-Divers	Produits à composé unique, certains produits de mélanges, certains réducteurs d'émail	Essence de térébenthine, certains produits de mélanges, certains produits spécialisés	Certains produits de mélanges, certains produits spécialisés

TABLE 2.1 – Classification des produits inflammables selon l'ASTM. Reproduit sur la base de la norme ASTM E1618-14 [ASTM Standard E1618 2014].

Cette classification distingue huit classes de produits inflammables, à savoir l'essence, les distillats du pétrole, les produits isoparaffiniques (alcane ramifiés), les produits aromatiques, les produits naphthéniques (cycloalcanes) et paraffiniques, les produits d'alcane normaux, les solvants oxygénés et une classe autres-divers. Les six premières classes sont spécifiques aux produits issus du pétrole, alors qu'une classe est réservée aux solvants oxygénés et que la classe autres-divers comprend tous les produits ne correspondant pas aux autres classes. A l'exception de la classe de l'essence, chaque classe

contient trois sous-classes qui sont fonction de la gamme d'ébullition (volatilité) des produits : léger (C_4-C_9), moyen (C_8-C_{13}) et lourd (C_9-C_{20+}).

Les produits inflammables issus du pétrole sont majoritairement des mélanges à base d'alcane (normaux, ramifiés et cycliques) et d'hydrocarbures aromatiques (simples ou alkylbenzènes, polycycliques ou naphthalènes, et indanes). Les produits inflammables qui ne sont pas directement issus du pétrole sont soit des produits à composé unique, soit des produits de mélanges, soit des solvants oxygénés – contenant principalement des composés oxygénés (alcools, cétones et esters) –, soit des produits naturels extraits de plantes, dont le plus commun est l'essence de térébenthine qui est composée essentiellement de terpènes.

Ainsi les produits inflammables peuvent être caractérisés en fonction de leur composition chimique. L'ASTM définit de manière générale les critères d'identification permettant de classer les différents produits inflammables dans leur classe correspondante [ASTM Standard E1618 2014].

La classification de l'ASTM, reposant sur la composition physico-chimique des produits inflammables, est conçue exprès pour la classification des produits inflammables détectés lors de l'analyse de débris d'incendie. Par contre, les classifications du SGH et de la NFPA présentées plus haut sont toutes deux basées sur la dangerosité des produits inflammables. Ces classifications sont particulièrement utiles pour la gestion de la sécurité liée aux produits inflammables, mais elles sont d'une utilité très limitée pour les analyses de débris d'incendie.

2.2 Recherche et prélèvement

Lorsque les investigations menées sur les lieux d'un incendie permettent d'envisager que la cause du sinistre est due à une intervention humaine délibérée, des prélèvements sont généralement réalisés dans la zone où l'origine a été localisée afin de déterminer si un produit inflammable a été utilisé dans le but d'allumer l'incendie et/ou de permettre sa propagation. L'origine du sinistre peut être unique ou multiple dans le cas où plusieurs foyers indépendants sont découverts.

2.2.1 Recherche

Recherche visuelle et nez humain

La zone d'un déversement potentiel de produit inflammable peut être très restreinte de sorte qu'un examen visuel des lieux suffit à localiser l'endroit où le prélèvement doit être réalisé. Des indices révélateurs de l'utilisation d'un produit inflammable peuvent également être observés sur les lieux, tels que des zones réduites dans lesquelles les traces de calcination sont profondes ou des traces visibles d'un déversement d'un liquide peu ou non brûlé sur une moquette par exemple. Certains auteurs mentionnent que le nez humain peut également être utilisé afin de localiser l'endroit où un produit a pu être déversé [Yallop 1984]. Néanmoins, comme le relèvent Pert et ses collaborateurs, cette dernière technique reste subjective [Pert et al. 2006].

Recherche à l'aide de techniques instrumentales

Dans les cas où la zone d'origine est relativement étendue, une localisation visuelle n'est pas possible et il y a lieu de recourir à des techniques instrumentales afin de rechercher les traces de produits inflammables. Plusieurs techniques instrumentales portables existent, telle que [Casamento 2005, Pert et al. 2006] :

- les tubes de réactifs, par exemple les tubes Dräger, qui contiennent un réactif qui change de couleur au passage de vapeurs cibles ;
- les photoionisateurs, les détecteurs à ionisation de flamme ou les détecteurs infrarouge qui font partie des détecteurs de vapeurs et dont le principe est basé respectivement sur la ionisation des vapeurs et l'absorption de la lumière infrarouge par les vapeurs ; le signal fourni par ces appareils est proportionnel à la concentration du produit détecté ;
- les chromatographes en phase gazeuse (GC) portables (pour le principe de cette technique, voir le point 2.3.2) ;
- les spectromètres de masse (MS) portables (pour le principe de cette technique, voir le point 2.3.3).

Recherche à l'aide de chiens spécialisés

Au même titre que les chiens utilisés pour rechercher des stupéfiants, des explosifs, des cadavres ou des personnes vivantes, il est possible de recourir à des chiens spécialisés dans la détection de produits inflammables sur les lieux d'incendies. Ces chiens sont spécialement entraînés à détecter et à indiquer la présence de produits inflammables. Le recours au chien est particulièrement utile lorsque la zone d'origine est très étendue. Les chiens représentent un outil supplémentaire pour l'investigation d'incendies, mais en aucun cas le recours au chien peut remplacer le travail de l'investigateur incendies [Furton et Harper 2004, Casamento 2005, Pert et al. 2006].

L'efficacité des chiens peut notamment être influencée par les paramètres suivants :

- le mode et la fréquence des entraînements ;
- la démarche d'engagement du chien ;
- la stratégie de recherche appliquée sur les lieux d'incendies ;
- la conscience des limites du chien par son conducteur ;
- les connaissances du conducteur par rapport aux investigations sur les lieux d'incendies, aux produits inflammables et aux problématiques liées aux analyses de débris d'incendie.

Il est important de relever ici que tous ces moyens de recherche ne constituent que des méthodes d'aide à la localisation d'éventuelles traces de produits inflammables sur les lieux ; seule l'analyse en laboratoire permet d'établir la présence formelle d'un produit inflammable.

En effet, avec les moyens de recherche sur les lieux, il n'est pas possible de vérifier si les éléments détectés proviennent effectivement d'un produit inflammable ou s'ils sont émis, par exemple, par la pyrolyse de matériaux présents dans les débris de l'incendie, ce qui constituerait un "faux positif" [Yallop 1984, Furton et Harper 2004]. Concernant cette problématique des interférences, le lecteur est renvoyé au point 2.4.3.

2.2.2 Prélèvement

Une fois que des traces de produits inflammables ont été détectées ou qu'une zone suspecte a été déterminée, l'investigateur prélève un ou plusieurs échantillons à cet endroit.

Sélection des matériaux à prélever

Les matériaux ou débris prélevés doivent être sélectionnés en favorisant la collecte de supports contenant des fractions non brûlées du produit inflammable, à savoir [Pert et al. 2006] :

- des supports poreux qui ont pu adsorber le produit ;
- des supports intacts ou peu altérés par le feu ou des supports qui représentent un milieu difficile d'accès à l'air si bien qu'en raison du manque d'oxygène, le produit ne brûle pas durant l'incendie.

Les supports prélevés devraient également être sélectionnés, pour autant qu'une sélection soit possible, par rapport aux interférences qu'ils peuvent présenter avec les produits inflammables (voir le point 2.4.3). Le cas échéant, un blanc de contrôle³ devrait être prélevé.

Type de contenants

Plusieurs contenants sont couramment utilisés pour les prélèvements de débris d'incendie, notamment des pots métalliques, des bocaux en verre et des sacs synthétiques. Les exigences auxquelles les contenants doivent répondre sont les suivantes : ils doivent être étanches aux vapeurs de produits inflammables, inertes, résistants et ne contenir aucun résidu qui puisse interférer avec l'échantillon prélevé.

Chaque type de contenant possède des avantages et des inconvénients, ainsi le choix de la nature de ce dernier est généralement une question de convenance et doit être déterminé en fonction des circonstances propres à chaque investigation [Yallop 1984, Mann 2000, DeHaan 2002, Pert et al. 2006].

Mann a testé les différents contenants du point de vue de leur contamination de fond et de leur perméabilité [Mann 2000]. Selon lui, les contenants les plus propres et les plus étanches aux vapeurs d'hydrocarbures sont les sacs synthétiques ; il faut toutefois être prudent lors du prélèvement de matériaux pointus qui peuvent percer le sac. Les bocaux en verre constituent une alternative pour le prélèvement de débris d'incendie, mais il faut veiller à les protéger du bris. Toujours selon Mann, les pots métalliques sont les contenants qui sont le moins imperméables et qui assurent la plus faible protection contre les contaminations croisées. Ce type de contenant permet, néanmoins, une détection de liquides inflammables si le prélèvement est analysé dans un laps de temps raisonnable.

Selon Williams et Sigman, les bocaux en verre sont les moins étanches, suivis des pots métalliques, alors que les sacs en polymère sont les plus étanches [Williams et Sigman 2007].

Il ressort de ces études qu'il y a de fortes variations entre les différents types de contenant, par contre la variation pouvant exister au sein d'un type de contenant n'a pas ou que succinctement été évaluée, par exemple entre plusieurs pots métalliques de

3. Support similaire à celui prélevé et sur lequel aucune trace de produit inflammable ne peut être présente, par exemple : support similaire éloigné de la zone d'origine ou protégé par un meuble ou du matériel.

marque et/ou de conception différentes. Une recherche interne de l'ESC⁴ a permis de montrer une grande variation des résultats entre des sacs provenant de fournisseurs différents. Ainsi, tant qu'aucune recherche complète évaluant l'intra et l'intervariabilité n'aura été menée sur les différents types de contenants, nous ne disposerons d'aucune base scientifique afin de recommander l'emploi d'un type de contenant plutôt qu'un autre.

2.3 Analyse

Les procédures d'analyse comprennent généralement trois phases, quelle que soit la technique d'analyse appliquée :

- l'extraction : le produit inflammable contenu dans le prélèvement est extrait du support sous forme de vapeurs ou sous forme liquide ;
- la séparation : les composés du produit inflammable et les autres composés coextraits sont séparés ;
- la détection : les composés sont détectés en fonction du temps de manière à fournir un signal proportionnel à leur intensité et/ou spécifique à leur composition.

2.3.1 Méthodes d'extraction

L'analyse des débris d'incendie nécessite que le produit inflammable soit extrait du support et qu'une fois isolé, l'extrait se trouve sous une forme qui peut être introduite dans l'instrument d'analyse [Chasteen 2004]. Plusieurs techniques permettent d'effectuer ce type d'échantillonnage, notamment la distillation ou l'entraînement à la vapeur, l'extraction chimique par un solvant et l'extraction de l'espace de tête.

La distillation ou l'entraînement à la vapeur

Une quantité d'eau appropriée est ajoutée dans le contenant, puis elle est portée à ébullition. Les vapeurs provenant du produit inflammable sont entraînées par la vapeur d'eau ; les vapeurs sont alors condensées dans un appareil de distillation. Les résidus de distillat du produit inflammable flottent sur une colonne d'eau ; ces distillats sont récupérés et peuvent être directement analysés par la méthode instrumentale [IAAI 1988, DeHaan 2002, Lentini 2006].

L'extraction chimique par un solvant

Le prélèvement est lavé avec un solvant qui présente une affinité chimique avec le produit inflammable recherché afin d'extraire ce dernier ; les solvants couramment employés sont le pentane, l'éther éthylique et le disulfide de carbone. Comme cette technique nécessite une grande quantité de solvant, ce dernier doit être évaporé avant l'analyse instrumentale afin de concentrer le produit inflammable [IAAI 1988, DeHaan 2002, Newman 2004b].

4. Cette recherche intitulée "Étude de la perméabilité des sacs en polymères pour prélèvements d'incendies" a été mise en oeuvre à l'ESC par le Professeur Olivier Delémont, puis reprise au sein du groupe de travail européen en matière d'investigation d'incendie et d'explosion (Fire and Explosion Investigation Working Group of ENFSI).

L'extraction de l'espace de tête (headspace)

L'extraction de l'espace de tête repose sur deux principes qui sont l'évaporation et la condensation⁵. Lorsque un support sur lequel se trouve un produit inflammable est placé dans un contenant fermé – pot métallique, bocal en verre ou sac – une portion des composés volatils du produit se vaporisent dans le volume (espace de tête) présent dans le contenant. A l'équilibre, la concentration des différents composés volatils dans l'espace de tête dépend de la pression de vapeur propre à chacun des composés et, par conséquent, de la température du contenant et du support. Ainsi, les contenants sont généralement chauffés afin d'augmenter la concentration des composés d'intérêts dans la phase vapeur. Une partie de l'espace de tête peut être prélevée au moyen d'une des méthodes suivantes [IAAI 1988, DeHaan 2002, Newman 2004b, Lentini 2006, Pert et al. 2006] :

- **l'headspace statique ou direct** : une quantité donnée de la phase vapeur est extraite de manière directe avec une seringue, cet extrait est directement injecté pour l'analyse instrumentale. La portion prélevée est représentative de la composition de la phase gazeuse ;
- **l'headspace passif** : les vapeurs sont extraites et concentrées par diffusion naturelle sur un support adsorbant placé dans le contenant. L'adsorption est généralement réalisée sur du charbon actif ; les vapeurs adsorbées sont ensuite désorbées chimiquement ou thermiquement pour l'analyse instrumentale. Le disulfide de carbone est le meilleur solvant pour la désorption chimique ; toutefois, en raison de sa toxicité, le méthanol, l'éther éthylique, le dichlorométhane et le pentane sont parfois utilisés. L'adsorption peut également être effectuée sur une fibre de silice enduite d'un polymère adsorbant, cette technique est appelée microextraction en phase solide (SPME⁶) ; la désorption est réalisée thermiquement directement sur l'appareil d'analyse instrumentale ;
- **l'headspace dynamique** : les vapeurs sont extraites et concentrées par aspiration (vide) ou entraînement (gaz vecteur inerte) sur un support adsorbant. L'adsorption est réalisée soit sur du charbon actif, soit sur du Tenax (polymère poreux produit synthétiquement à partir d'oxyde de 2,6-diphénylène) ou sur plusieurs adsorbants répartis en couches. Ensuite, les vapeurs sont désorbées chimiquement ou thermiquement pour l'analyse instrumentale. La procédure de l'headspace dynamique peut être totalement automatisée en recourant à un système de désorption thermique automatique (ATD⁷).

Des informations détaillées de chacune de ces méthodes d'extraction peuvent être trouvées dans les publications de l'ASTM⁸.

5. L'espace de tête est la phase vapeur qui se trouve en équilibre au-dessus d'un échantillon liquide ou solide. A une température donnée, la composition de l'espace de tête sera constante ; le taux d'évaporation de chaque composé s'égalise avec le taux de condensation.

6. Abréviation du terme anglais "Solid Phase MicroExtraction".

7. Abréviation du terme anglais "Automatic Thermal Desorption".

8. ASTM E1385, E1386, E1388, E1412, E1413 et E2154. ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Chaque technique d'extraction présente des avantages et des inconvénients ; le choix de la technique dépend de plusieurs facteurs tels que la sensibilité de la méthode, le temps nécessaire pour réaliser une extraction efficace, le caractère destructif de la méthode, la nature et la volatilité des composés recherchés [DeHaan 2002, Chasteen 2004, Newman 2004b]. Les avantages et les inconvénients des différentes techniques d'extraction sont exposés dans le tableau 2.2 [IAAI 1988, Caddy et al. 1991, DeHaan 2002, Chasteen 2004, Newman 2004b, Lentini 2006, Pert et al. 2006].

Technique d'extraction	Avantages	Inconvénients
<i>Distillation ou entraînement à la vapeur</i>	<ul style="list-style-type: none"> – produit un résultat (liquide) tangible. 	<ul style="list-style-type: none"> – procédure complexe, longue et coûteuse (verrerie) ; – peu sensible ; – une étape de purification peut être nécessaire avant l'analyse ; – destructif.
<i>Extraction chimique par un solvant</i>	<ul style="list-style-type: none"> – adéquat pour de petits échantillons et pour des contenants vides ; – approprié pour les produits lourds. 	<ul style="list-style-type: none"> – procédure complexe et coûteuse ; – destructif ; – toxicité et dangerosité liées au solvant utilisé pour l'extraction.
<i>Headspace statique (ou direct)</i>	<ul style="list-style-type: none"> – procédure aisée, rapide et peu coûteuse ; – plus sensible pour les composés légers ; – non destructif ; – peut être utilisé en début de séquence ("screening tool") ; – représentatif de la concentration et de la composition de la phase gazeuse. 	<ul style="list-style-type: none"> – manque de sensibilité (pour les composés lourds) en raison de l'absence d'une étape de concentration ; – faible reproductibilité ; – archivage impossible.
<i>Headspace passif – charbon actif</i>	<ul style="list-style-type: none"> – procédure aisée ; – sensibilité élevée ; – non destructif ; – archivage possible. 	<ul style="list-style-type: none"> – procédure longue et coûteuse ; – risque de représentation biaisée en raison du phénomène de remplacement (ou déplacement)⁹ ; – toxicité et dangerosité liées au solvant utilisé pour la désorption.
<i>Headspace passif – SPME</i>	<ul style="list-style-type: none"> – procédure aisée et rapide ; – sensibilité très élevée ; – adsorbant plus actif (plus grand nombre de composés) que le charbon actif ; – non destructif. 	<ul style="list-style-type: none"> – procédure coûteuse ; – risque de représentation biaisée en raison du phénomène de remplacement dû à la faible capacité d'adsorption de la fibre⁹ ; – archivage difficile.
<i>Headspace dynamique – charbon actif</i>	<ul style="list-style-type: none"> – procédure relativement rapide ; – sensibilité élevée. 	<ul style="list-style-type: none"> – procédure complexe et coûteuse ; – destructif ; – risque de représentation biaisée en raison du phénomène de percée¹⁰ ; – toxicité et dangerosité liées au solvant utilisé pour la désorption ; – archivage difficile.
<i>Headspace dynamique – Tenax</i>	<ul style="list-style-type: none"> – procédure relativement rapide ; – sensibilité élevée. 	<ul style="list-style-type: none"> – procédure complexe ; – destructif ; – risque de représentation biaisée en raison du phénomène de percée¹⁰ ; – besoin de l'instrumentation pour une désorption thermique ; – archivage impossible.

TABLE 2.2 – Avantages et inconvénients des différentes techniques d'extraction.

9. Le phénomène de remplacement ou de déplacement ("displacement" en anglais) survient lorsque les capacités de l'adsorbant sont dépassées en raison d'une concentration en vapeurs trop importante ; les composés qui sont alors adsorbés sont ceux qui possèdent l'affinité la plus élevée pour l'adsorbant. En ce qui concerne le charbon actif, les fibres SPME et le Tenax, les composés qui présentent un poids moléculaire élevé sont adsorbés préférentiellement par rapport à ceux qui ont un poids moléculaire inférieur ; les aromatiques ont également une affinité plus élevée que les composés aliphatiques pour le charbon actif et certaines fibres SPME. Le résultat de ce phénomène est une représentation disproportionnée de l'espace de tête (headspace) [Wallace 1999].

10. Le phénomène de percée ("breakthrough" en anglais) est dû au flux créé par l'aspiration sous vide ou par l'entraînement par un gaz vecteur inerte. Ce flux peut produire une perte des composés légers qui sont plus volatiles et qui sont entraînés par le flux au-delà de l'adsorbant.

Aujourd'hui, en raison de son utilisation aisée, de sa sensibilité élevée, de son caractère non destructif et de sa possibilité d'archivage, l'headspace passif avec du charbon actif est devenu la technique de choix de la plupart des laboratoires aux Etats-Unis [Newman 2004b, Lentini 2006]. En Europe, la situation est plus nuancée, de nombreux laboratoires ayant recours à l'headspace passif avec SPME ou à l'headspace dynamique avec ATD.

2.3.2 Méthode de séparation

La chromatographie en phase gazeuse (GC)

La GC est généralement utilisée par les laboratoires de science forensique qui effectuent des analyses d'échantillons d'incendie. L'omniprésence de cette technique s'explique principalement par la nature des produits inflammables qui sont recherchés lors de ces analyses. La plupart des produits accélérateurs de feu sont des dérivés du pétrole et ceux-ci peuvent être composés d'un grand nombre de constituants, ainsi il est primordial de recourir à une méthode qui permet de séparer tous les composants d'un produit afin d'en connaître sa composition exacte et de le caractériser au mieux. Comme toutes les techniques de séparation chromatographiques, la GC est constituée d'une phase stationnaire et d'une phase mobile [IAAI 1988, Dolan 2004].

Les principaux éléments composant la GC sont un injecteur, un four thermostaté, une colonne et une connexion pour le détecteur (voir la figure 2.1).

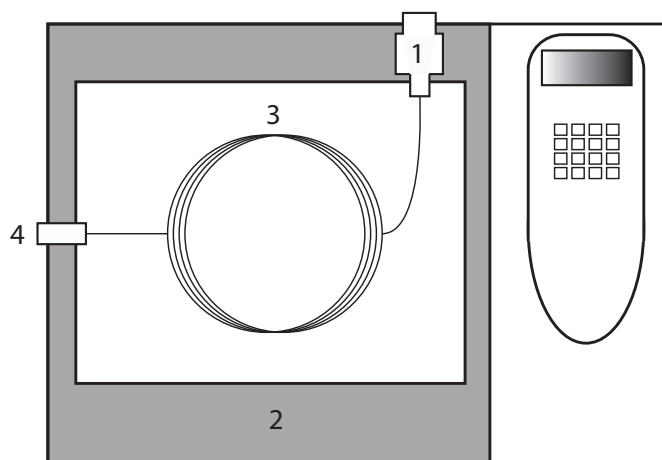


FIGURE 2.1 – Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse et de ses principaux composants : injecteur (1), four (2), colonne (3) et connexion pour le détecteur (4).

L'échantillon à analyser est introduit dans l'injecteur au moyen d'une microseringue où il est vaporisé à haute température (si l'échantillon n'est pas déjà sous forme gazeuse), puis le gaz vecteur (phase mobile), hélium, hydrogène ou azote, entraîne sous pression les constituants de l'échantillon à travers la colonne jusqu'au détecteur. La colonne est généralement une colonne capillaire dont les parois intérieures sont enduites d'une phase stationnaire ; la séparation des divers composés résulte de la différence entre leurs vitesses de progression due à leur affinité différentielle entre la phase mobile et la phase stationnaire. Les conditions de températures (programme de températures) sont modulées par l'intermédiaire du four afin de garantir une meilleure séparation des composés. Le détecteur collecte et mesure les abondances relatives de chaque composé à la sortie de la colonne. Deux types de détecteurs sont particulièrement appropriés à

l'analyse de produits inflammables : le détecteur à ionisation de flamme (FID) et le spectromètre de masse (MS) [DeHaan 2002, Skoog et al. 2003, Rouessac et Rouessac 2004, Newman 2004a].

2.3.3 Méthodes de détection

Le détecteur à ionisation de flamme (FID)

Les composés qui sortent de la colonne du GC sont pyrolysés au travers d'une flamme obtenue par combustion d'un mélange d'hydrogène et d'air. La ionisation des composés organiques produit des ions qui, au passage entre deux électrodes chargées, produisent un courant électrique. Chaque composé élué qui est ionisé entraîne un signal électrique qui est amplifié, mesuré et enregistré. Ainsi, les composés sont détectés au fur et à mesure qu'ils sortent de la colonne et ils sont caractérisés par leur temps de rétention. De plus, le courant mesuré est proportionnel au nombre d'atomes de carbone des composés qui arrivent dans la flamme, ce qui permet d'en mesurer la concentration. Ce type de détecteur est très sensible mais peu spécifique ; en effet, aucune information n'est fournie sur la nature des composés détectés, le temps de rétention n'étant pas une caractéristique spécifique d'un composé [DeHaan 2002, Skoog et al. 2003, Rouessac et Rouessac 2004, Chasteen 2004, Dolan 2004, Newman 2004a].

La spectrométrie de masse (MS)

La configuration des spectromètres de masse (MS) est très variable d'un appareil à l'autre. Cette variabilité est notamment due à des spécificités liées à la marque de l'appareil et/ou à des variantes pouvant exister pour certaines composantes d'un MS. Le système décrit ici correspond à celui utilisé dans le cadre de cette recherche. Il est constitué des éléments suivants : une source d'ions, un système de lentilles, un pré-filtre, un analyseur de masse et un détecteur (voir la figure 2.2).

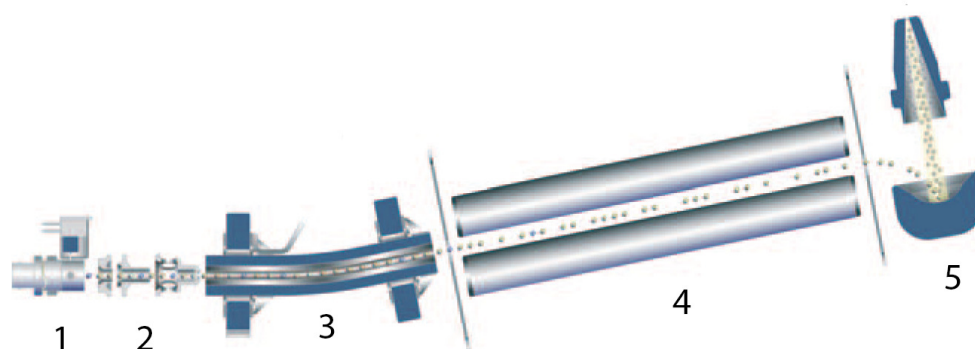


FIGURE 2.2 – Schéma des différentes parties du spectromètre de masse utilisé dans cette recherche : source d'ions (1), système de lentilles (2), pré-filtre (3), analyseur de masse (4) et détecteur (5). Source : [Thermo Electron Corporation 2006b].

Les composés à analyser arrivent sous forme gazeuse dans la source d'ions où ils sont ionisés par un bombardement d'électrons émis par un filament chauffé électriquement. L'énergie d'ionisation (énergie des électrons) appliquée est de 70 eV. Dans ces conditions, l'ionisation produit l'ion moléculaire mais induit également une fragmentation (ruptures de liaisons chimiques) intense de ce ion. Par conséquent, la détection du ion moléculaire, permettant de déterminer la masse molaire de la molécule, est souvent difficile. Par

contre, l'intense fragmentation fournit des informations sur la structure du composé, car ces ruptures de liaisons dépendent de la nature et de la structure de la molécule. Ainsi, les ions fragments produits sont caractéristiques de la molécule ionisée. Le faisceau d'ions gazeux produit dans la source d'ions est ensuite extrait de la source, focalisé et accéléré jusqu'au pré-filtre par un système de lentilles auxquelles sont appliquées des tensions.

Le pré-filtre, placé avant l'analyseur de masse, est un filtre quadripolaire (assemblage de quatre barres parallèles qui servent d'électrodes) courbe qui sert notamment à éliminer les molécules neutres (tel l'hélium) provenant de la source d'ions afin de réduire le bruit de fond (neutral noise) causé par cette dernière. L'analyseur de masse est un analyseur quadripolaire. Sous l'action d'un champ électrique, cet analyseur permet de séparer les ions fragments sur la base de leur rapport de la masse à la charge (m/z); ce rapport est obtenu en divisant la masse atomique ou moléculaire du ion (m) par le nombre de charges portées par ce ion (z). Plus concrètement, les quatre barres du quadripôle sont chargées avec une combinaison de courant alternatif (fréquence radio) et de courant continu. Les tensions appliquées donnent des trajectoires stables aux ions avec un rapport m/z spécifique et des trajectoires instables à tous les autres. Les ions possédant des trajectoires instables frappent l'une des barres, sont neutralisés, et sont éliminés. En variant les tensions appliquées au quadripôle, il est ainsi possible de transmettre au détecteur des ions possédant différents rapports m/z spécifiques.

Le détecteur, un multiplicateur d'électrons, collecte le faisceau d'ions et le convertit en un signal électrique. Les surfaces intérieures de ce détecteur sont multiplicatrices d'électrons : lorsque les ions frappent sa surface, des électrons sont émis et ceux-ci rebondissent à leur tour sur la surface en produisant de plus en plus d'électrons, ce qui contribue à l'amplification du signal.

Les spectromètres de masse nécessitent un système de vide permettant d'atteindre de faibles pressions pour les différents composants de l'appareil.

Finalement, une unité de traitement du signal numérise les signaux électriques – qui sont proportionnels aux charges des ions détectés – fournis par le détecteur et traite ces données complexes avant de les transmettre à un affichage ; l'acquisition, le traitement et le stockage des données est entièrement informatisé. Le traitement des données permet, sur la base des ions fragments détectés, de réaliser le spectre de masse¹¹ qui permet l'identification de la structure moléculaire des composés. L'affichage peut être réalisé en temps réel ou peut être reconstruit ultérieurement par l'ordinateur. Ainsi, en plus d'être sensible, le MS a l'avantage de fournir des informations structurales pour les composés détectés [Skoog et al. 2003, Rouessac et Rouessac 2004, Dolan 2004, Newman 2004a, de Hoffmann et Stroobant 2005, Thermo Electron Corporation 2006a].

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Le couplage d'une méthode séparative (GC) et d'une méthode d'identification (MS) permet d'identifier les composés de mélanges complexes. Il est en effet possible d'obtenir le chromatogramme du courant ionique¹² qui est représentatif des composés élués, un chromatogramme sélectif¹³ et le spectre de masse des différents pics observés sur le chromatogramme. Ainsi, si l'ordinateur est équipé d'une bibliothèque de spectres, il est

11. Représentation graphique des abondances des ions fragments en fonction de leur rapport m/z relatif.

12. Tracé du courant ionique total en fonction du temps de rétention ; les données fournies par ce type de chromatogramme sont comparables à celles obtenues par GC-FID.

13. Tracé d'un courant ionique particulier en fonction du temps de rétention.

possible d'identifier les composés détectés [DeHaan 2002, Skoog et al. 2003, Rouessac et Rouessac 2004, Dolan 2004, Newman 2004a].

Des informations détaillées sur ces méthodes d'analyse peuvent également être trouvées dans les publications de l'ASTM¹⁴.

2.4 Interprétation des résultats

La plupart des produits inflammables étant issus du pétrole brut, ces produits possèdent des combinaisons spécifiques de composés qui apparaissent dans des proportions relatives reproductibles et qui représentent des caractéristiques propres au type de produit. Une fois le résultat de l'analyse obtenu, la classification d'un produit inflammable contenu dans des résidus d'incendie est essentiellement réalisée sur des bases qualitatives et semi-quantitatives des caractéristiques des produits. Ce processus ne se base pas sur la présence individuelle de composés, mais sur les proportions relatives de plusieurs composés [IAAI 1988, Bertsch et al. 1988, DeHaan 2002, Dolan 2004, Newman 2004a, Lentini 2006]. La classification du produit se rapporte généralement à celle de l'ASTM présentée dans le tableau 2.1 ; le produit analysé est classé dans une des sept classes principales ou dans la classe autres-divers en fonction des caractéristiques propres à chaque classe de produits.

2.4.1 Détecteur FID

Le tracé fourni par un détecteur FID représente les différents composés contenus dans l'échantillon qui est analysé ; ces composés sont caractérisés par leur temps de rétention et leur aire, mais aucune identification de ces derniers n'est possible¹⁵. Attendu que les produits inflammables sont généralement des mélanges complexes de composés possédant des temps de rétention et des proportions relatives des hauteurs de pics spécifiques, la classification et la caractérisation du produit inconnu est effectuée en réalisant une comparaison visuelle qualitative et semi-quantitative du chromatogramme de l'échantillon analysé avec ceux de produits de comparaison (analysés selon les mêmes conditions) [IAAI 1988, Chasteen 2004]. Les critères minimums pour l'interprétation des résultats sont publiés dans la norme ASTM 1387.

Historiquement, le FID a été le détecteur de choix pour l'analyse de débris d'incendie. Toutefois, depuis de nombreuses années il a été remplacé par le MS qui fournit davantage d'informations sur les composés détectés et, de ce fait, ouvre les voies à leur identification (voir ci-dessous).

2.4.2 Détecteur MS

Dans un premier temps, la classification et la caractérisation du produit inconnu est également effectuée au moyen d'une comparaison visuelle qualitative et semi-quantitative du chromatogramme du courant ionique total¹⁶ du produit analysé avec ceux de produits de comparaison (analysés selon les mêmes conditions). Les bibliothèques de spectres de masse représentent un outil efficace pour l'identification ou l'identification possible des

14. ASTM E1387 et E1618. ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA.

15. Ce tracé est comparable au chromatogramme du courant ionique total obtenu par GC-MS, voir la figure 2.3, lettre a).

16. "total ion chromatogram" en anglais.

composés inconnus présents dans l'échantillon analysé. Ensuite, le recours aux chromatogrammes sélectifs (courant ioniques particuliers) et à l'analyse de composés cibles permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur le produit inconnu [Chasteen 2004, Dolan 2004, Newman 2004a]. A nouveau, les critères minimums pour l'interprétation des résultats sont présentés dans la norme ASTM 1618.

Chromatogrammes sélectifs

Comme nous l'avons vu au point 2.1, les produits inflammables sont constitués de composés qui appartiennent principalement aux familles suivantes : alcanes, cycloalcanes, aromatiques et aromatiques polycycliques ; ces familles de composés produisent des ions fragments qui leur sont caractéristiques. Ainsi, il est possible d'extraire des chromatogrammes de ions caractéristiques¹⁷ d'une ou plusieurs famille(s) du produit analysé afin de les comparer visuellement à ceux de produits de référence [Bertsch et al. 1988, Vella 1992, Chasteen 2004, Dolan 2004, Newman 2004a, Lentini 2006]. Une bibliothèque de spectres de masse permet d'identifier les composés (pics) qui apparaissent sur le chromatogramme sélectif.

Une illustration de l'information qu'il est possible d'obtenir en recourant aux chromatogrammes sélectifs est représentée sur la figure 2.3. Un détecteur FID fournit un seul niveau d'information à partir d'un signal bidimensionnel (temps et aire) ; ce niveau d'information est illustré par le chromatogramme du courant ionique total (tracé de l'aire en fonction du temps) sur la figure 2.3. A contrario, un détecteur MS fournit un signal tridimensionnel (temps, aire et rapport m/z des ions fragments) ce qui permet une multiplicité des combinaisons d'information. Concernant l'exemple de la figure 2.3, il est notamment possible, à partir du chromatogramme du courant ionique total (a) de l'échantillon d'essence, d'extraire des chromatogrammes de ions caractéristiques pour les aromatiques (b), le naphthalène et ses dérivés (c) et l'indane et ses dérivés (d). Ainsi, pour chacun de ces chromatogrammes sélectifs, moins complexes, il est ensuite possible d'exploiter l'information individuellement pour des ions particuliers ou globalement pour des ions caractéristiques d'une famille de composés.

Analyse de composés cibles

L'analyse de composés cibles¹⁸ est une technique d'analyse de données conçue pour faciliter l'identification de produits inflammables lorsque ces derniers sont présents en faible quantité par rapport aux composés provenant par exemple de la matrice de l'échantillon. La recherche des données correspondant aux composés cibles est basée sur leurs temps de rétention et leurs caractéristiques spectrales ; cette procédure peut être automatisée au moyen d'un ordinateur. Les composés cibles sont recherchés dans le prélèvement contenant des débris d'incendie, puis leurs rapports semi-quantitatifs sont extraits et comparés à ceux de produits inflammables de référence [Keto et Wineman 1991, Lennard et al. 1995, Keto 1995, Dolan 2004].

17. "extracted ion chromatograms / profiles" en anglais.

18. "target compound chromatograms" en anglais.

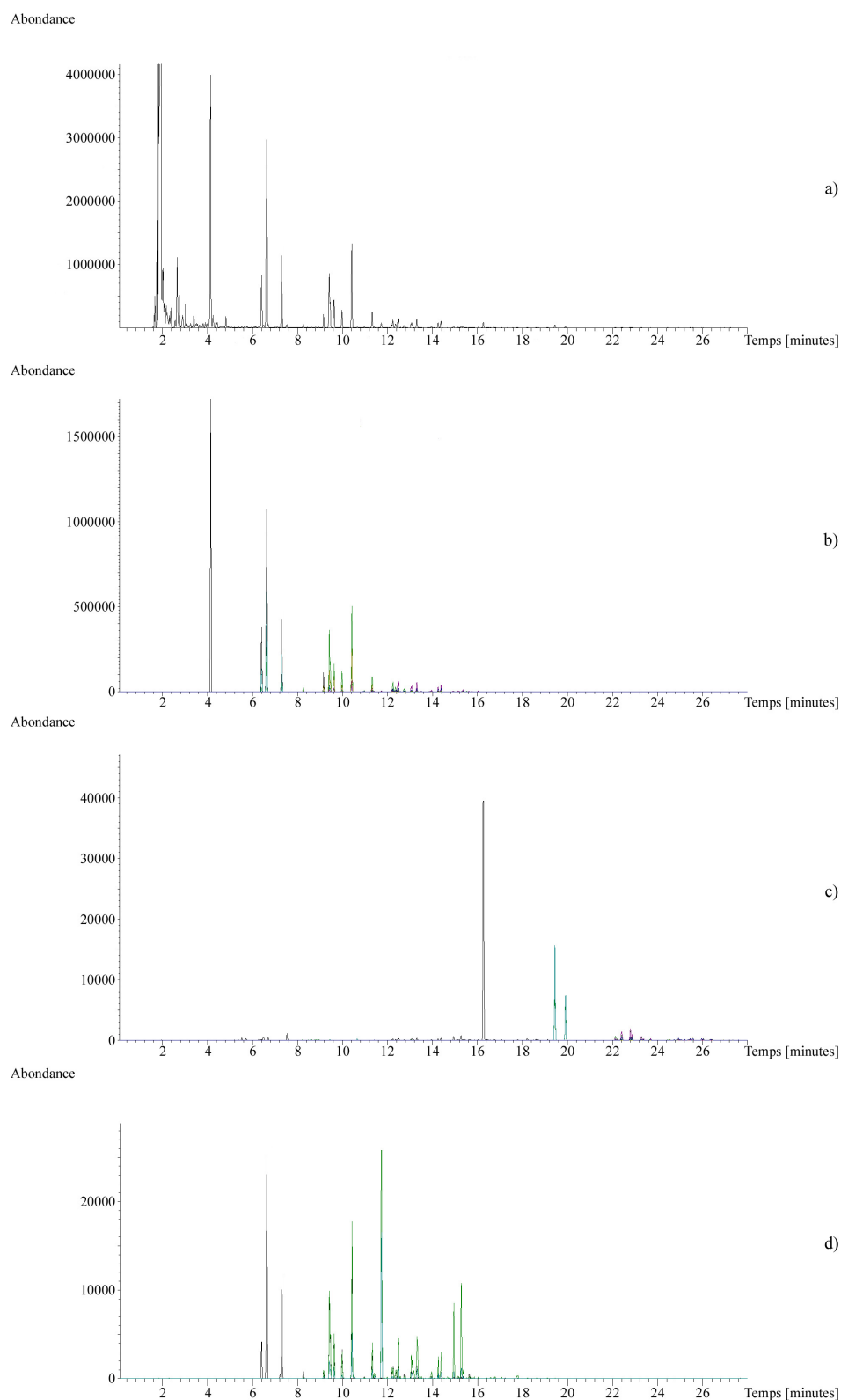


FIGURE 2.3 – Illustration de l'information obtenue en recourant aux chromatogrammes sélectifs pour un échantillon d'essence. a) chromatogramme du courant ionique total; b) chromatogramme sélectif pour les ions $m/z = 91, 105, 106, 119, 120$ et 134 (aromatiques); c) chromatogramme sélectif pour les ions $m/z = 128, 141, 142, 156, 170$ et 155 (naphtalène et dérivés); d) chromatogramme sélectif pour les ions $m/z = 117, 118$ et 132 (indane et dérivés).

2.4.3 Altérations du produit analysé

En raison des altérations que peuvent subir les produits inflammables contenus dans des débris d'incendie, les comparaisons réalisées avec des produits de référence ne fournissent que rarement des corrélations parfaites. Ces altérations peuvent être multiples : évaporation, dégradation microbienne, méthodes d'extraction, effets de matrice et interférences avec des produits issus de la matrice de l'échantillon.

Évaporation

L'exposition de produits inflammables à la chaleur, lors de l'incendie et/ou avant la réalisation du prélèvement, va tendre à la perte des composés les plus légers et par conséquent à un enrichissement des composés les plus lourds. Ainsi, le profil du produit se modifie considérablement et l'identification de ce dernier est rendue plus compliquée [DeHaan 2002, Newman 2004a].

Dégradation microbienne

Dans de rares cas, la perte de familles de composés peut être causée par des dégradations microbiennes. Ces dégradations peuvent survenir notamment lorsque des bactéries sont présentes dans la terre contenue dans des prélèvements. Ce type de dégradation peut être empêché efficacement en conservant les prélèvements au congélateur pour autant que les prélèvements aient été réalisés peu après le sinistre [Mann et Gresham 1990, Kirkbride et al. 1992, Chalmers et al. 2001].

Selon Chalmers et ses collaborateurs, la dégradation des produits issus du pétrole suit un modèle prévisible pour chaque type de produit testé et une identification reste envisageable [Chalmers et al. 2001].

Turner et Goodpaster ont évalué les effets de dégradations microbiennes sur divers types de produits inflammables (essence, produit isoparaffinique, distillats moyen et lourd du pétrole) [Turner et Goodpaster 2009]. De manière générale, leurs résultats ont montré que les alcanes normaux, principalement ceux compris entre le C_9 et le C_{16} , étaient rapidement dégradés alors que les alcanes ramifiés restaient eux inaltérés. Concernant l'essence, ils ont observé que parmi les aromatiques, les benzènes monosubstitués (toluène, éthylbenzène et propylbenzène) sont ceux qui sont le plus sensibles à la dégradation microbienne.

Méthodes d'extraction

La méthode d'extraction peut également influencer le résultat de l'analyse. Comme nous l'avons vu au point 2.3.1, certaines techniques extraient préférentiellement les composés légers ou les lourds ; ainsi il y a respectivement un enrichissement des composés légers et lourds [IAAI 1988].

Effets de matrice

Certaines matrices composant les débris d'incendie peuvent concurrencer la méthode d'extraction et ainsi biaiser le résultat de l'analyse. Cette concurrence se produit avec des prélèvements contenant des matrices présentant un fort pouvoir ab/adsorbant, notamment le bois fortement calciné (charbon). Le pouvoir ab/adsorbant de telles matrices peut compromettre l'extraction d'une partie ou de la totalité des composés volatils contenus dans le prélèvement.

Interférences avec des produits issus de la matrice de l'échantillon

La présence de certains matériaux à l'endroit du prélèvement, tels que les matières plastiques et synthétiques, les pneus ainsi que certains matériaux de construction, notamment les revêtements de sols et les mousses implique que des composés contenus dans la matrice de ces matériaux ou des produits de combustion partielle¹⁹ ainsi que de pyrolyse²⁰ de ces matériaux seront co-extraits lors de la phase d'extraction [Stauffer 2004, Stauffer et al. 2008].

Ces matériaux, pour la plupart également issus du pétrole, contiennent des composés qui sont soit identiques, soit qui appartiennent aux mêmes familles chimiques que les composés des produits inflammables. De plus, certains produits de pyrolyse ou de combustion émis par ces matériaux sont également des composés cibles de produits inflammables.

Certains bois, des encres, des revêtements de sol en bois (enduits et huiles) figurent notamment parmi les matrices qui contiennent des composés qui peuvent interférer avec les composés de certains produits inflammables [Lentini et al. 2000, Lentini 2001, Stauffer 2004, Stauffer et al. 2008]. Les produits de pyrolyse caractéristiques de certains matériaux ont été recensés dans plusieurs publications ; il s'agit principalement d'aromatiques, d'alcanes, d'alcènes, d'alcadiènes et de composés oxygénés [Tranthim-Fryer et DeHaan 1997, Stauffer 2003, Stauffer 2004, Stauffer et al. 2008]. Des composés oxygénés sont essentiellement produits lors de la combustion partielle de certains matériaux [Stauffer 2004, Stauffer et al. 2008].

Bien que les interférences dues à la matrice de l'échantillon rendent l'identification d'un produit inflammable difficile, cette dernière reste envisageable [DeHaan et Bonarius 1988, Lentini et al. 2000, Almirall et Furton 2004, Newman 2004a]. En effet, une comparaison avec un blanc de contrôle (voir le point 2.2.2) prélevé sur les lieux du sinistre ou avec des supports de référence permet d'évaluer la contribution de la dégradation de la matrice de l'échantillon dans le résultat d'analyse. De plus, les proportions relatives des hydrocarbures provenant des produits de pyrolyse sont incompatibles avec celles des hydrocarbures constituant les produits inflammables ; les produits inflammables sont ainsi différenciables des produits de pyrolyse ou de combustion partielle [Newman 2004a].

La GC-MS est spécialement appropriée pour l'analyse de prélèvements qui contiennent des produits de dégradation de la matrice de l'échantillon, car elle permet d'extraire des chromatogrammes de ions caractéristiques des produits inflammables afin d'éliminer les interférences dues à ces produits de dégradation [Gilbert 1998]. Les produits de dégradation appartiennent généralement aux familles de composés suivantes : alcènes, styrènes et terpènes. Ainsi, l'extraction de chromatogrammes de ions caractéristiques à ces familles de composés permet de vérifier la présence de produits de dégradation dans un prélèvement [Bertsch et al. 1988, Dolan 2004]. Il est également possible de recourir à l'analyse de composés cibles, afin d'éliminer ces interférences et de conserver uniquement les composés d'intérêt [Keto et Wineman 1991].

Plusieurs recherches ont été menées à l'ESC afin de pouvoir spécifier si les résultats

19. La combustion est une réaction d'oxydation dans laquelle l'oxygène de l'air réagit avec les composés organiques du matériau (carburant) ; cette réaction crée des produits de combustion tels que l'eau, le monoxyde et le dioxyde de carbone ainsi que des produits plus complexes en cas de combustion partielle ou incomplète [Drysdale 1998, DeHaan 2002].

20. La pyrolyse est la décomposition chimique d'un matériau sous l'action de la chaleur (sans combustion mais par exposition à une source de chaleur externe) en molécules volatiles plus petites ; les produits de pyrolyse sont généralement des mélanges complexes de composés volatils [Drysdale 1998, DeHaan 2002].

d'analyse de débris d'incendie sont dus à la présence de produits inflammables et/ou de produits issus de la matrice de l'échantillon. Martin et Comment ont évalué le potentiel des réseaux de neurones afin d'aider à déterminer la présence et le type d'un produit inflammable dans des résidus d'incendie, notamment lorsque le produit est altéré par des interférences causées par la matrice de l'échantillon ou par le processus d'évaporation [Martin et Comment 2003]. Les réseaux de neurones ont démontré une grande efficacité dans la reconnaissance de produits inflammables et des capacités à aider l'analyste dans l'interprétation de résultats d'analyses. Biedermann et ses collaborateurs ont utilisé des modèles probabilistes graphiques, les réseaux bayésiens, pour confronter différentes hypothèses pouvant expliquer la présence de produits inflammables dans des débris d'incendie [Biedermann et al. 2005*a*, Biedermann et al. 2005*b*].

Conséquences

Il est ainsi primordial que l'analyste ait connaissance de ces phénomènes lorsqu'il interprète les résultats d'une analyse de résidus d'incendie et qu'il soit capable de reconnaître les effets de ces différentes altérations. Afin de différencier les composés indicatifs d'un produit inflammable de ceux causés par la matrice d'un échantillon, il est impératif que l'analyste dispose de produits de référence à des stades d'évaporation différents ainsi que de standards de produits de pyrolyse créés sous l'action de la chaleur pour différents matériaux issus du pétrole qui sont d'usage quotidien [Chasteen 2004, Lentini 2006].

2.4.4 Pertinence de la détection

L'identification d'un produit inflammable dans des débris d'incendie ne permet pas directement de conclure à un incendie délibéré ; il est impératif de vérifier que le produit détecté n'avait aucune raison légitime de se trouver avant l'incendie, à l'endroit du prélèvement [DeHaan 2002]. Il est à relever que la persistance d'un liquide inflammable dans certains supports peut être longue.

Dans le même ordre d'idée, en raison de la volatilité des produits inflammables, de la nature et de la dégradation de la matrice, ainsi que des limitations dues aux techniques d'échantillonnage et de détection, l'absence de quantité détectable de produit inflammable dans un prélèvement ne signifie pas forcément qu'aucun produit inflammable n'a été déversé sur les lieux de l'incendie [Newman 2004*a*].

2.5 Méthodologie appliquée à l'Ecole des sciences criminelles (ESC)

Les contenants utilisés par l'ESC et par les polices des cantons romands et du Tessin pour les prélèvements de débris d'incendie sont des sacs, nylon ou polymérique multicouche, étanches aux vapeurs d'hydrocarbures. A l'ESC, la procédure de routine suivante est appliquée à l'analyse des débris d'incendie :

- premièrement, les vapeurs sont extraites de l'échantillon en utilisant un système d'adsorption passive (headspace passif) : un morceau de charbon actif est placé dans le sac et le tout est chauffé à 60 °C durant 16 heures, ensuite les vapeurs concentrées sur le charbon actif sont désorbées avec du disulfure de carbone ;
- l'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Cette technique permet de déterminer la composition organique du prélèvement qui est comparée à celle de produits inflammables de référence, afin de déterminer si un ou plusieurs de ces produits sont présents dans le prélèvement en question.

Une extraction par headspace direct ou une extraction chimique par solvant (pentane) sont également réalisées respectivement lorsqu'il y a suspicion de la présence de composés très volatils ou peu volatils. Les extraits obtenus par ces méthodes sont également analysés par GC-MS.

2.5.1 Proportions des produits inflammables détectés

En moyenne pour les années 2009 à 2013, l'essence est le produit inflammable le plus fréquemment détecté dans les analyses de débris d'incendie effectuées à l'ESC (voir les figures 2.4 et 2.5). Mis à part pour l'année 2013 où une proportion légèrement plus élevée (représentant un prélèvement) de distillats du pétrole a été décelée dans les prélèvements, cette tendance est vérifiée pour les quatre autres années. Après l'essence, les distillats du pétrole sont les produits qui en moyenne sont révélés le plus souvent, suivis des solvants oxygénés et des produits aromatiques. Au court de ces cinq années, le taux d'échantillons dans lesquels aucun produit inflammable n'a été détecté est relativement stable et se situe à environ 56%.

Les statistiques du "Florida Fire Marshal's Laboratory" pour les périodes portant sur les années 1993 à 2003 (29055 échantillons) et 2002 à 2003 (3734 échantillons) sont comparables aux tendances observées à l'ESC : l'essence est également le produit le plus souvent détecté soit dans respectivement 30 et 35% des échantillons, suivi des distillats du pétrole 8 et 6.5% et des mélanges d'essence et de distillat du pétrole 1.8 et 2.2% [Chasteen 2004].

Les pourcentages présentés par Casamento concernant un laboratoire canadien et deux laboratoires australiens sont également en accord avec ces observations : parmi les échantillons positifs, l'essence est le produit inflammable qui est le plus souvent détecté, soit respectivement dans 65, 51 et 69 % des échantillons. Les distillats du pétrole sont les produits inflammables qui sont ensuite le plus détectés [Casamento 2005].

L'essence est le produit inflammable qui est le plus souvent détecté dans les résidus d'incendie, car elle représente un produit facilement inflammable et qui est efficace aussi bien pour allumer un incendie que pour permettre la propagation du feu. De plus, l'essence peut être achetée et transportée en grande quantité sans attirer les soupçons du vendeur ou des autorités [DeHaan 2002].

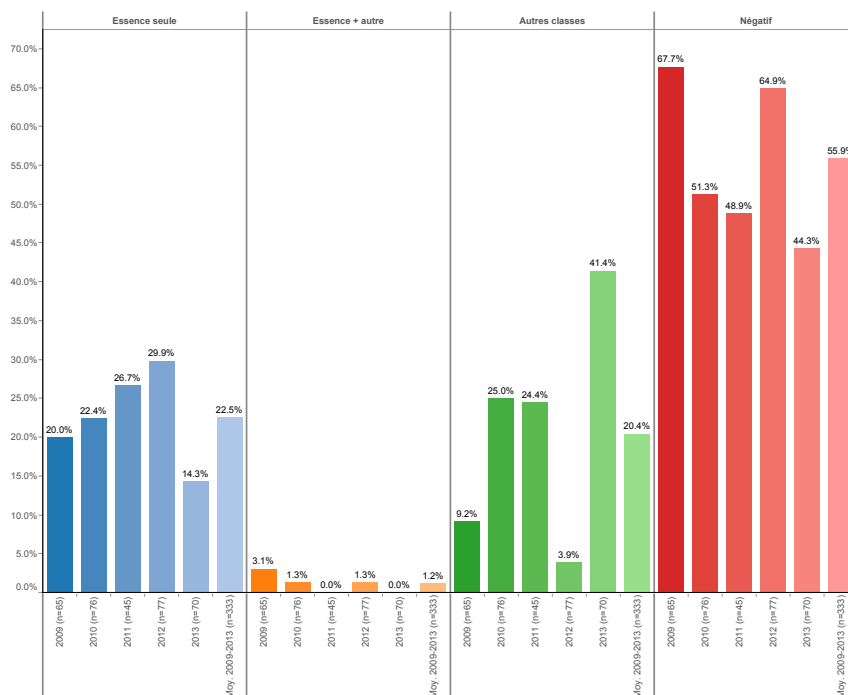


FIGURE 2.4 – Proportion des prélèvements de débris d’incendie contenant des traces d’essence pour les années 2009 à 2013.

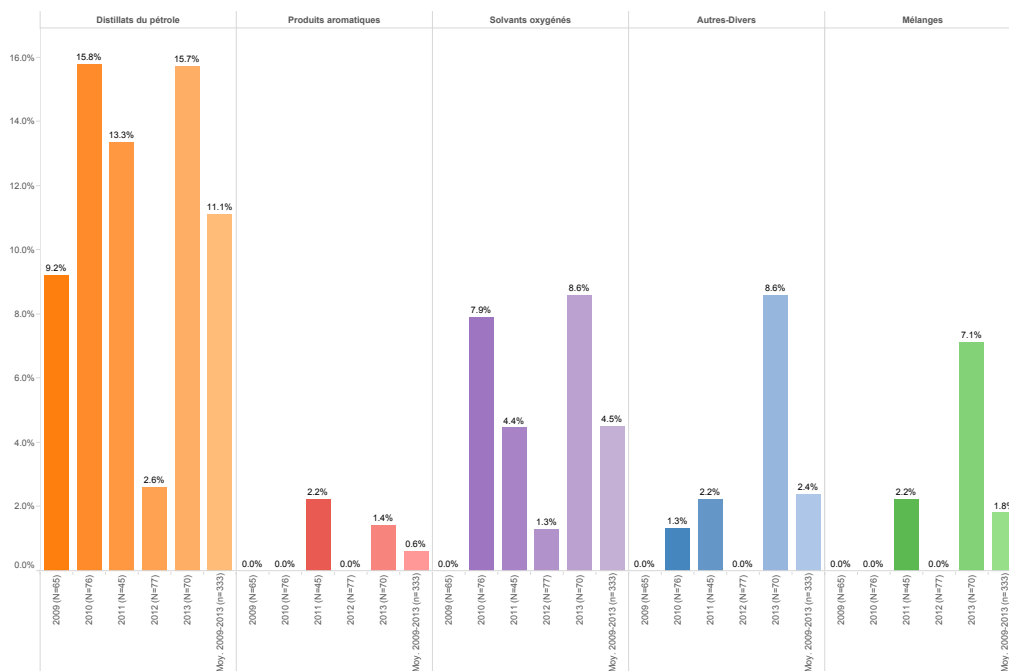


FIGURE 2.5 – Proportion des prélèvements de débris d’incendie contenant des traces des autres classes de produits inflammables pour les années 2009 à 2013.

Chapitre 3

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique (GC-IRMS)

Ces dernières années, l'analyse isotopique de composés spécifiques (CSIA ¹) contenus dans des mélanges complexes à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique (GC-IRMS) est devenue un outil analytique puissant, notamment pour inférer l'origine de composés organiques dans divers domaines. Ainsi, la CSIA a été appliquée dans de nombreux champs d'étude tels que l'archéologie, l'environnement, la géochimie organique et la science forensique [Lichtfouse 2000]. Ce chapitre décrit l'instrumentation spécialisée qui est employée pour réaliser des mesures isotopiques ainsi que son fonctionnement.

3.1 Les principes de la spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS)

Les premiers spectromètres de masse à rapport isotopique (IRMS) consacrés à la détermination précise des abondances d'isotope ont été développés dans les années 1950. Depuis, l'instrumentation de base a été continuellement améliorée, mais les conceptions actuelles doivent beaucoup aux travaux pilotes réalisés par Nier (1947) ainsi que McKinney et ses collaborateurs (1950) [Preston 1992].

Comme décrit au point 2.3.3, la spectrométrie de masse traditionnelle (MS) fournit des informations sur la structure moléculaire des composés en scannant une gamme de masses de plusieurs centaines de dalton (Da) afin de détecter des ions fragments caractéristiques. A contrario, l'IRMS analyse de manière précise la composition en isotopes stables des éléments d'une substance (mesure de l'abondance isotopique) [Meier-Augenstein 1999]. Le spectre de masse obtenu par la MS traditionnelle pour un composé donné est quasiment invariable et reproductible, alors que sa composition isotopique présente une certaine variabilité.

1. Abréviation du terme anglais "compound-specific isotope (ratio) analysis".

3.1.1 Les isotopes

Les isotopes sont des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons, mais un nombre différent de neutrons. Le nombre placé en exposant devant le symbole chimique de l'élément indique l'isotope qui est égal au nombre de nucléons, soit la somme des neutrons et des protons, et il correspond à sa masse atomique. Par exemple, le carbone a trois isotopes naturels qui sont notés ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C qui ont chacun un noyau constitué de 6 protons et de respectivement 6, 7 et 8 neutrons (voir la figure 3.1). Les isotopes ^{12}C et ^{13}C sont stables, tandis que l'isotope ^{14}C est instable, radioactif². Les propriétés physiques telles que la masse, la stabilité nucléaire et le spin sont différentes pour les isotopes d'un élément, tandis que ces isotopes ont la même implication dans les réactions chimiques. Le fonctionnement d'un IRMS est précisément basé sur la différence de masse qui existe entre les isotopes stables d'un élément ; l'IRMS sépare les molécules chargées en fonction de leur masse comme un MS traditionnel, mais il mesure les rapports entre les isotopes d'éléments d'intérêt [Meier-Augenstein 1999, Meier-Augenstein et Liu 2004].

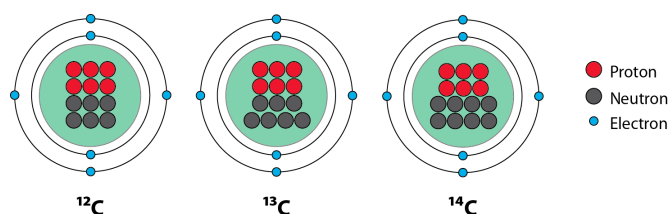


FIGURE 3.1 – Illustration des trois isotopes naturels du carbone.

Sur terre, la quantité d'atomes de chaque isotope stable est constante vu que cette dernière a été déterminée lors de la formation de la terre [Hoogewerff 2005]. Les valeurs moyennes des abondances relatives naturelles présentes sur notre planète pour les isotopes stables de l'hydrogène, du carbone, de l'azote et de l'oxygène sont présentées dans le tableau 3.1.

Bien que ces abondances isotopiques soient fixes, des variations naturelles apparaissent dans la composition isotopique d'éléments légers. Considérons par exemple le carbone : ses deux isotopes stables ^{12}C et ^{13}C sont présents dans les molécules organiques, mais leur proportion relative ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) est variable. Cette dernière dépend du processus appelé fractionnement isotopique [Goldstein et Shaw 2003, Hoogewerff 2005, Benson et al. 2006].

2. Les isotopes stables restent inchangés dans la plupart des circonstances tandis que les isotopes radioactifs subissent une désintégration spontanée, également connue sous le nom d'affaiblissement radioactif [Sueker 2001].

Elément	Isotope	Masse atomique	Abondance [%]
Hydrogène	1H	1	99.9885
	2H	2	0.0115
Carbone	^{12}C	12	98.93
	^{13}C	13	1.07
Azote	^{14}N	14	99.632
	^{15}N	15	0.368
Oxygène	^{16}O	16	99.757
	^{17}O	17	0.038
	^{18}O	18	0.205

TABLE 3.1 – Abondances relatives naturelles des isotopes stables de l'hydrogène, du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Source : [Rosman et Taylor 1998].

3.1.2 Le fractionnement isotopique

Le fractionnement isotopique se rapporte à tout processus pouvant modifier les abondances relatives des isotopes stables d'un élément. Les rapports isotopiques des composés peuvent être modifiés par un phénomène de discrimination de la masse dû aux processus biologiques, biochimiques, chimiques et physiques. Ainsi, vu que le fractionnement isotopique donne à différentes biomasses des compositions isotopiques uniques, le rapport isotopique d'un élément dépend de son origine et de son histoire; quelques variations naturelles de la composition isotopique en hydrogène (δ^2H)³ et en carbone ($\delta^{13}C$) de différentes matières organiques sont présentées dans les figures 3.2 et 3.3 [Coplen et al. 2002, Goldstein et Shaw 2003, Meier-Augenstein et Liu 2004, Hoogewerff 2005].

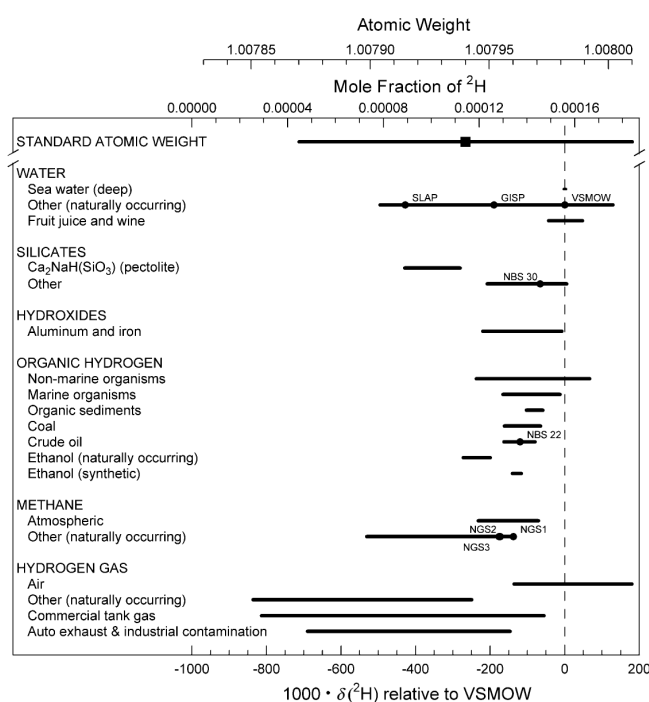


FIGURE 3.2 – Quelques variations naturelles de la composition isotopique en hydrogène (δ^2H) rencontrées dans la nature. Source : [Coplen et al. 2002].

En principe, deux types d'effets peuvent causer un fractionnement isotopique : l'effet cinétique et l'effet thermodynamique.

Le fractionnement isotopique causé par un effet cinétique

Ce type de fractionnement isotopique est provoqué par les différences d'énergie vibrationnelle existant entre des liaisons comprenant des isotopes lourds par rapport aux liaisons comprenant des isotopes légers. En effet, les liaisons formées d'isotopes lourds possèdent une énergie potentielle plus élevée que celles constituées d'isotopes plus légers et par conséquent, les isotopes lourds possèdent des liaisons plus fortes et des vitesses de réaction en général plus lentes. Ainsi, cette différence de force entre les liaisons peut mener à différentes vitesses de réaction pour des réactions irréversibles, telles que la formation ou la rupture de liaisons, impliquant des composés similaires mais présentant des arrangements isotopiques différents. Les isotopes légers étant plus réactifs, les produits

3. δ^2H est parfois également noté δD .

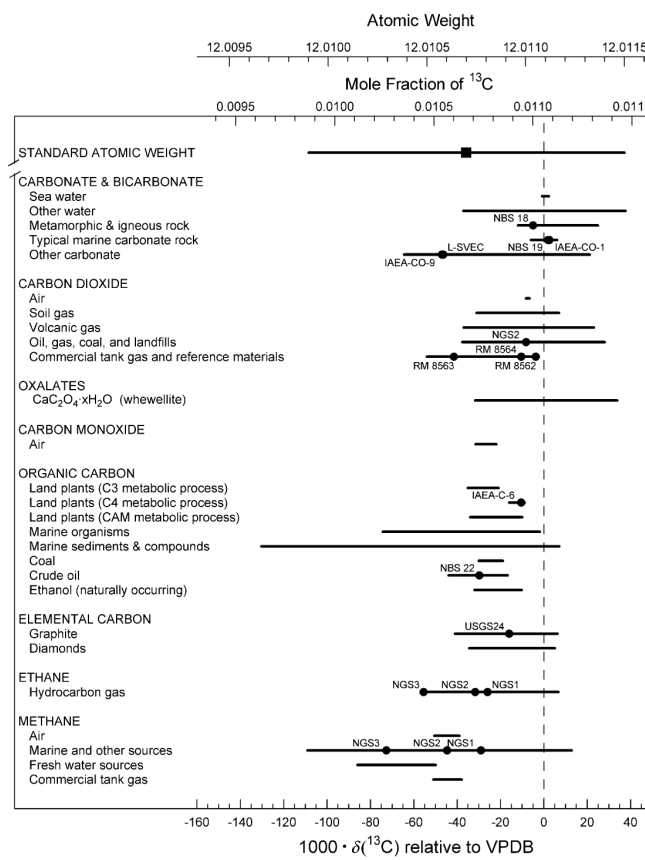


FIGURE 3.3 – Quelques variations naturelles de la composition isotopique en carbone ($\delta^{13}C$) rencontrées dans la nature. Source : [Coplen et al. 2002].

résultant d'une réaction chimique ou d'un processus physique contiennent moins d'isotopes lourds que le matériel de départ [Rieley 1994, Coplen et al. 2002, Meier-Augenstein 2002, Goldstein et Shaw 2003, Meier-Augenstein et Liu 2004].

Le fractionnement isotopique causé par un effet thermodynamique

Ce second type de fractionnement isotopique est occasionné par les différences de propriétés physico-chimiques existant entre des composés isotopiquement différents. Ces propriétés sont notamment l'absorption infrarouge, le volume molaire, la pression de vapeur, les points d'ébullition et de fusion. Ces propriétés sont évidemment liées à l'énergie vibrationnelle discutée ci-dessus ; néanmoins l'effet thermodynamique peut créer un fractionnement isotopique lors de processus d'équilibre chimique ou physique dans lesquels aucune formation ou rupture de liaisons n'a lieu, par exemple lors d'une distillation ou du processus d'évaporation [Coplen et al. 2002, Meier-Augenstein 2002, Schmidt 2003, Meier-Augenstein et Liu 2004].

3.1.3 Notation des rapports isotopiques

Le rapport d'isotopes stables est le rapport entre les abondances respectives des deux isotopes d'un atome :

nR : abondance de l'isotope minoritaire / abondance de l'isotope majoritaire

Par convention, n se rapporte toujours à l'isotope le plus lourd. Par exemple pour le carbone :

$${}^{13}R = {}^{13}C / {}^{12}C$$

Dans la pratique, ce n'est pas le rapport isotopique absolu qui est mesuré, mais le rapport isotopique relativement à celui d'un standard de référence ; il est noté δ^nX et est calculé d'après la formule suivante :

$$\delta^nX = \left(\frac{{}^nR_{\text{échantillon}} - {}^nR_{\text{standard}}}{{}^nR_{\text{standard}}} \right) \times 1000 = \left(\frac{{}^nR_{\text{échantillon}}}{{}^nR_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

Par exemple pour le carbone :

$$\delta^{13}C = \left(\frac{{}^{13}R_{\text{échantillon}}}{{}^{13}R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

Puisque les variations naturelles des abondances isotopiques sont petites, les rapports δ^nX relatifs sont exprimés en pour-mille [‰].

Une valeur négative indique que l'échantillon analysé est isotopiquement léger ou diminué en isotope lourd par rapport au standard, alors qu'une valeur positive indique que l'échantillon est isotopiquement lourd ou enrichi en isotope lourd relativement au standard.

Standard de référence	Valeur(s) isotopique(s) absolue(s) du standard [‰]
PDB, carbonate de calcium (bélemnite du Crétacé) provenant de la formation de Pee Dee (USA)	$\delta^{13}C = 0.0112372$ $\delta^{18}O = 0.0020671$
V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), eaux océaniques	$\delta^2H = 0.00015575$ $\delta^{18}O = 0.0020052$
AIR, azote atmosphérique	$\delta^{15}N = 0.0036765$
CDT (Canyon Diablo Troilite), météorite	$\delta^{34}S = 0.0450045$

TABLE 3.2 – Standards de référence universellement adoptés. Source : [Brand 1996, Werner et Brand 2001].

3.1.4 Les standards de référence

Des standards de référence internationaux (primaires) ont été soigneusement choisis parmi des réservoirs terrestres stables pour des éléments spécifiques. Les standards de référence qui sont universellement adoptés sont exposés dans le tableau 3.2.

Par convention, une valeur de 0.0‰ a été assignée à chacun de ces standards de référence [Brand 1996].

Les standards internationaux initiaux étant limités par la présence des matériaux dans l'environnement, certains d'entre-eux ne sont plus disponibles (tel que le PDB). De nouveaux standards les ont dès lors remplacés ; les valeurs de ces standards secondaires ont été fixées sur la base des standards initiaux. Ces standards secondaires n'étant également pas inépuisables, de nos jours, les mesures des rapports isotopiques ne sont pas directement effectuées en comparaison avec l'un de ces standards (internationaux) de référence, mais elles sont couramment réalisées avec un standard de travail propre au laboratoire ou avec un matériel de référence certifié. Dans le cas d'un standard de travail propre au laboratoire, ce dernier est en fait calibré par rapport à un standard international [Werner et Brand 2001, Benson et al. 2006, Gentile et al. 2011]. Ainsi, l'utilisation des standards et leur sélection sont des paramètres cruciaux lors d'analyses par IRMS [Gentile et al. 2011].

Sélection des standards

La sélection des standards est directement liée à la stratégie d'utilisation des standards mise en place [Gentile et al. 2011]. Les critères qui doivent être pris en compte lors de cette sélection sont notamment [Werner et Brand 2001, Gentile et al. 2011] :

- le standard devrait être facile à manipuler lors des étapes préparatoires et remplaçable s'il est épuisé ;
- de préférence, le standard doit être un composé chimique présentant une pureté élevée, non hygroscopique et stable sur une longue période de temps ;
- il devrait avoir une pression de vapeur basse à température ambiante et pression atmosphérique et une bonne solubilité dans les solvants de pureté élevée ;
- la valeur isotopique du standard devrait être dans la gamme de variation attendue pour les échantillons ;
- le standard de référence devrait avoir une composition chimique identique ou similaire à celle de l'échantillon.

3.1.5 Instrumentation

Un IRMS est généralement composé de trois parties principales : une source d'ions, un analyseur de masse et des collecteurs d'ions (voir la figure 3.4).

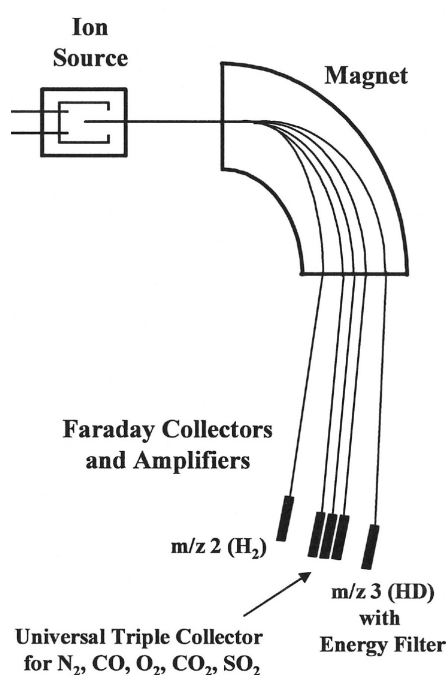


FIGURE 3.4 – Schéma des différentes parties d'un IRMS. Source : [Thermo Fisher Scientific 2008].

Les mesures isotopiques sont effectuées à partir de gaz simples qui sont isotopiquement représentatifs de l'échantillon original, ainsi pour les mesures de [Meier-Augenstein 1999] :

- δ^2H , les composés de l'échantillon sont convertis en H_2 ;
- $\delta^{13}C$, les composés de l'échantillon sont convertis en CO_2 ;
- $\delta^{15}N$, les composés de l'échantillon sont convertis en N_2 ;
- $\delta^{18}O$, les composés de l'échantillon sont convertis en CO ;
- etc.

Un éventail de dispositifs analytiques et d'interfaces sont disponibles afin de séparer les différents composants d'un échantillon et/ou de convertir l'échantillon en gaz simple avant son introduction dans l'IRMS. Ainsi, des interfaces permettent notamment de coupler un analyseur élémentaire (EA), un chromatographe en phase liquide (LC) ou un chromatographe en phase gazeuse (GC) à un IRMS. La LC et la GC étant des techniques de séparation, leur couplage avec un IRMS permet de réaliser une analyse isotopique de chacun des composés d'un échantillon ; ce type d'analyse est abrégé CSIA (abréviation du terme anglais "compound-specific isotope (ratio) analysis"). A contrario, le couplage d'un EA et d'un IRMS ne comprend pas d'étape de séparation des composés de l'échantillon analysé. Par conséquent, il est "uniquement" possible d'effectuer une analyse de la composition isotopique globale de l'échantillon ; ce type d'analyse est abrégé BSIA (abréviation du terme anglais "bulk stable isotope analysis"). Pour l'analyse isotopique des composés organiques volatils (comme l'essence) la meilleure solution consiste à coupler une technique de séparation, la GC, avec un IRMS par l'intermédiaire d'une interface de combustion (C)⁴ [Meier-Augenstein 1999, Meier-Augenstein et Liu 2004].

Une fois l'échantillon converti en gaz simple, celui-ci est entraîné par un gaz vecteur, généralement de l'hélium, dans la chambre d'ionisation de l'IRMS, où il entre en collision avec un faisceau focalisé d'électrons qui est produit par un filament ; l'échantillon gazeux est ionisé. En conséquence, les molécules perdent leurs électrons et des ions positifs sont produits. Ces ions sont accélérés hors de la chambre à travers un tube de vol placé entre les pôles d'un électroaimant (analyseur), où ils sont déviés selon leur rapport de la masse à la charge (m/z). A la fin de la trajectoire, les faisceaux d'ions correspondants aux isotopologues⁵ les plus abondants sont collectés simultanément par une rangée de collecteurs de Faraday. Ainsi, une détection individuelle de chaque masse d'intérêt est réalisée. Chaque ion qui entre dans un collecteur est équivalent à une charge ; les courants d'ions sont contrôlés, amplifiés, digitalisés et transférés à un ordinateur équipé

4. Ce couplage est parfois abrégé GC-C-IRMS, néanmoins à des fins de simplification, il sera abrégé GC-IRMS dans la suite du travail.

5. Par exemple pour la mesure du $\delta^{13}C$ basée sur le CO_2 : la molécule de CO_2 contenant un atome de carbone et deux atomes d'oxygène, les diverses compositions isotopiques possibles, appelées isotopologues, et les rapports de la masse à la charge correspondants sont :

- m/z 44 : $^{12}C^{16}O^{16}O$;
- m/z 45 : $^{13}C^{16}O^{16}O$, $^{12}C^{17}O^{16}O$, $^{12}C^{16}O^{17}O$;
- m/z 46 : $^{12}C^{16}O^{18}O$, $^{12}C^{18}O^{16}O$, $^{13}C^{16}O^{17}O$, $^{13}C^{17}O^{16}O$, $^{12}C^{17}O^{17}O$;
- m/z 47 : $^{12}C^{17}O^{18}O$, $^{12}C^{18}O^{17}O$, $^{13}C^{17}O^{17}O$, $^{13}C^{16}O^{18}O$, $^{13}C^{18}O^{16}O$;
- m/z 48 : $^{12}C^{18}O^{18}O$, $^{13}C^{17}O^{18}O$, $^{13}C^{18}O^{17}O$;
- m/z 49 : $^{13}C^{18}O^{18}O$.

Seuls les faisceaux d'ions correspondants aux isotopologues de masses 44, 45 et 46 sont capturés, car les autres combinaisons peuvent être ignorées en raison de leur très faibles abondances (voir le tableau 3.1) [Werner et Brand 2001].

d'un logiciel de traitement spécialisé qui calcule de façon spécifique⁶ les rapports isotopiques sur la base de l'aire des pics correspondant à chaque ion d'intérêt [Brenna et al. 1997, Meier-Augenstein 1999, Rouessac et Rouessac 2004, Benson et al. 2006]. Le tableau 3.3 représente les gaz simples et les masses des isotopologues mesurées pour la détermination des rapports isotopiques courants.

Elément	Rapport isotopique	Gaz	Masses des isotopologues mesurées (m/z)
Hydrogène	δ^{2H}	H_2	2 et 3
Carbone	δ^{13C}	CO_2	44, 45 et 46
Azote	δ^{15N}	N_2	28, 29 et 30
Oxygène	δ^{18O}	CO	28, 29 et 30

TABLE 3.3 – Gaz simples et masses des isotopologues mesurées pour la détermination des rapports isotopiques courants.

6. Par exemple, afin de déterminer δ^{13C} , les courants d'ions mesurés pour les masses 44, 45 et 46 sont notamment corrigés afin de compenser les décalages électroniques et les contributions des courants d'ions provenant du bruit de fond et la contribution de l' ^{17}O , intégrés par rapport à la largeur de chaque pic, et comparés avec les valeurs du standard de référence [Hayes et al. 1990, Ricci et al. 1994, Werner et Brand 2001].

3.2 Les principes de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique (GC-IRMS)

Les premières publications rapportant le couplage de la chromatographie en phase gazeuse (GC) à la spectrométrie de masse à rapport isotopique (IRMS) par l'intermédiaire d'une interface de combustion (C) remontent à 1976 (Sano et ses collaborateurs) et à 1978 (Matthews et Hayes) [Matthews et Hayes 1978]. Plusieurs travaux utilisant le couplage d'un GC et d'une interface de combustion à un IRMS, similaire aux instrumentations utilisées aujourd'hui, ont été réalisés dans les années 80 (notamment Gilmour et ses collaborateurs [Gilmour et al. 1984]); grâce à ces travaux, cette technique est disponible commercialement depuis 1988 [Brand 1996, Meier-Augenstein 1999].

3.2.1 Instrumentation

L'échantillon à analyser est dissout dans un solvant organique et injecté dans le GC⁷ où les composés organiques sont séparés dans la colonne capillaire après vaporisation. En conséquence, une analyse isotopique peut être exécutée sur chaque composé (analyse isotopique de composés spécifiques) d'un mélange complexe (voir la figure 3.5) [Brenna et al. 1997].

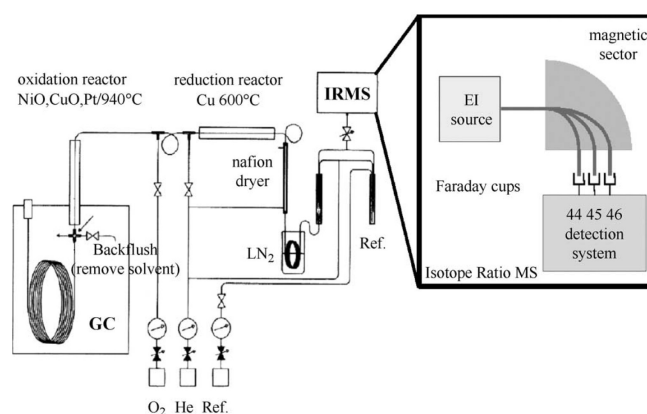


FIGURE 3.5 – Schéma d'un GC-IRMS. Source : [Meier-Augenstein 2002].

A la sortie du GC, un diviseur permet de transmettre une partie des éluants (généralement 5%) soit vers un détecteur FID, soit vers un MS (GC-MS/IRMS). Ainsi, il est possible d'obtenir simultanément des spectres de masse afin d'identifier et de quantifier les composés élués [Goldstein et Shaw 2003]. Les composés organiques de l'autre portion (95%) sont quant à eux convertis en gaz simples lorsqu'ils traversent l'interface de combustion qui peut être composée d'un :

- réacteur de combustion pour les mesures des rapports isotopiques du carbone et de l'azote (voir la figure 3.6) ;
- réacteur à hautes températures pour les mesures des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène (voir la figure 3.7).

7. Il s'agit d'un système capillaire standard comme celui discuté au point 2.3.2.

Le réacteur de combustion

Ce type de réacteur est un tube capillaire en quartz ou en céramique, rempli de CuO/Pt ou de $CuO/NiO/Pt$ ⁸, qui est maintenu à une température pouvant aller jusqu'à environ 1000 °C. Les composés qui éluent de la colonne du GC sont oxydés dans ce réacteur en CO_2 , NO_x et H_2O . Les oxydes d'azote (NO_x) sont ensuite convertis en N_2 dans un réacteur de réduction contenant des fils de Cu et fonctionnant à environ 650 °C ; sa construction est similaire à celle du réacteur de combustion. Quant à la vapeur d'eau produite lors de la réaction d'oxydation, elle doit être extraite avant l'introduction des gaz de combustion dans la source d'ions afin d'éviter des interférences (protonation du CO_2 en HCO_2^+) lors de l'analyse. Pour ce faire, un tube capillaire Nafion™, polymère fluoré qui fait office de membrane semi-perméable, est placé après le réacteur de réduction. Pour la mesure des rapports isotopiques de l'azote, un piège cryogène (refroidissement à azote liquide) doit être ajouté directement après l'extracteur d'eau ; ce dispositif permet de piéger le CO_2 et d'éviter des interférences (formation de CO^+ à partir de CO_2^+ par décomposition dans la source d'ions) lors de l'analyse [Brand 1996, Brenna et al. 1997, Meier-Augenstein 1999, Finnigan™ 2004]. La figure 3.6 illustre un GC-IRMS comprenant une interface de combustion constituée d'un réacteur de combustion.

Le réacteur à hautes températures

Pour les mesures des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène, les composés organiques sont convertis en H_2 et CO au travers d'un réacteur à hautes températures qui est un tube en céramique vide ; aucun traitement ultérieur n'est nécessaire. Ce réacteur peut être monté parallèlement au réacteur de combustion [Finnigan™ 2004]. La figure 3.7 illustre un GC-IRMS comprenant une interface de combustion constituée d'un réacteur à hautes températures.

Finalement, les gaz simples représentatifs de l'échantillon produits au travers de l'interface de combustion sont introduits dans l'IRMS où ils sont analysés afin de mesurer les rapports isotopiques.

3.2.2 Stratégie d'utilisation des standards

Lors de l'utilisation d'un GC-IRMS, il est notamment possible d'injecter des impulsions d'un gaz de référence en parallèle aux effluents sortant du GC (voir la figure 3.5) [Werner et Brand 2001]. Néanmoins, cette manière de procéder est une violation du principe de traitement identique ("identical treatment") entre l'échantillon et le matériel de référence énoncé par Werner et Brand [Werner et Brand 2001]. En effet, en procédant ainsi, le gaz de référence est introduit directement dans l'IRMS alors que l'échantillon passe au travers du GC et de l'interface de combustion avant de parvenir à l'IRMS. Le gaz ne subit pas les mêmes processus que l'échantillon, notamment vaporisation dans l'injecteur du GC, séparation dans le GC et combustion dans l'interface. A chacune de ces étapes, un fractionnement isotopique de l'échantillon peut se produire et la valeur isotopique mesurée par rapport au gaz de référence n'en tient pas compte et les résultats obtenus ne sont pas exacts [Sessions 2006, Serra et al. 2007, Paul et al. 2007]. Ainsi, il est important d'avoir un ou plusieurs standards de référence qui suivent la même procédure d'analyse que l'échantillon [Werner et Brand 2001, Sessions 2006]. Ce standard, calibré

8. Le CuO et le NiO fournissent l'oxygène nécessaire pour la combustion des composés organiques, alors que le Pt sert de catalyseur.

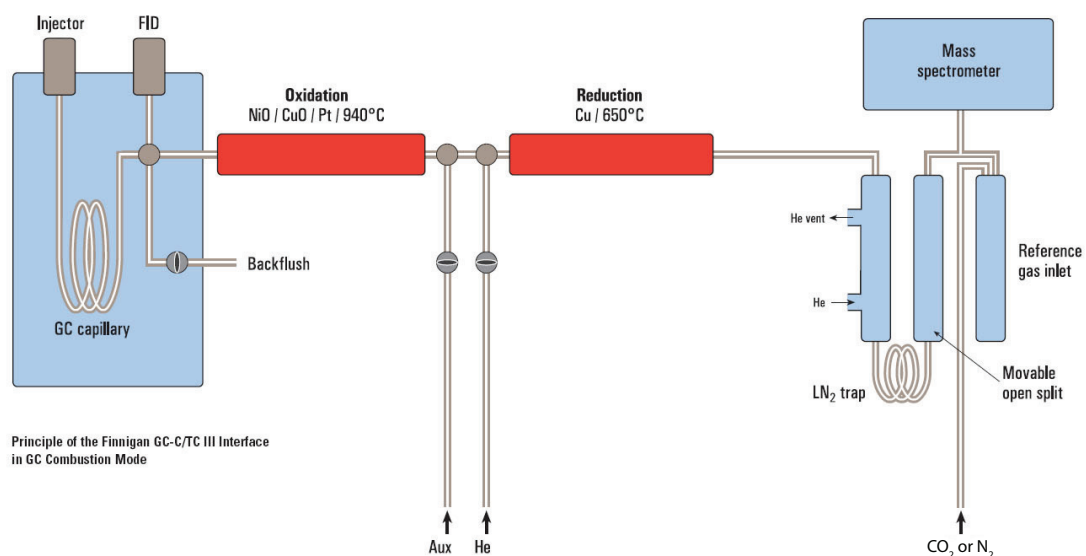


FIGURE 3.6 – Schéma d'un GC-IRMS pour les mesures des rapports isotopiques du carbone et de l'azote. Source : [Finnigan™ 2004].

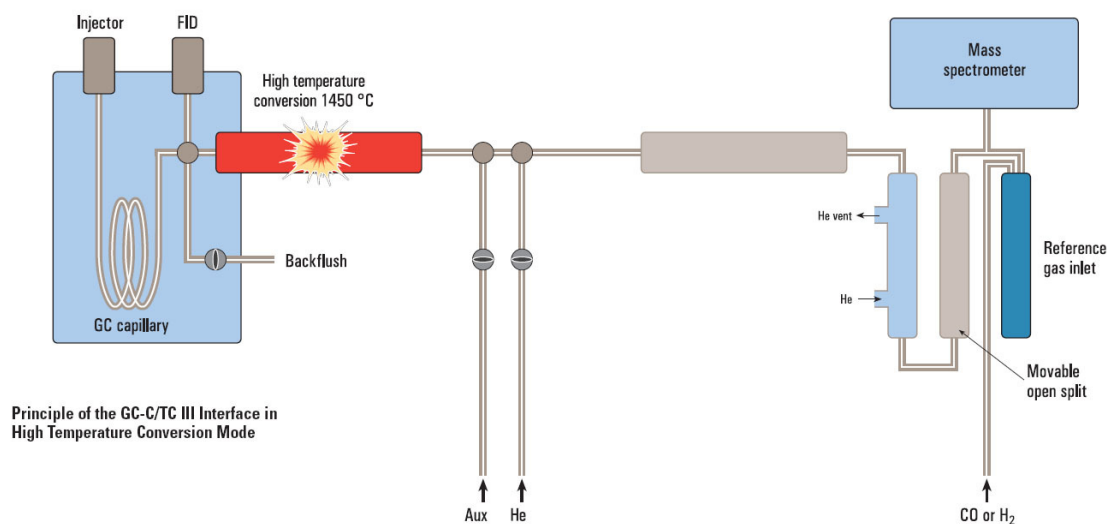


FIGURE 3.7 – Schéma d'un GC-IRMS pour les mesures des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène. Source : [Finnigan™ 2004].

par rapport aux standards de référence internationaux, est idéalement co-injecté avec l'échantillon. Pour les échantillons qui présentent des chromatogrammes complexes, il n'est pas toujours possible de co-injecter le standard et celui-ci est introduit en parallèle; la fréquence des injections en parallèle dépend de la qualité (précision) qui est recherchée [Werner et Brand 2001, Sessions 2006]. Par la suite, les valeurs isotopiques brutes mesurées pour l'échantillon doivent être corrigées (normalisation) à partir des valeurs obtenues pour le standard; Paul et ses collaborateurs présentent et discutent les différents processus de normalisation [Paul et al. 2007].

Selon les directives de Coplen et de ses collaborateurs, les valeurs $\delta^{13}C$ doivent être exprimées en ‰ relativement au VPDB [Coplen 1996, Coplen et al. 2006].

3.3 Les applications de l'IRMS

Les premières et les plus vastes applications de la GC-IRMS ont été effectuées dans le domaine de la géochimie organique et des disciplines y relatives, telles que l'hydrologie, la glaciologie, la chimie cosmique et la chimie atmosphérique dans lesquelles les variations naturelles des isotopes sont utilisées comme traceurs de processus naturels (origines sédimentaires d'hydrocarbures, processus de reconstruction biogéochimique antique, etc.). De nombreuses recherches environnementales ont également été menées initialement (identification de la source de déversements d'huile ou de pollutions, détermination de la source de contaminants organiques, etc.) [Brand 1996, Smallwood et al. 2002].

Les différentes applications en rapport direct avec la présente recherche sont exposées en détail au chapitre 5.

Concernant d'autres applications en science forensique ainsi que dans d'autres domaines, plusieurs revues ont été réalisées, notamment : les revues de Meier-Augenstein, de Carter, de Benson et de Nic Daeid et de leurs collaborateurs décrivent les applications en science forensique [Meier-Augenstein et Liu 2004, Carter et al. 2005, Benson et al. 2006, Nic Daeid et al. 2010], celle de Lichtfouse fournit une vue d'ensemble des applications possibles [Lichtfouse 2000], celle de Schmidt et de ses collaborateurs expose des applications dans le domaine des sciences naturelles [Schmidt et al. 2004] et celle de Hayes et de ses collègues traite des domaines de la biochimie et de la géochimie [Hayes et al. 1990].

Un état de l'art des applications en science forensique a également été présenté dans le mémoire intermédiaire de thèse lié à la présente recherche [Besson 2007].

Récemment, dans sa thèse de doctorat, Gentile a dressé une revue de la littérature plus approfondie et critique des applications dans différents domaines de la science forensique [Gentile 2014]; cette revue critique a également fait l'objet d'une publication dans une revue scientifique [Gentile et al. 2015]. De ce fait, il n'est pas judicieux de refaire cette démarche ici.

Chapitre 4

Le raffinage du pétrole et la distribution de l'essence en Suisse

Il est essentiel de connaître les processus de formation du pétrole et de raffinage, ainsi que la distribution et le marché de l'essence afin de traiter de l'inférence de source d'essence. Ce chapitre fournit quelques notions sur ces différents points.

4.1 La formation du pétrole

La formation du pétrole remonte à plusieurs millions d'années ; lorsque les générations de plancton, des organismes unicellulaires du règne végétal et animal vivant à la surface des étendues d'eau, mouraient, ces derniers se déposaient sur les fonds marins. L'accumulation de plancton mélangé avec la boue et le limon a abouti à la formation de sédiments riches en matières organiques. La présence d'eau salée et pauvre en oxygène a permis la formation d'hydrogène sulfuré, ainsi que la putréfaction du plancton. Les hydrocarbures se sont produits sous l'action de catalyseurs et de bactéries anaérobies en présence d'une forte pression et d'une température élevée. Une température élevée a pu être atteinte, car les sédiments étaient recouverts de matériaux inorganiques – argile, sable, gravier – ou d'autres couches de sédiments qui jouaient le rôle d'isolant. Moins d'un pour cent des matières organiques se sont transformées en hydrocarbures, le reste s'est dissipé sous forme de CO_2 , d' H_2O et de N_2 suite à la rupture des liaisons entre les atomes carbone-oxygène, carbone-azote et carbone-soufre sous l'action de l'élévation de la température [Union Pétrolière 2001].

Le pétrole brut extrait des gisements est un mélange complexe d'hydrocarbures liquides et d'impuretés tels que des composés soufrés, oxygénés et azotés ainsi que d'eau et de métaux lourds. Ainsi, le pétrole brut représente un mélange d'hydrocarbures aux proportions variables en fonction de la situation géographique du gisement. Sa composition élémentaire se situe dans les limites suivantes : carbone (83-87% en poids), hydrogène (11-15% en poids), soufre (0-5% en poids), oxygène (0-1% en poids) et azote (0-1% en poids).

Les gaz et l'eau de mer contenus dans le pétrole brut sont extraits avant son transport dans les raffineries. Ce transport s'effectue quasi uniquement par voie maritime et par oléoducs [Lefebvre 1978, Guibet 1997, Union Pétrolière 2001].

4.2 Le raffinage

A la raffinerie, deux phases distinctes sont réalisées : le traitement du pétrole brut et le raffinage.

4.2.1 Le traitement du pétrole brut

Lors de cette phase, le pétrole brut est décomposé en plusieurs fractions selon leurs points d'ébullition ; ces fractions sont appelées "coupes pétrolières". Cette étape est réalisée par distillation (voir la figure 4.1).

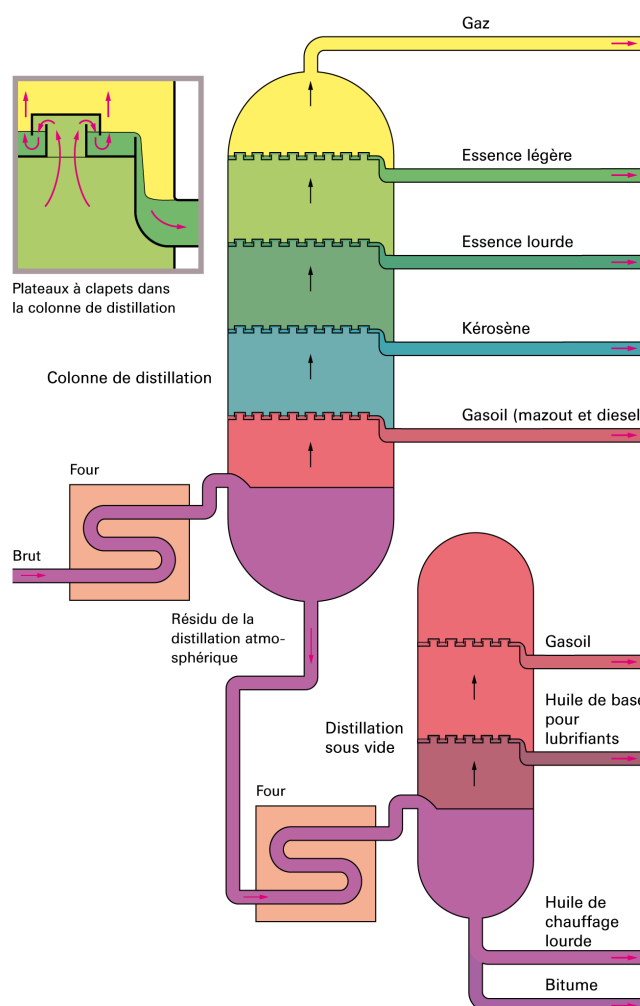


FIGURE 4.1 – Distillation du pétrole brut. Source : [Union Pétrolière 2001].

Avant d'arriver dans la partie inférieure de la colonne de distillation, le pétrole brut traverse un four dans lequel il est chauffé à environ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les fractions dont le point d'ébullition est inférieur à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ s'évaporent dans la colonne équipée de plateaux à clapets – il s'agit de la **distillation atmosphérique**. Ces fractions se condensent et se reliquéfient à différents niveaux de plateaux, en fonction de leurs températures d'ébullition ; la fraction dont la plage d'ébullition est la plus élevée se liquéfie sur le plateau le plus bas et vice-versa. Les différentes fractions sont récupérées à chaque hauteur de plateaux par des conduites.

Les résidus de la distillation atmosphérique, dont la température d'ébullition est supérieure à 350 °C, sont récupérés au fond de la colonne de distillation. Ces derniers subissent un second traitement dans une deuxième colonne de distillation – il s'agit de la **distillation sous vide**. Cette seconde distillation s'opère sous vide afin d'abaisser les points d'ébullition, ainsi les hydrocarbures ne se décomposent pas sous l'effet de la chaleur. Les résidus les plus lourds recueillis au fond de cette seconde colonne sont utilisés tels quels comme huile de chauffage lourde ou comme bitume.

Les différentes fractions obtenues après les processus de distillation sont appelées produits semi-finis. L'essence automobile est confectionnée à partir de deux fractions qui sont appelées "essence légère" et "essence lourde". Leurs plages d'ébullition respectives sont de 15–70 °C et de 70–180 °C (voir la figure 4.2).

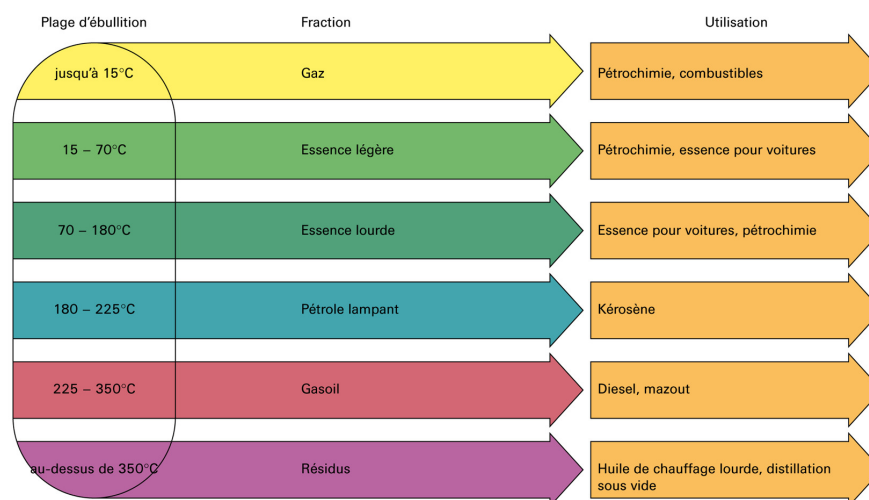


FIGURE 4.2 – Plages d'ébullition et utilisations des différentes fractions obtenues par distillation. Source : [Union Pétrolière 2001].

Dans ce processus de traitement physique, aucune modification majeure de la structure moléculaire des hydrocarbures ne se produit et aucun nouveau composé n'est formé.

4.2.2 Le raffinage

La phase de raffinage consiste à convertir les produits semi-finis en produits correspondant aux exigences du marché. Ces transformations sont réalisées par des procédés physiques et chimiques, dont les plus courants sont le craquage, la polymérisation, le reformage et la désulfuration. Ces procédés sont brièvement présentés ci-dessous ; pour plus de détails, il y a lieu de consulter l'ouvrage de Guibet [Guibet 1997].

Le **craquage** consiste à *fragmenter* les longs hydrocarbures provenant des résidus des distillations atmosphérique et sous vide, obtenus après la phase de traitement, en molécules plus petites et plus légères ; ainsi il est possible de produire du mazout et de l'essence à partir de ces résidus. Ce procédé de conversion est réalisé soit sous la seule influence de la chaleur – craquage thermique – soit sous l'influence combinée de la chaleur et d'un catalyseur – craquage catalytique.

La **polymérisation** et l'**alkylation** sont l'opposé du craquage, elles consistent à produire des produits lourds à partir de légers. Par exemple, la jonction des molécules peut être assurée par une réaction de polyaddition qui est activée par des catalyseurs.

Ainsi, à partir des gaz butane et propane issus du procédé de craquage, il est possible de *reconstituer* de l'essence.

Le **reformage** consiste à *transformer* les composés à indice d'octane faible (alcane normaux et cycliques) en aromatiques qui possèdent un indice d'octane élevé. Ce procédé catalytique met en jeu de nombreuses réactions chimiques complexes et concerne principalement la production d'essence.

Tous ces processus de raffinage sont regroupés sous la dénomination de conversion. Ils se sont imposés suite à l'évolution de la consommation qui a vu une demande en produits légers (essence en particulier) augmenter par rapport au produits lourds, ainsi les raffineries actuelles produisent un maximum de produits légers à partir du pétrole brut.

La **désulfuration** est le procédé qui permet d'abaisser la teneur en soufre contenue dans les différentes fractions issues du pétrole brut, afin de respecter les réglementations en vigueur¹. Les fractions traversent un catalyseur en présence d'hydrogène à haute température et à haute pression ; le soufre est éliminé de ces fractions sous forme d'hydrogène sulfuré.

Dans la phase de raffinage, les produits sont également traités afin qu'ils satisfassent aux spécifications du marché, notamment en terme de couleur, d'odeur et de stabilité. Finalement, une étape subsidiaire consistant à mélanger les produits issus des diverses voies de conversion intervient afin de former un produit de qualité plus élevée ou plus convenable aux exigences du marché.

Contrairement à la phase de traitement, celle de raffinage implique une modification de la taille et de la structure des molécules d'hydrocarbures [Lefebvre 1978, Thornton et Fukayama 1979a, Thornton et Fukayama 1979b, Union Pétrolière 2001].

La figure 4.3 illustre les phases de traitement et de raffinage du pétrole brut dans une raffinerie, ainsi que la complexité des différentes voies de production des produits finis.

4.3 L'essence

Au vu de ce qui précède, l'essence est un mélange complexe de différentes fractions – obtenues directement ou par conversion – issues du pétrole brut. L'essence n'est donc pas un produit homogène, mais un mélange d'hydrocarbures à points d'ébullition bas auxquels sont ajoutés des composés oxygénés et des additifs. Les méthodes d'analyse actuelles (voir le point 2.3.2) permettent de mettre en évidence environ 400 à 500 composés dans un échantillon d'essence [Bertsch et al. 1993, Dolan 2004].

En général, l'essence est composée de 40 à 65% d'alcane, de 15 à 45% d'aromatiques, de 0 à 5% de cycloalcane et de 0 à 20% d'alcène (% vol). Ces hydrocarbures composant l'essence sont constitués de 4 à 12 atomes de carbone et présentent des points d'ébullition inférieurs à 180 – 200 °C [Bertsch et al. 1993, Guibet 1997]. En Suisse, le produit final doit respecter les exigences mentionnées dans la norme SN EN 228². Selon cette dernière, les teneurs en aromatiques et en alcène sont respectivement limitées à 35 et 18% (% vol) au maximum. De plus, l'essence doit notamment posséder une masse

1. Pour l'essence, la teneur maximale en soufre est notamment fixée dans la norme SN EN 228 [SNV Schweizerische Normen-Vereinigung 2010].

2. Il s'agit d'une norme européenne qui a reçu le statut de norme nationale en Suisse.

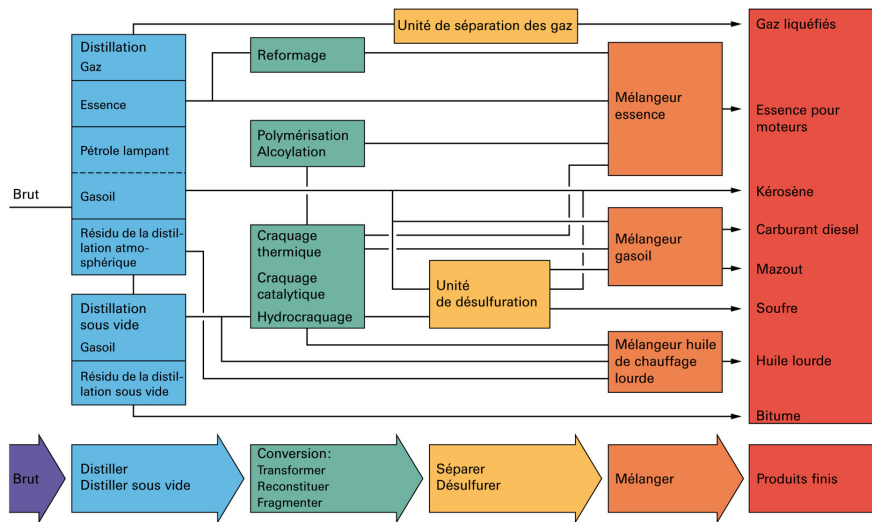


FIGURE 4.3 – Schéma des phases de traitement et de raffinage d’une raffinerie. Source : [Union Pétrolière 2001].

volumique (à 15 °C) comprise entre 720 et 775 kg/m^3 , une volatilité (pression de vapeur) comprise entre 45 et 60 kPa l’été³ et entre 60 et 90 kPa l’hiver⁴, un point d’ébullition final de 210 °C au maximum et un indice d’octane de minimum 95 ou 98 correspondant respectivement aux deux qualités d’essence disponibles en Suisse [SNV Schweizerische Normen-Vereinigung 2010].

Cet indice d’octane exprime la résistance à la détonation (auto-allumage) ou également la résistance au cognement. Plus cet indice est élevé, plus la valeur antidétonante de l’essence est grande. Dans un moteur à essence, le cognement se produit lorsque l’indice d’octane de l’essence n’est pas assez élevé ; alors le mélange essence / air s’auto-enflamme dans le cylindre sous l’effet de la compression créée par le piston, ceci avant que la bougie ne produise d’étincelle. Le cognement doit être évité, car il peut causer des pertes de puissance ou endommager le moteur. Les valeurs des indices d’octane sont déterminées avec un moteur-test monocylindre. L’iso-octane est utilisé comme référence, il possède un indice d’octane de 100. L’essence obtenue après la phase de traitement du pétrole brut (distillation) a un indice d’octane variant entre 60 et 70. Ces valeurs sont trop basses pour les moteurs de véhicules, c’est pourquoi cet indice est augmenté en recourant à des procédés de raffinage spécifiques (reformage ou isomérisation) et/ou en ajoutant des composés oxygénés qui possèdent un indice d’octane élevé tel que le méthyl tert-butyl éther (MTBE). La teneur maximale (% vol) de ces composés oxygénés est également limitée par la norme SN EN 228, par exemple : le méthanol (3%), l’éthanol (5%) et les éthers (15%) [SNV Schweizerische Normen-Vereinigung 2010].

Ainsi, pour obtenir un produit final répondant aux exigences en vigueur, différentes fractions du pétrole brut doivent être mélangées à des composés oxygénés dans des proportions variables. Le tableau 4.1 illustre de manière générale dans quelles proportions

3. La période “été” commence le 1er mai et dure jusqu’au 30 septembre.

4. La période “hiver” commence le 1er novembre et dure jusqu’au 31 mars. Les mois d’avril et d’octobre représentent des périodes de transition entre les périodes “été” et “hiver” ; durant ces deux mois, l’essence distribuée est un mélange d’essence “été” et d’essence “hiver” qui doit posséder un indice de volatilité limité.

sont mélangés ces différents produits pour obtenir une essence sans plomb (SP) 95 ou 98 (voir également la figure 4.3) [Guibet 1997].

Fraction	Essence SP95	Essence SP98
Coupe C_4	2-4	2-4
Essence de distillation directe	0-8	0-5
Essence de craquage catalytique	15-35	10-25
Réformat	35-60	45-80
Isomérat	0-5	0-8
Alkylat	0-15	0-20
MTBE	0-5	0-9

TABLE 4.1 – Proportions (% vol) dans lesquelles sont mélangées les différentes fractions pour obtenir une essence SP95 ou SP98.

L'essence contient également des colorants et des additifs qui sont destinés à améliorer les propriétés et/ou les performances de l'essence. Les additifs utilisés servent notamment à prévenir et éliminer les dépôts dans le système d'admission et dans la chambre de combustion (détergents) et à empêcher la corrosion (inhibiteurs de corrosion), la formation de mousse (désémulsifiants) et de glace (antigel). Certains de ces produits sont ajoutés en raffinerie et d'autres sont propres à chaque marque. Ces additifs sont présents en quantités infimes (1% ou en deçà) [Merlin 2008].

4.4 Le marché de l'essence en Suisse

En 2013, la Suisse a importé 4.94 millions de tonnes de pétrole brut (39.9% des importations) et 7.45 millions de tonnes de produits finis (60.1% des importations), dont 1.41 millions de tonnes d'essence (11.4% des importations). Le pétrole brut provenait de pays de l'Afrique (67.7%) et d'états de l'ex-Union soviétique (32.3%), principalement du Kazakhstan. Ce produit est transporté exclusivement par oléoducs. Les deux raffineries suisses sont alimentées en pétrole brut par deux oléoducs : depuis Marseille pour celle de Cressier (NE) qui le stocke dans trois énormes réservoirs et depuis Gênes pour celle de Collombey (VS) (voir la figure 4.4).

La raffinerie de Cressier appartient à la société Varo Energy Holding SA qui l'a rachetée en juin 2012 au groupe Petroplus Holdings SA. Des produits raffinés légers, tels que de l'essence, du diesel, du mazout et du kérosène sont distribués principalement sur le marché suisse par le rail et la route à partir de la raffinerie de Cressier. Varo Energy Holding SA ne possède pas de stations-service.

La raffinerie de Collombey est propriété de Tamoil SA qui s'occupe des activités allant du raffinage à la distribution en passant par la commercialisation puisque Tamoil possède ses propres dépôts et des stations-service, mais fournit également les autres marques [Gassner 2004, Union Pétrolière 2014]. Il est à relever que les opérations de raffinage ont été interrompues à Collombey en début d'année 2015 suite à la décision de Tamoil de fermer la raffinerie. Au moment de la rédaction de ce travail, l'avenir des activités sur le site de Collombey est inconnu.

Les produits finis importés en Suisse proviennent essentiellement de l'Union européenne, principalement d'Allemagne (48.5%), ensuite des Pays-Bas (14.8%), d'Italie (12.6%), de France (11.2%) ainsi que de Belgique et du Luxembourg (10.1%). Les produits finis arrivent en Suisse par la voie fluviale (40.5%), le rail (36.6%), la route (12.6%) et un oléoduc (10.3%). L'importation par voie fluviale se fait par le Rhin jusqu'à Bâle, les importations par le rail et la route se font à partir des pays limitrophes. L'oléoduc de la Sappro achemine des produits finis à Vernier près de Genève depuis des raffineries situées à proximité de Marseille et de Lyon (voir la figure 4.4). La société Sappro SA exploite l'oléoduc qui est destiné à assurer le ravitaillement en produits pétroliers des différents dépôts de la région genevoise. Le terminal de l'oléoduc dessert cinq dépôts pétroliers situés à Vernier, à savoir deux dépôts exploités par la société Sogep SA, deux dépôts exploités par la société Petrostock SA et un dépôt Tamoil. La société Sogep SA exploite une joint-venture Socar⁵-Shell-Varo et a des contrats de stockage et de manutention avec Migrol, Eni⁶ et Total. Petrostock SA exploite un dépôt BP et un dépôt Sasma (stockage de produits pétroliers de Cica, Air Total et Tamoil).

Ensuite, à l'intérieur de la Suisse, la distribution des produits pétroliers est réalisée par le rail et la route. Les carburants sont stockés dans de grands dépôts (une centaine en Suisse) comme ceux mentionnés ci-dessus ; ces dépôts sont souvent exploités conjointement par plusieurs sociétés pétrolières. Finalement, l'essence est transportée par camions-citernes jusqu'à l'une des 3547 stations-service du pays, recensées au début de l'année 2014 [Union Pétrolière 2014]. La figure 4.5 illustre les différentes étapes de la distribution des produits pétroliers.

5. Le 1er juillet 2012, Socar a racheté le réseau de stations-service Esso.

6. Avant 2010, Agip.

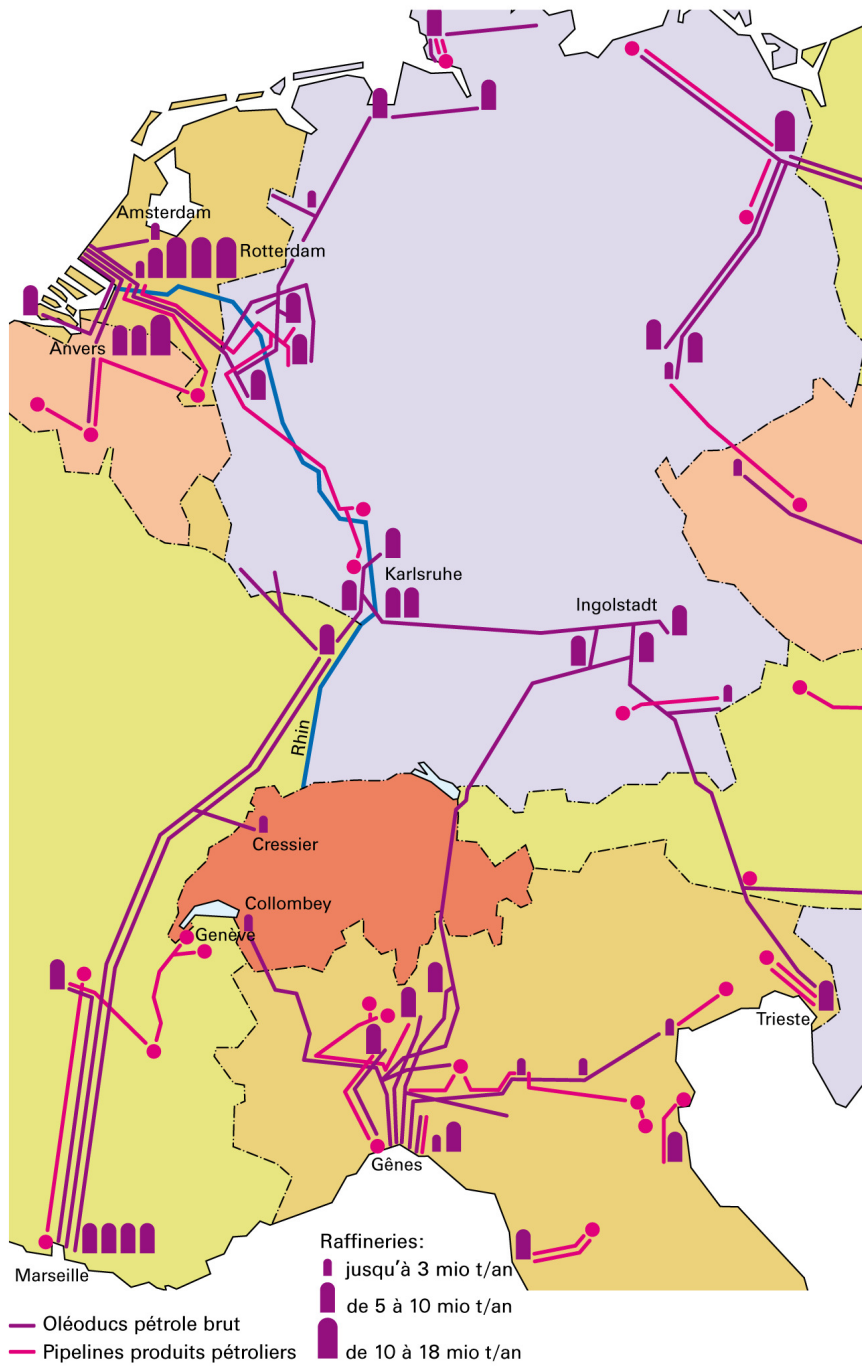


FIGURE 4.4 – Réseau d'oléoducs pour la Suisse et les pays limitrophes. Source : [Union Pétrolière 2001].

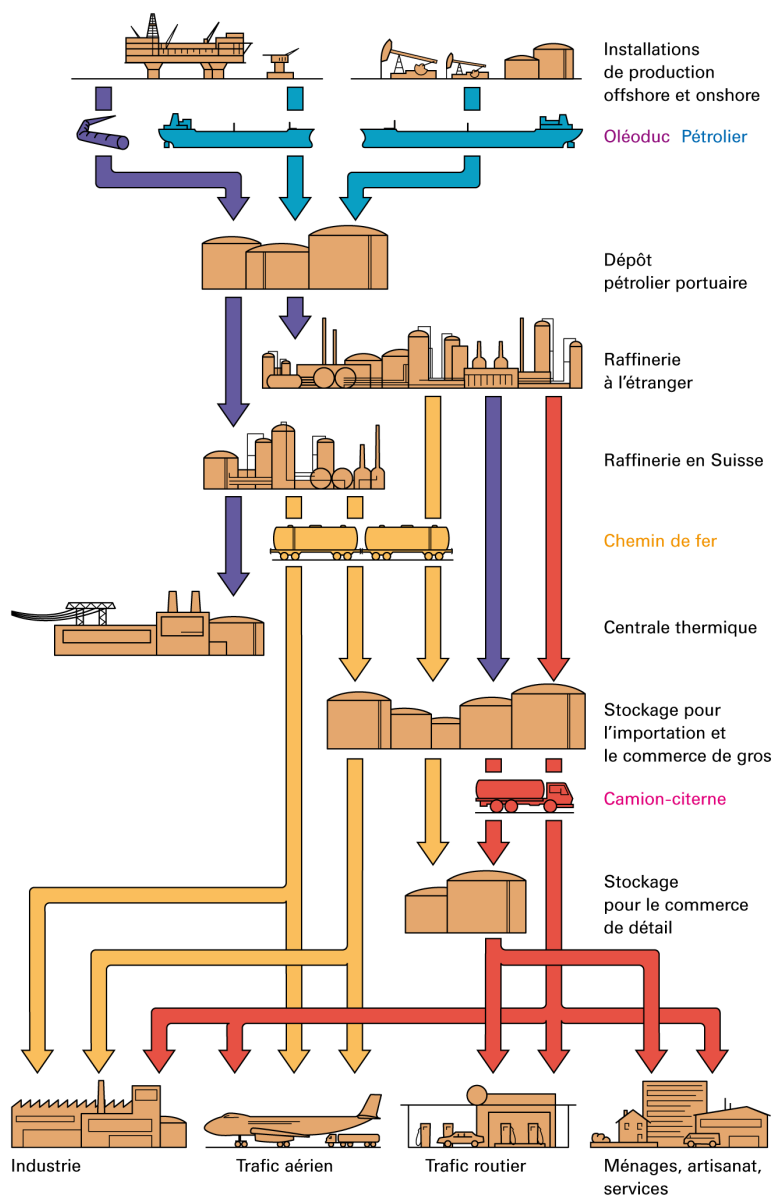


FIGURE 4.5 – Distribution des produits pétroliers en Suisse, du puits de forage jusqu'au consommateur. Source : [Union Pétrolière 2001].

En ce qui concerne l'essence, en 2013, 2.80 millions de tonnes de ce carburant ont été vendues en Suisse dont 1.39 millions de tonnes ont été produites par les deux raffineries suisses. Les 1.41 millions de tonnes restantes ont été importées; l'essence importée provenait pour une large part d'Allemagne (69.5%), d'Italie (24.1%), de France (1.4%) et d'autres pays européens (5.0%). Cette essence a été importée en Suisse par le rail et la route (74.6%), la voie fluviale (24.1%) et l'oléoduc de la Sappro (1.3%).

L'approvisionnement des stations-service en essence à partir des dépôts de stockage et l'exploitation de ces derniers ne sont pas connus précisément. Le personnel présent dans les stations-service ne s'occupe pas du suivi des remplissages des cuves de la station. Cette tâche est gérée à distance par la marque. Les différentes marques étudiées dans cette recherche ont été contactées; ces dernières refusent généralement de fournir des renseignements sur l'exploitation des dépôts et la gestion de l'approvisionnement de leurs stations-service. Les informations suivantes ont toutefois pu être obtenues :

- de manière générale, l'essence distribuée par les marques Avia, Migrol et Shell peut provenir de dépôts situés à Vernier (dépôts Sogep pour Migrol et Shell) ou de dépôts alimentés par les raffineries de Cressier et de Collombey, voire directement depuis ces raffineries. Pour l'approvisionnement des stations-service Avia de la région de Lausanne, "une préférence est donnée à l'endroit le plus proche si les conditions sont favorables"⁷. Pour celles de la marque Shell situées en Suisse romande, l'essence provient généralement des dépôts Sogep à Vernier; pour une station donnée, la provenance de l'essence peut varier;
- les camions livrant l'essence dans les stations-service Migrol appartiennent à des entreprises de transport qui effectuent le transport des carburants pour Migrol. Ces camions livrent également d'autres marques, mais Migrol ne sait pas lesquelles. Le contenu de la citerne d'un camion sert normalement à approvisionner une seule station, quelques fois deux. Shell possède ses propres camions mais fait également appel à des camions appartenant à des entreprises de transport;
- dans les dépôts Sogep à Vernier, Shell stocke des produits pour elle-même mais également pour Migrol et Socar (anciennement Esso). Ainsi le produit de base est le même pour ces marques. Certaines marques ajoutent des additifs de performance qui sont différents pour chaque marque. Pour Shell, ces additifs sont injectés par impulsions dans le bras de chargement qui remplit les camions; ils sont dilués à environ 300 ppm dans l'essence.

7. Communication de Monsieur Patrick Staubli de la Fédération AVIA.

Chapitre 5

Inférence de source d'essence : état de l'art

Cet état de l'art s'est porté, d'une part, sur les recherches traitant de la comparaison d'échantillons d'essence liquide et, d'autre part, sur des recherches concernant l'inférence de la source de traces d'essence et d'autres produits pétroliers. Les recherches d'intérêt en rapport avec ce travail touchent deux domaines en particulier ; il s'agit du domaine de la science forensique et celui de l'environnement.

5.1 Préambule

En préambule de cet état de l'art, il est nécessaire de définir la notion d'inférence de source notamment afin d'explicitier certains termes qui seront utilisés dans ce chapitre ; cette notion est discutée plus en détails au point 6.4.

L'inférence de la source est le résultat du processus d'**individualisation** qui vise à déterminer si deux objets partagent une source commune [Inman et Rudin 2001]. Afin d'établir que deux objets partagent une source commune, il est indispensable de confronter les mesures faites sur ces objets (par exemple des analyses) avec des données obtenues pour un grand nombre d'objets du même type. Ce jeu de données permet notamment de disposer d'informations sur les propriétés des objets d'intérêt. Il faut que les analyses réalisées fournissent des propriétés [Kwan 1977] :

- permettant de **discriminer** ou de **différencier** les objets d'intérêts (condition d'unicité) ;
- ne variant pas ou étant suffisamment stables afin de conserver la **corrélacion** ou la **connexité** existant entre des objets partageant effectivement une source commune (condition de constance).

Afin de satisfaire à la première condition, il est nécessaire que les analyses permettent d'obtenir une forte **intervariabilité** (discriminer ce qui est différent) et une faible **intravariabilité** (démontrer que ce qui est pareil ne peut pas être discriminé).

Finalement, pour **inférer la source** d'un objet, il est primordial au préalable d'avoir défini et spécifié la source telle qu'elle est envisagée ainsi que son niveau [Kwan 1977].

5.2 Dans le domaine de la science forensique

En 1980, **Frank** a étudié la composition en alkyles (tetraméthyle, triméthyléthyle, diméthyl-diéthyle, méthyltriéthyle et tétraéthyle) de plomb d'échantillons d'essence de différentes marques et provenant de divers distributeurs [Frank 1980]. Les analyses de ces additifs au plomb ont été réalisées par GC couplée à un détecteur à capture d'électrons. Des échantillons provenant de différentes marques, ainsi que de différentes stations-service ont pu être différenciés sur la base de cette technique. Frank a également relevé que pour une station-service donnée, le profil des alkyles de plomb changeait après chaque nouvelle livraison d'essence. Ainsi, Frank estime que cette technique permet de différencier des échantillons d'essence provenant de différentes sources. De plus, il l'a appliquée avec succès à des échantillons d'essence prélevés dans des égouts, dans le sol et dans des débris d'incendie.

Bien que cette technique semble fournir des résultats intéressants, il n'est pas possible d'évaluer ses réelles capacités à la lecture de cet article en raison du manque d'informations, notamment le nombre d'échantillons analysés, leur provenance et les expérimentations réalisées. De plus, il est évident qu'à l'heure actuelle cette recherche a perdu de son intérêt puisque les carburants ne contiennent plus d'additifs au plomb. Par contre, cette étude est la première, en science forensique, à avoir mis en évidence la variabilité spatiale et temporelle d'échantillons d'essence prélevés dans des stations-service.

Chan a également analysé la composition en alkyles de plomb d'échantillons d'essence [Chan 1981]. Il a recouru à la GC couplée à un spectrophotomètre d'absorption atomique avec laquelle il a analysé 46 échantillons d'essence de 12 marques différentes obtenus dans diverses stations-service. Vu que les raffineries de la région dans laquelle cette étude a été menée n'ajoutaient que des tétraalkyles (tetraméthyle et tétraéthyle) de plomb à leur production d'essence, ses observations n'ont porté que sur le rapport de ces deux composés. L'essence de l'une des raffineries ne contenait que du tétraéthyle de plomb, alors que celle de la seconde contenait du tetraméthyle et du tétraéthyle de plomb. Les échantillons d'essence provenant des stations-service qui obtenaient leur essence auprès d'une seule des deux raffineries présentaient peu de variations dans leur rapport des tétraalkyles de plomb. Par contre, les rapports des tétraalkyles de plomb des essences prélevées dans les stations-service approvisionnées par les deux raffineries possédaient de grandes variations. Ainsi, il est possible de différencier deux échantillons d'essence qui possèdent des rapports des tétraalkyles de plomb différents, mais ces mêmes rapports ne peuvent pas être utilisés afin de déterminer la provenance de l'essence.

Les dernières remarques énoncées plus haut à propos du travail de Frank s'appliquent également à l'étude de Chan, à savoir la perte d'importance en raison de la suppression des additifs au plomb et la variabilité spatio-temporelle d'échantillons recueillis dans des stations-service.

Hirz a analysé des échantillons d'essence par GC couplée à divers détecteurs [Hirz 1989]. A l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, il a analysé la composition en alkyles de plomb d'échantillons d'essence et il a recouru au FID afin de déterminer la signature chimique d'échantillons d'essence évaporés et non évaporés et leur composition en alcools (*t*-butanol, méthanol et éthanol) et en MTBE.

Les rapports des alkyles de plomb sont peu variables au sein d'échantillons provenant de la même raffinerie. Cette constance permet ainsi de lier des échantillons d'essence avec la raffinerie dont ils sont issus. Du moment que l'échantillon est altéré – par exemple, par évaporation lors d'un incendie – les proportions des alkyles de plomb sont modifiées

et plus aucune corrélation n'est envisageable.

Les analyses de la composition chimique des échantillons d'essence ont montré que cette dernière n'est ni fonction de la source de production de l'essence, la raffinerie, ni de la qualité de l'essence. Les plus grandes variations entre les différents échantillons ont été observées dans les fractions les plus volatiles de l'essence. Cette région des chromatogrammes est ainsi la plus utile afin de discriminer des échantillons d'essence ; Hirz mentionne que, sur cette base, 40 échantillons d'essence ont pu être différenciés les uns des autres. Par contre, lorsque l'échantillon est évaporé, ces fractions sont modifiées par rapport à l'échantillon original et seules les fractions les plus lourdes restent inchangées ; la connexité entre les échantillons de même source est alors perdue.

Les proportions des alcools et du MTBE dans les échantillons d'essence analysés sont très faibles, elles peuvent présenter une grande intravariabilité et une faible intervariabilité par rapport à la raffinerie qui les produit. Ainsi, ces composés ne représentent pas des critères de discrimination et ne permettent pas de lier des échantillons avec une source. Ces composés étant très volatils, ils sont fortement altérés lorsqu'un échantillon est évaporé.

En conclusion, les seuls composés permettant une corrélation de la source d'essences sont les alkyles de plomb pour autant que l'échantillon ne soit pas ou peu évaporé. Concernant la discrimination d'échantillons d'essence pas ou peu évaporés, cette dernière est envisageable en recourant à l'analyse des alkyles de plomb, du méthanol, du MTBE et de la composition en hydrocarbures à bas points d'ébullition. Par contre, la connexité entre des échantillons de source commune n'est pas conservée pour des échantillons évaporés.

Pearce a étudié les colorants de onze marques d'essence par chromatographie sur couche mince [Pearce 1976]. 10 ml d'essence sont introduits dans une pipette Pasteur qui est remplie d'alumine (absorbant), puis l'alumine est lavée avec de l'éther de pétrole et finalement séchée avec un flux d'azote. Le colorant est extrait de l'alumine au moyen d'acétone, lequel est ensuite évaporé. Le colorant pur ainsi obtenu est déposé sur une plaque de silice et l'élution est réalisée avec du benzène. Les résultats obtenus par Pearce ont montré que la composition des colorants est propre à la marque de l'essence et qu'il existe une bonne discrimination entre les combinaisons de colorants de différentes marques. Selon Pearce, en tenant compte de facteurs tels que la situation géographique et le laps de temps écoulé entre le prélèvement des échantillons, il est possible de déterminer la marque d'un échantillon d'essence.

Quelques années plus tard, **Moss et ses collaborateurs** ont appliqué la même technique à sept échantillons d'essence de marques et qualités différentes [Moss et al. 1982]. Contrairement aux résultats de Pearce [Pearce 1976], seules des différences peu perceptibles ont été observées entre les colorants des différents échantillons. Les auteurs de cette recherche expliquent ces faibles différences par les faits suivants :

- la plupart des producteurs d'essence ne fabriquent pas eux-mêmes leurs colorants mais ils les achètent auprès de grandes compagnies chimiques. Ainsi, il est possible que différents producteurs utilisent le même colorant ;
- il est possible que des marques d'essence différentes s'approvisionnent auprès du même producteur.

Ils ont ensuite appliqué cette technique à des débris d'incendie confectionnés par leurs soins : 20 ml d'essence ont été ajoutés à six échantillons de bois et six de sol (sable), puis ces derniers ont été brûlés durant 30 secondes, 1 minute et 30 seconde et 3 minutes. Les colorants ont été extraits des débris calcinés au moyen d'hexane qui a

ensuite été introduit dans une pipette Pasteur remplie d'alumine (voir l'étude ci-dessus) et les colorants obtenus ont été élués sur une plaque de silice. Dans chaque cas de figure, des spots des colorants de l'essence déposée sur l'échantillon ont été observés. Néanmoins, les auteurs ont observé des interférences dues à la matrice des échantillons de bois. De plus, des essais similaires réalisés avec des échantillons de tapis ont montré que ce type d'échantillon modifiait les facteurs de rétention (Rf) des différents colorants de l'essence. Ces interférences pourraient être dues aux colorants présents dans les tapis ou aux caoutchoucs employés pour renforcer les tapis. Ainsi, cette étude démontre le faible pouvoir de discrimination des colorants présents dans les essences et soulève la problématique des interférences causées par différents supports lorsque la technique est appliquée à des débris d'incendie.

En 1982, **Hennig** a publié un article sur les possibilités de différencier des échantillons de pétrole brut (12), de diesel (9) et d'essence (10) par GC-FID [Hennig 1982]. Les analyses réalisées sur des échantillons d'origine différente de pétrole brut et de diesel ont montré qu'il est possible de différencier chacun des échantillons sur la base de la distribution des pics et des rapports de leurs hauteurs. Concernant les dix échantillons d'essence provenant de différentes stations-service de la région de Hannovre, seuls deux n'ont pas pu être différenciés entre-eux ; or, il a pu être établi postérieurement qu'ils provenaient de la même raffinerie, à la même période. Hennig relève que les composés de l'essence les plus lourds possèdent une grande variation entre les différents échantillons et qu'il est possible sur cette base de différencier des échantillons légèrement évaporés. Il précise qu'en règle générale la composition d'un échantillon ne permet pas de déterminer de quelle marque il provient.

Ainsi, la recherche de Hennig montre qu'il n'est pas possible d'inférer l'identité (en terme de marque, par exemple) de la source d'un échantillon d'essence, mais qu'il est par contre envisageable de comparer des échantillons entre eux, afin d'évaluer la possibilité qu'ils partagent une source commune.

Alexander et ses collègues ont évalué l'apport de la spectroscopie à fluorescence tridimensionnelle sur dix échantillons d'essence de différentes marques et différentes qualités prélevés directement dans des stations-service [Alexander et al. 1987]. Cette technique recourt à l'acquisition de spectres de fluorescence sous différentes conditions (excitation, émission et excitation synchrone). Ces diverses acquisitions sont ensuite réunies sur un seul graphe qui représente les caractéristiques de fluorescence de l'échantillon mesuré ; la fluorescence de l'essence est principalement due à la présence d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires. Les objectifs de cette étude étaient d'apprécier :

- la variation de la fluorescence pour des échantillons d'essence ;
- la possibilité de différencier des essences de différentes marques ou qualités par cette technique ;
- les performances d'un programme de comparaison de spectre.

Les échantillons d'essence analysés dans cette étude possèdent des pics de fluorescence situés entre 200 et 300 *nm* pour les spectres d'excitation et entre 250 à 400 *nm* pour ceux d'émission. La meilleure discrimination entre les échantillons a été observée sur la base des graphes d'émission. L'observation approfondie de ces graphes n'a pas permis de déceler des caractéristiques communes aux échantillons de même qualité ou provenant de la même marque.

Finalement, l'évaluation du programme de comparaison de deux graphes entre-eux a été réalisée en recourant à un test à l'aveugle. Le principe de ce programme de comparaison consiste à soustraire un graphe d'émission à un autre et d'observer le graphe

résultant : si le graphe résultant est plat, alors les deux échantillons initiaux peuvent avoir une source commune. Le test à l'aveugle qui a porté sur six paires d'échantillons, confectionnées à partir des dix échantillons de base, a permis de déterminer correctement si les paires d'échantillons provenaient de la même source ou non.

Selon les auteurs de cette étude, cette technique permet de déterminer si deux échantillons d'essence peuvent avoir une source commune. Cette recherche porte malheureusement sur un nombre trop faible d'échantillons afin d'évaluer les performances réelles de cette technique et cette dernière n'a été appliquée qu'à des échantillons d'essence liquide. Cette remarque est également applicable au test à l'aveugle pour lequel une plus grande quantité de paire d'échantillons aurait dû être prise en compte. De plus, l'évaluation du graphe résultant de la soustraction des deux graphes à comparer est une méthode totalement subjective.

Cette étude a été complétée par celle de **Sheff et Siegel** qui ont analysé, par la même technique, des échantillons d'essence non évaporés, évaporés à 50% et évaporés jusqu'à l'obtention de résidus non liquides [Sheff et Siegel 1994]. Ces analyses ont été réalisées sur neuf échantillons d'essence (de différentes marques et différentes qualités) prélevés directement dans des stations-service et évaporés aux différents degrés par la suite. Sheff et Siegel ont montré qu'il était possible de différencier les échantillons entre eux à la fois lorsqu'ils ne sont pas évaporés et lorsqu'ils sont évaporés à 50%. De plus, des similitudes ont été observées entre les échantillons évaporés à 50% et ceux non évaporés à partir desquels ils ont été préparés. Par contre, les échantillons totalement évaporés ne peuvent pas être associés avec l'échantillon non évaporé correspondant.

Comme le relèvent les auteurs, ces résultats ne sont basés que sur un nombre restreint d'échantillons et les interférences avec la matrice des débris prélevés sur un lieu d'incendie n'ont pas été évaluées. Il y a fort à parier que ces interférences affecteraient les graphes de fluorescence et qu'ainsi cette technique serait difficilement applicable aux prélèvements effectués sur les lieux d'incendies. Cette critique est d'autant plus justifiée que la spectroscopie à fluorescence mesure un résultat global pour l'échantillon et ne permet pas de sélectionner certains composés cibles d'un produit.

Ces remarques s'appliquent également à la recherche de **Steers et de ses collaborateurs** qui ont mesuré des spectres d'absorption UV d'échantillons d'essence à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FT-UV) [Steers et al. 1999]. Leur échantillonnage se composait de 15 essences de type "super-unleaded" et 15 de type "regular-unleaded" collectées au Royaume-Uni. Pour chaque type d'essence, trois échantillons ont été prélevés auprès de cinq marques différentes. L'observation visuelle des spectres ne permet pas d'extraire des tendances ou des caractéristiques propres à une ou plusieurs marques. Le recours à une analyse en composantes principales des spectres leur a permis de classer les échantillons par marque et également en fonction du type de l'essence.

Les résultats obtenus lors de cette recherche devraient être validés avec un échantillonnage plus conséquent. De plus, l'application de cette technique au domaine des incendies semble ardue en raison de la problématique liée à l'évaporation des échantillons et au fait que dans la pratique les traces d'essence ne sont pas retrouvées sous forme liquide (problématique d'analyse).

Mann a utilisé la GC pour comparer les concentrations relatives d'hydrocarbures présents dans des échantillons d'essence [Mann 1987a]. La comparaison des chromatogrammes a été réalisée manuellement et a porté sur la portion allant approximativement

du n-pentane au n-heptane, soit sur environ 22 composants principaux. Une première comparaison “qualitative” a été réalisée par superposition des chromatogrammes, puis si nécessaire une comparaison “quantitative” basée sur l’intégration de l’aire des pics des composants d’intérêt a été effectuée. Les comparaisons réalisées ont permis :

- de différencier 12 échantillons d’essence prélevés sur une semaine dans l’état de Washington dans différentes stations-service ;
- de différencier 3 échantillons parmi 5 qui ont été prélevés dans la même station-service après 5 remplissages successifs des cuves ;
- de différencier 10 échantillons prélevés dans 10 stations-service différentes après une livraison d’essence du même fournisseur. Les 10 échantillons ont également pu être différenciés de l’essence livrée. Les échantillons prélevés dans les stations ayant reçu le moins d’essence sont ceux qui ont montré la plus grande variation dans leur composition ; la quantité d’essence restante dans les réservoirs étant plus grande, la composition de l’essence livrée a moins d’impact sur la composition du mélange de la cuve.

Bien que cette étude se limite à un petit nombre d’échantillons, elle démontre qu’il existe une variabilité dans la composition des essences disponibles sur le marché qui permet de les différencier. Elle montre également que cette variabilité vient non seulement de la fabrication et de la distribution, mais encore des multiples possibilités de mélanges de l’essence.

Dans la seconde partie de son étude, **Mann** discute des limitations qui sont rencontrées lors de la comparaison d’échantillons d’essence appliquée à des cas réels [Mann 1987*b*]. Tout d’abord il relève qu’il faut une méthode de récupération des accélérateurs présents dans les débris d’incendie qui n’altère pas l’accélérateur original et qui soit reproductible. Ensuite, il discute de la problématique de l’évaporation de l’essence ; en effet, ce phénomène est largement rencontré lorsque l’essence est exposée au feu ou à l’environnement. Evidemment, les composés les plus volatils sont les premiers concernés par ce phénomène.

Mann note qu’une comparaison d’échantillons n’est valide que si les composants comparés proviennent uniquement de l’essence et non pas de sources externes, tels que des produits de pyrolyse de matériaux présents dans les débris d’incendie. Selon lui, les composants aromatiques ne devraient pas être utilisés à titre de comparaison d’échantillons, sauf pour des comparaisons de liquides.

Dans cet article, trois cas d’incendies intentionnels avec utilisation d’essence sont présentés et discutés. Il ressort que la méthode de comparaison présentée dans la première partie de cette étude [Mann 1987*a*] est extrêmement utile pour éliminer la possibilité d’une source commune entre deux échantillons. Par contre, il est plus difficile de conclure formellement que deux échantillons proviennent de la même source ; pour ce faire, il est nécessaire de connaître les sources pouvant entrer en ligne de compte pour le cas en question.

Sutherland a analysé des débris d’incendie par GC-MS/MS dans un cas où l’analyse traditionnelle par GC-MS n’était pas assez sensible [Sutherland 1997]. Si la GC-MS/MS a l’avantage de minimiser les interférences causées par la matrice de l’échantillon et d’augmenter le signal de composés cibles par rapport au bruit de fond chimique, elle ne possède en revanche aucun avantage par rapport à la GC-MS afin de lier des échantillons de produits inflammables qui proviennent d’une même source.

Rodgers et ses collaborateurs ont appliqué la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier par ionisation d'électrons (EI FT-ICR) à l'analyse d'échantillons d'essence pour briquet, de kérosène, de térébenthine, d'essence, de diesel et de diluants/dissolvants dérivés du pétrole [Rodgers et al. 2001]. Ils ont ainsi obtenu la composition élémentaire de ces échantillons non évaporés et à divers taux d'évaporation, ainsi que de supports (divans et coussins) brûlés sur lesquels de l'essence pour briquet ou de la térébenthine avaient été précédemment déversées.

Les analyses effectuées à divers taux d'évaporation ont montré une modification de la composition élémentaire proportionnelle au taux d'évaporation et caractéristique à chaque produit. Les chercheurs ont montré que deux produits inflammables (diluants/dissolvants dérivés du pétrole) de même classe mais de marque différente pouvaient être différenciés par cette technique d'analyse. Sur cette base, ils prédisent qu'il est possible d'identifier un produit inflammable d'une classe particulière même si ce dernier a fortement été évaporé.

Concernant les analyses des supports brûlés, ils pensent qu'il est possible d'établir un lien entre les traces de produit inflammable contenues dans les débris brûlés et un standard, malgré les interférences produites par la matrice du support et les produits de pyrolyse.

Les résultats et les postulats présentés dans cette recherche souffrent d'un échantillonnage et d'un nombre d'analyses trop restreints. Le processus de comparaison et de discrimination des produits inflammables basé uniquement sur la présence ou l'absence de composés de référence, et ne tenant pas compte de l'abondance des composés est également discutable. De plus, les comparaisons ont été réalisées en sachant quel produit inflammable était observé, ainsi aucune étape de validation n'a été effectuée.

Jasper et ses collègues ont réalisé une étude préliminaire de l'utilité de la GC-IRMS dans le domaine des incendies et de l'analyse de traces d'essence [Jasper et al. 2001, Jasper et al. 2002]. Ils ont analysé trois échantillons d'essence évaporés à différents taux : 0, 50 et 90%. Pour obtenir les échantillons évaporés à 50 et 90%, ils ont déversé de l'essence sur des morceaux de tapis et les ont brûlés. Dans le premier cas (50% d'évaporation), les résidus d'essence ont été extraits des tapis par une extraction liquide, alors que pour l'évaporation à 90%, l'essence résiduelle a été extraite au moyen d'une headspace dynamique. La composition isotopique en carbone de 14 composés a été mesurée deux fois pour chacun des échantillons.

Les mesures effectuées sur les échantillons non évaporés ont montré une variation importante entre les différents composés d'un même échantillon ainsi qu'entre les différents échantillons. L'analyse à double de chaque échantillon a démontré une bonne répétabilité de la mesure.

Les échantillons évaporés à 50% ont montré un enrichissement des valeurs ($\delta^{13}C$) des différents composés mesurés par rapport aux échantillons non évaporés. Cet enrichissement est reproductible et s'élève à environ 0.5‰.

Concernant les échantillons évaporés à 90%, bien qu'une dégradation soit observée par rapport aux échantillons originaux, Jasper et ses collaborateurs ont remarqué que des correspondances générales étaient conservées.

Cette recherche porte sur un nombre restreint d'échantillons et les méthodes d'extraction employées ne sont pas les mêmes pour les échantillons évaporés à 50% et ceux à 90%. De plus, la méthode de comparaison des échantillons évaporés avec les échantillons originaux n'est pas clairement définie et ne semble pas être absolument objective. Ainsi, la combinaison de ces éléments ne permet pas au lecteur d'évaluer concrètement les capacités de la GC-IRMS. Néanmoins, cette étude préliminaire laisse entrevoir un potentiel

intéressant de la technique pour l'analyse d'échantillons liquides et évaporés. En effet, même pour les échantillons fortement évaporés, l'extraction par headspace dynamique a montré que des caractéristiques isotopiques de l'échantillon initial étaient conservées.

Frysinger et Gaines ont appliqué la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GCxGC) à l'analyse de produits inflammables contenus dans des débris d'incendie [Frysinger et Gaines 2002]. Cette technique d'analyse possède un haut pouvoir de séparation des composés qui permet de détecter et d'identifier des produits inflammables dans des matrices complexes où l'on observe des interférences avec les produits de pyrolyse, même lorsque les résidus de produits inflammables sont évaporés. Les auteurs de cette étude proposent également de recourir à cette technique afin de déterminer la source de produits inflammables. Selon eux, il est aisé d'identifier visuellement des similitudes et des différences entre deux échantillons.

La comparaison d'échantillons proposée dans cet article souffre d'un manque d'objectivité. En effet, la comparaison est effectuée visuellement et repose uniquement sur la présence ou l'absence de composés. Ainsi, aucune évaluation n'est envisageable si deux échantillons ont la même composition.

Peschier a présenté un cas d'incendie volontaire dans lequel des traces d'essence ont été retrouvées sur les lieux et comparées à la composition de 40 échantillons d'essence prélevés dans les stations-service des environs [Peschier 2003]. Les comparaisons des chromatogrammes ont été effectuées sur la base des composés présentant les points d'ébullition les plus élevés – en particulier les C₄ et C₅-alkylbenzènes, car ces composés subissent moins le phénomène d'évaporation et présentent la plus grande variation. Ces comparaisons ont permis de réduire à un le nombre de stations-service dans lesquelles l'essence détectée sur les lieux a pu être prélevée. Ceci a permis d'identifier l'auteur du crime à partir des images de vidéo surveillance de la station-service.

Malheureusement, cette méthode de comparaison n'a été appliquée qu'à ce cas et n'a pas été validée. Peschier relève lui-même que cette méthode souffre des interférences pouvant être causées par la matrice du prélèvement et du manque d'interprétation des résultats. De plus, aucune information n'est fournie quant au nombre d'heures ou de jours séparant le sinistre des prélèvements réalisés aux stations-service. Par conséquent, l'influence d'un remplissage éventuel des cuves entre ces deux actions n'est pas évaluée.

Dans un article paru en 2003, **Doble et ses collaborateurs** ont évalué la possibilité de classer des échantillons d'essence analysés par GC-MS en fonction de leur qualité (dénominations "premium" et "regular") [Doble et al. 2003]. Leur étude a porté sur 44 échantillons d'essence "premium" et 44 d'essence "regular" prélevés sur une période d'une année dans différentes régions du Canada. Pour chacune des qualités d'essence, 22 échantillons sont des mélanges d'essence pour l'hiver et les 22 autres des mélanges pour l'été. Des essais de classification, basés sur les aires relatives des pics de 44 composés, ont été tentés en procédant à une analyse en composantes principales suivie d'une analyse discriminante linéaire. Les différents essais réalisés avec cette méthode statistique ont permis de classer correctement de 80 à 93% des échantillons. Par contre, les performances de cette méthode chutent entre 48 et 62% lorsque le type de mélange (hiver ou été) est pris en compte pour la classification des échantillons. Dans une seconde étape, les mêmes tentatives de classification, effectuées en recourant à des réseaux de neurones artificiels, ont permis de classer correctement jusqu'à 100% des échantillons en fonction de leur qualité et jusqu'à environ 97% en tenant compte en plus du type de mélange.

Sandercock et Du Pasquier ont étudié la différenciation d'échantillons d'essence non évaporée provenant de différents lots [Sandercock et Du Pasquier 2003]. Ils se sont intéressés à des composés peu volatils de l'essence faisant partie de deux groupes génériques de composés organiques, à savoir les composés polaires et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)¹. Pour leur étude, ils ont prélevé 35 échantillons d'essence (25 de type "regular unleaded", 9 de type "premium unleaded" et 1 de type "lead replacement") dans 24 stations-service de la région de Sydney sur une période de sept mois. La majorité des échantillons (29) ont été collectés sur une période de sept semaines. Les composés d'intérêt ont été isolés de la matrice complexe de l'essence en deux fractions par une extraction en phase solide (micro Solid Phase Extraction) utilisant de l'alumine activée. L'extraction a été réalisée en trois exemplaires pour chaque échantillon. Ensuite, les deux fractions ont été analysées séparément par GC-MS.

L'observation des chromatogrammes n'a pas révélé de différences significatives entre les 35 échantillons au niveau des rapports relatifs des composés polaires.

Les analyses des trois exemplaires d'extraction pour un même échantillon se sont révélées répertables pour les 35 échantillons au niveau des PAH. L'analyse discriminante linéaire appliquée aux résultats de l'analyse en composantes principales pour les PAH a permis de classer les 35 échantillons en 32 groupes différents. 30 de ces groupes contiennent uniquement un échantillon, les deux groupes restants sont constitués respectivement de deux et trois échantillons. De plus, les échantillons prélevés le même jour dans des stations-service différentes ont tous pu être différenciés les uns des autres.

Sandercock et Du Pasquier ont poursuivi leur étude de 2003 par un travail paru en 2004 [Sandercock et Du Pasquier 2004a]. Ils ont analysé les composants allant du C₀ au C₂-naphtalène présents dans des échantillons d'essence par GC-MS. La comparaison des échantillons a été réalisée en recourant à l'analyse en composantes principales suivie d'une analyse discriminante linéaire appliquée à 11 pics présents sur les chromatogrammes obtenus. Ce travail est divisé en deux parties.

Dans la première partie, ils ont appliqué cette méthode à la comparaison d'échantillons d'essence non évaporée et évaporée. Chacun des 35 échantillons présentés dans la recherche précédente [Sandercock et Du Pasquier 2003] a été évaporé à 0, 25, 50, 75 et 90% (du poids initial). Les analyses ont été répétées cinq fois pour chaque échantillon et à chaque pourcentage d'évaporation. La comparaison des 35 échantillons entre eux a permis de classer ces échantillons en 18 groupes, dont 11 groupes qui contiennent un seul échantillon, indépendamment du pourcentage d'évaporation. Bien que la comparaison entre des échantillons au même pourcentage d'évaporation fournisse de meilleurs résultats, il est également possible de comparer des échantillons à différents pourcentages d'évaporation. La comparaison des échantillons collectés le même jour a montré une bonne discrimination entre ces échantillons.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la variation dans le temps du profil de la composition d'échantillons d'essence non évaporée prélevés dans une même station-service. 96 échantillons d'essence ont été prélevés dans trois stations-service sur une période de 16 semaines, soit deux échantillons (un de type "regular unleaded" et un de type "premium unleaded") par semaine et par station-service. Les analyses ont été répétées cinq fois pour chaque échantillon. La comparaison des échantillons a montré que le profil de la composition des échantillons varie de semaine en semaine et de station en station. La comparaison des 96 échantillons entre eux a permis de classer ces échantillons en 92 groupes, 88 groupes contenant un seul échantillon.

1. Abréviation du terme anglais "polycyclic aromatic hydrocarbons".

La troisième partie de la recherche menée par **Sandercock et Du Pasquier** est également parue en 2004 [Sandercock et Du Pasquier 2004b]. Ici, le but est d'appliquer la méthode d'analyse présentée dans la deuxième partie de leur recherche (voir ci-dessus) au marché de l'essence d'un autre pays que l'Australie, afin de valider leur méthode. Pour ce faire, ils ont prélevé au total 28 échantillons d'essence à Auckland en Nouvelle-Zélande (12 de type "regular unleaded", 12 de type "premium unleaded" et 4 de type "premium plus unleaded"). 14 échantillons ont été récoltés en février 2002 et les 14 autres en août 2002. Parallèlement, 24 échantillons (12 de type "regular unleaded" et 12 de type "premium unleaded") ont été prélevés à Sydney également durant le mois de février 2002.

Les comparaisons des échantillons selon la méthode présentée dans leur publication précédente [Sandercock et Du Pasquier 2003] ont permis :

- de classer les 14 échantillons prélevés à Auckland en février en sept groupes, cinq groupes contenant un seul échantillon ;
- de classer les 14 échantillons prélevés à Auckland en août en 14 groupes contenant un seul échantillon ;
- d'observer une séparation des échantillons en fonction du type d'essence ("regular unleaded", "premium unleaded" et "premium plus unleaded") ;
- de différencier 19 (parmi 24) échantillons prélevés à Sydney des 14 prélevés à Auckland durant le même mois ;
- d'observer que le marché de l'essence est complexe et qu'il est difficile de relier un échantillon d'essence prélevé dans une station-service à une raffinerie en particulier.

Ainsi, la méthode qu'ils ont proposée pour la discrimination d'échantillons d'essence peut s'appliquer dans différents pays.

Barnes et ses collaborateurs ont comparé des échantillons d'essence analysés par GC-MS en se basant sur les rapports de pics de certains composés consécutifs [Barnes et al. 2004]. Les échantillons d'essence ont été collectés dans différentes stations-service de la région de Washington.

Pour la première partie de leur étude, ils ont simulé des débris d'incendie en brûlant des morceaux de bois qu'ils ont placés dans des boîtes métalliques dans lesquelles ils ont ensuite injecté 100 μl d'essence évaporée à 50% (en volume). Cette procédure a été réalisée trois fois pour 16 échantillons d'essence différents. 50 μl des fractions non évaporées de ces mêmes essences ont été déposés sur un morceau de chiffon également placé dans une boîte métallique. L'extraction a été réalisée par headspace direct (2 ml) après 24 heures à température ambiante.

Dans la seconde partie de leur étude, ils ont placé un morceau de chiffon dans une boîte métallique sur lequel ils ont déposé 10 μl d'essence évaporée à 75% (en volume). Ceci a été effectué à double pour dix échantillons différents. La même procédure a été réalisée avec les essences non évaporées correspondantes. Après 24 heures, l'extraction a été réalisée par headspace passif au moyen de charbon actif (16 heures à 65 °C).

Suite aux analyses par GC-MS, des rapports de pics consécutifs ont été calculés et les rapports reproductibles – semblables pour l'essence évaporée et celle non évaporée provenant de la même source – ont été sélectionnés. Sur la base de six de ces rapports, les 16 échantillons de la première partie ont tous pu être différenciés entre eux. Concernant les échantillons de la deuxième partie, ils ont tous pu être différenciés entre eux sur la base de quatre rapports de pics consécutifs. Ces résultats ont été validés par les auteurs en réalisant un test à l'aveugle à partir de respectivement cinq et trois échantillons sélectionnés parmi les échantillons initiaux.

Bien que cette recherche montre des résultats encourageants, plusieurs doutes peuvent être raisonnablement émis quant à la démarche appliquée. Premièrement, les auteurs mentionnent eux-mêmes que l'échantillonnage est trop faible. Mais les éléments suivants sont plus inquiétants :

- l'essence évaporée a été déposée sur les morceaux de bois brûlés précédemment, ce qui ne reconstitue pas une situation réelle. L'influence de la combustion n'est donc pas évaluée ;
- différentes techniques d'extraction ont été utilisées entre les deux parties de l'étude ; ainsi, il n'est pas possible d'évaluer les influences de ces techniques d'autant plus que les échantillons n'ont pas été analysés directement, mais suite à une extraction ;
- la sélection des rapports reproductibles est discutable puisqu'elle a été réalisée précisément en cherchant ceux qui fournissaient des résultats identiques entre les échantillons non évaporés et ceux évaporés provenant de la même source. De plus, le nombre de rapports et les composés sur lesquels ils portent sont différents entre les deux parties du travail ;
- le lecteur ne sait pas sur quelles bases les comparaisons des résultats ont été effectuées, ainsi il n'est pas possible de savoir si celles-ci sont justifiées ;
- finalement, il aurait été préférable que la validation des résultats (test à l'aveugle) soit réalisée sur la base de nouveaux échantillons et non pas sur ceux employés pour définir la méthode.

En 2004, **Gassner** a réalisé une étude sur des échantillons d'essence prélevés dans des stations-service en Suisse [Gassner 2004].

Dans la première partie de son travail, elle a observé l'évolution dans le temps de la composition de l'essence distribuée dans une station-service donnée. Elle a prélevé neuf échantillons d'essence dans cette station-service sur une période de deux mois ; entre chaque prélèvement, les cuves de la station ont été remplies au moins une fois. Chaque échantillon a été analysé trois fois par GC-MS et les aires de 23 pics (composés) d'intérêt ont été mesurées et standardisées. L'application du test de Welch a permis de différencier tous les échantillons entre-eux. Ainsi, les résultats de cette première partie démontrent que les remplissages successifs des cuves dans les stations-service jouent un grand rôle dans la composition finale de l'essence.

Dans la seconde partie de sa recherche, Gassner a comparé des échantillons d'essence prélevés le même jour dans des stations-service différentes. 16 échantillons ont été collectés et analysés par GC-MS. Ensuite, les mêmes mesures et traitement statistique que ceux réalisés dans la première partie ont été effectués. Les 16 échantillons ont pu être différenciés entre eux. Ainsi, les capacités de la GC-MS à différencier les échantillons d'essence liquide sont confirmées.

Sigman et ses collaborateurs ont utilisé une méthode de cartographie de covariance (covariance mapping) combinée à un t-test pour différencier des échantillons d'essence analysés par GC-MS [Sigman et al. 2007]. Chacun des dix échantillons d'essence collectés dans des stations-service de la région d'Orlando en Floride a été analysé trois fois. Une matrice de covariance a été calculée pour chaque échantillon puis des mesures de distance ont été établies entre les matrices de covariance des répliques d'un même échantillon et d'échantillons différents. L'application d'un t-test sur ces métriques de distance a montré qu'il était possible de différencier chacun des dix échantillons d'essence. Deux tests à l'aveugle ont ensuite été réalisés avec deux des dix échantillons : l'un a été correctement identifié alors que le second n'a été lié à aucun des échantillons.

L'approche proposée dans cette recherche est intéressante, toutefois elle porte sur

un nombre restreint d'échantillons et, comme le relèvent ses auteurs, elle n'a été évaluée que pour des échantillons non altérés. L'application à des échantillons d'essence évaporée semble très compliquée.

Hupp et ses collaborateurs ont analysé par GC-MS 25 échantillons de diesel prélevés dans 24 stations-service du Michigan sur une période de deux semaines; ces échantillons représentent 13 marques différentes [Hupp et al. 2008]. Dans le but d'associer ou de discriminer ces échantillons, les résultats d'analyses ont été évalués en recourant à des méthodes chimiométriques; le coefficient de corrélation de Pearson et l'analyse en composante principale (PCA) ont été appliqués aux données obtenues. Les échantillons issus d'une même marque présentent des coefficients de corrélation de Pearson élevés alors que ceux de marques différentes ont des coefficients plus faibles. La PCA a permis de classer les échantillons en quatre groupes différents. Cette recherche, clairement décrite, démontre l'utilité des méthodes chimiométriques pour comparer entre eux des échantillons de produits inflammables.

Cette étude a été poursuivie par **Marshall et ses collaborateurs** qui ont analysé le même type d'échantillons selon la même méthode analytique et en recourant aux mêmes traitements chimiométriques [Marshall et al. 2009]. Ils ont analysé cinq échantillons de diesel et ont également effectué un essai en déposant l'un des échantillons sur une matrice (coton) qu'ils ont brûlée et ils ont ensuite extrait chimiquement les résidus de diesel de la matrice avec du CS_2 . L'utilisation des coefficients de corrélation de Pearson et de la PCA dans le but d'associer les résidus de diesel au diesel inaltéré a montré des limitations. La corrélation entre ces deux types d'échantillons est faible et la PCA ne les a pas associés. Ces limitations sont certainement liées aux aspects suivants de la recherche qui ne semblent pas opportuns : faible nombre d'échantillons testés, stratégie d'altération de l'échantillon et méthode d'extraction utilisée.

Voirol a également analysé par GC-MS 54 échantillons de diesel provenant de 18 stations-service (trois échantillons par station) de la région lausannoise; six stations de trois marques différentes ont été sélectionnées [Voirol 2008]. Les trois échantillons de chaque station ont été prélevés sur trois jours consécutifs après un remplissage des cuves de la station. Différentes méthodes de prétraitement des données et différentes mesures de similarité ont été appliquées aux aires de 177 composés sélectionnés parmi les composés détectés dans les échantillons. Parmi les mesures de similarité testées, la distance Euclidienne est celle qui a permis de mieux différencier les échantillons de diesel. L'application de l'analyse en composante principale (PCA) a notamment permis de distinguer les échantillons en fonction de leur marque.

Cette recherche apporte des connaissances importantes quant aux performances des méthodes de prétraitement des données et des mesures de similarité testées. Elle démontre aussi que la complexité du marché de distribution du diesel et le manque d'informations accessibles à ce sujet complique l'interprétation des résultats.

Schwartz et ses collaborateurs ont publié les résultats de **Muccio** qui a mesuré par GC-IRMS les valeurs $\delta^{13}C$ des composés de huit liquides inflammables : deux solvants aromatiques, deux lubrifiants et deux essences de briquet contenant essentiellement des alcanes normaux et deux essences de térébenthine [Schwartz et al. 2013, Muccio 2010]. L'analyse de ces produits non altérés a montré que la GC-IRMS possède un certain potentiel afin de différencier entre eux les produits d'un même type. Par contre, l'analyse de l'extrait de ces produits brûlés sur un support a montré que la combustion

du produit crée un fractionnement isotopique qui induit un enrichissement des valeurs $\delta^{13}C$. Ce fractionnement est tel qu'il n'est pas possible de comparer de manière fiable un échantillon liquide avec des résidus brûlés. Bien que cette étude porte sur un nombre restreint d'échantillons, elle semble montrer que la GC-IRMS souffre de limitations dans la possibilité de comparer un produit inflammable non altéré avec les résidus du même produit extraits d'un support sur lequel il a été brûlé.

Muhammad et ses collaborateurs ont étudié la possibilité de différencier des échantillons de diesel provenant de différentes stations-service sur la base des valeurs $\delta^{13}C$ et δ^2H mesurées par GC-IRMS [Muhammad et al. 2013]. Ils ont prélevé un échantillon de diesel dans 45 stations situées dans différentes régions de l'île du Sud de Nouvelle-Zélande. Les valeurs $\delta^{13}C$ et δ^2H ont été mesurées pour les alcanes normaux de C_{12} à C_{23} ainsi que pour le pristane et le phytane de chaque échantillon. Les données obtenues ont été traitées par une analyse en composantes principales (PCA) et par une analyse de groupement. Ces deux analyses ont montré que les échantillons sont classés en trois groupes correspondant à différentes régions de l'île du Sud. Ainsi, selon les auteurs de cette recherche, il est possible de différencier les échantillons de diesel qui proviennent de différentes régions de l'île. Par contre, les résultats qu'ils ont obtenus ne permettent pas de différencier les échantillons provenant d'une même région. La PCA a également permis de mettre en évidence que les variables les plus discriminantes sont les valeurs δ^2H des alcanes normaux les plus volatils.

Vergeer et ses collaborateurs ont publié une approche proposant d'utiliser des rapports de vraisemblance (likelihood ratio) afin d'obtenir des valeurs numériques permettant d'exprimer la force de la preuve d'inférences de source obtenues dans le cadre de comparaisons d'échantillons d'essence [Vergeer et al. 2014]. 258 échantillons d'essence (indice d'octane 95 et plus élevé) ont été collectés de manière répétitive dans 15 stations-service de la région de La Haye aux Pays-Bas ; l'intervalle entre deux prélèvements dans une même station a été d'une semaine ou plus et il a été contrôlé qu'un remplissage des cuves de la station avait eu lieu entre chacun des prélèvements. Des échantillons ont été évaporés en laboratoire à partir de 42 des échantillons collectés ; chacun de ces 42 échantillons a été évaporé à trois taux différents, à savoir jusqu'à ce que le poids restants soit respectivement de 75, 50 et 25% du poids initial. Les différents échantillons ont été analysés par GC-FID et l'aire de 53 pics a été intégrée automatiquement. Trois méthodes permettant de calculer des rapports de vraisemblance sont présentées dans leur article ; deux sont basées sur des mesures de distance (similarité) et la troisième sur une méthode multivariable. Les deux méthodes basées sur des mesures de distance utilisent respectivement une sélection de 13 rapports des aires de pics (d1) et les aires d'un nombre de pics dépendant de leur pression de vapeur (d2). La méthode multivariable repose sur une modélisation des distributions de probabilités pour les deux hypothèses envisagées. Ces trois méthodes ont été appliquées à la comparaison d'échantillons d'essence évaporés avec des échantillons non évaporés. Les proportions de valeurs erronées des rapports de vraisemblance obtenus pour les comparaisons entre des échantillons provenant d'une même source (faux négatifs) sont de 1.7, 5.0 et 13.3% respectivement pour les méthodes basées sur les mesures de distance d1, d2 et pour la méthode multivariable. Pour ces mêmes méthodes, les proportions de valeurs erronées pour les comparaisons entre des échantillons provenant de sources différentes (faux positifs) sont respectivement de 0.649, 0.383 et 0.882%. Finalement, les trois méthodes ont également été appliquées à la comparaison d'échantillons d'essence évaporés. Les résultats obtenus sont similaires à ceux mentionnés ci-dessus pour la comparaison avec les échantillons non évaporés.

5.3 Dans le domaine de l'environnement

Kaplan et ses collègues définissent la “Forensic Environmental Geochemistry” comme une méthodologie scientifique développée pour identifier les dérivés du pétrole et autres contaminants environnementaux, et pour déterminer la source et la période d'une contamination [Kaplan et al. 1997]. Si la GC-MS permet d'identifier la présence d'essence dans un échantillon, Kaplan et al. proposent notamment d'utiliser l'IRMS pour caractériser et différencier différentes sources de contamination, même lorsque les échantillons sont dégradés.

Les recherches menées par **O'Malley et ses collaborateurs** ont montré que l'analyse isotopique de composés spécifiques (CSIA) possède un potentiel intéressant afin d'identifier la source d'hydrocarbures aromatiques polycycliques contenus dans des échantillons environnementaux [O'Malley et al. 1994, O'Malley et al. 1996]. Ils ont démontré le potentiel de cette technique en l'appliquant à des échantillons de sédiments prélevés dans un port et dans un estuaire qu'ils ont comparés à diverses sources potentielles de contaminants. Les rapports isotopiques des hydrocarbures aromatiques polycycliques provenant de ces sources ont montré une intervariabilité suffisante afin de les différencier entre elles. De plus, les valeurs mesurées se sont avérées stables lorsque les échantillons sont altérés, par exemple suite à une évaporation, une décomposition par la lumière et/ou une dégradation microbienne.

En 1997, **Mansuy et ses collaborateurs** ont discuté de la caractérisation de déversements de pétrole brut ou de produits dérivés de ce dernier dans l'environnement et de la problématique de l'identification de la source de ces déversements [Mansuy et al. 1997]. Ils mentionnent que ces tâches sont généralement accomplies en recourant à la GC ou la GC-MS et que les identifications sont basées sur la distribution moléculaire de certains composés ou plus spécifiquement sur le profil de biomarqueurs². Néanmoins, dans les cas où l'échantillon est altéré (évaporation, biodégradation, lavage à l'eau, etc.), les données obtenues par ces techniques d'analyse sont équivoques et ne permettent pas d'apporter de conclusion. Ils précisent qu'il est particulièrement difficile d'entreprendre de telles identifications à l'aide de ces techniques conventionnelles lorsqu'on est en présence d'essence ou de produits issus du raffinage du pétrole. Afin de remédier à cette problématique, ils proposent de recourir de manière complémentaire à la GC-IRMS.

Leur recherche a ensuite porté sur l'analyse par GC-IRMS d'échantillons de pétroles bruts et de pétroles légers issus du raffinage. Les différences significatives observées dans la composition isotopique de pétroles bruts provenant de diverses localisations ont permis de démontrer le pouvoir discriminant de cette technique. Ensuite, l'étude des effets de l'altération du produit initial sur sa composition isotopique a montré qu'une bonne corrélation était encore possible avec le produit non dégradé, alors que les chromatogrammes obtenus par GC montrent eux une forte diminution des composés les plus légers. Finalement, ils ont présenté l'application de cette technique à un cas de pollution par du pétrole léger dans lequel ils ont raisonnablement pu déterminer la source du déversement.

2. “Biomarkers as originally defined by Eglinton and Calvin [Eglinton et Calvin 1967] are organic compounds in crude oils whose carbon skeletons can be related to their precursor molecules that occur in a living system.” [Philp et al. 2002]

Whiticar et Snowdon ont analysé, par GC-IRMS, 42 échantillons de pétrole provenant du bassin sédimentaire de l'Ouest du Canada [Whiticar et Snowdon 1999]. Ces échantillons ont été comparés entre eux sur la base des rapports isotopiques stables en carbone de leurs composés présents dans la fraction de l'essence (C_5-C_8). L'analyse de groupement hiérarchique a été appliquée à ces comparaisons permettant ainsi une approche non subjective. Cette recherche a montré une variation importante des rapports isotopiques entre les différents composés d'un même pétrole et entre les mêmes composés des différents pétroles, une bonne répétabilité des résultats ainsi qu'un grand potentiel afin d'établir un lien entre deux pétroles issus de la même source ou entre un pétrole et une source. Elle a également permis de confirmer que les pétroles provenant de la même source ou de sources similaires présentent des signatures isotopiques qui sont fortement corrélées.

Morrison a publié en 2000, une revue critique des techniques forensiques appliquées au domaine de l'environnement [Morrison 2000*b*]. Ces dernières sont notamment employées afin d'identifier l'origine de pollutions et la période à laquelle elles se sont produites. Il ressort de la deuxième partie de sa revue que les isotopes ont déjà passablement été utilisés pour identifier la source de contaminations d'hydrocarbures dans le domaine de l'environnement [Morrison 2000*c*]. De plus, Morrison relève que les rapports isotopiques sont plus stables que des rapports de concentrations chimiques. Cependant, il note que les rapports isotopiques des fractions les plus légères sont moins stables que ceux des fractions les plus lourdes. Un autre avantage du recours aux analyses isotopiques pour les hydrocarbures est que cette technique est complémentaire à la GC et/ou à la GC-MS.

Un article de **Davidson et Creek** traitant de l'utilisation des additifs de l'essence pour les investigations dans le domaine de l'environnement est paru en 2000 [Davidson et Creek 2000]. Ils se sont plus particulièrement intéressés au MTBE ; ses caractéristiques physicochimiques, très soluble dans l'eau et très difficilement dégradable, en font un composé clé lors d'investigations concernant des pollutions par de l'essence, notamment afin d'aider à identifier la source, la période et le nombre de déversements. Les auteurs relèvent que l'identification de la source à partir de la présence d'additifs fonctionne bien lorsqu'il s'agit de différencier de l'essence ancienne (sans composés oxygénés) d'une essence récente qui contient ce type de composés. Par contre, depuis que l'adjonction de MTBE à l'essence s'est généralisée, cette approche est difficilement applicable à un cas où il s'agit de différencier deux essences récentes, car la présence de MTBE n'est plus un critère pertinent.

En 2001, **Stout et ses collaborateurs** ont présenté la stratégie et la méthodologie appliquée à un cas de déversement de fioul lourd dans une voie de navigation afin de tenter de corréler le fioul déversé avec 66 sources potentielles [Stout et al. 2001*b*]. Les analyses des divers échantillons ont été réalisées par GC-FID et par GC-MS. Sur la base de ces analyses, ils ont calculé 45 "indices de diagnostics" basés sur la composition en hydrocarbures aromatiques polycycliques et en biomarqueurs des échantillons. 19 indices qui n'étaient pas influencés par les phénomènes d'altération et qui étaient mesurés précisément ont finalement été retenus sur la base de l'analyse de leurs déviations standard relatives. Les données des indices sélectionnés ont ensuite été évaluées à l'aide d'une analyse en composante principale. Cette analyse a permis de mettre en évidence des différences subtiles entre la plupart des sources potentielles de fioul et le fioul déversé et d'identifier six navires qui transportaient du fioul qui est fortement corrélé à celui déversé.

Dans le même ordre d'idée, **Daling et ses collaborateurs** ont publié une méthodologie assez similaire pour la comparaison de produits pétroliers dans des cas de déversements [Daling et al. 2002]. Cette méthodologie reposant sur des schémas décisionnels pertinents propose d'analyser les échantillons par GC-FID (analyse de screening) et par GC-MS. 24 rapports de diagnostic (rapports entre certains hydrocarbures aromatiques polycycliques et entre certains biomarqueurs) sont calculés à partir des analyses par GC-MS. Seuls les rapports de diagnostic les plus stables (mesurés précisément et peu influencés par les phénomènes d'altération) sont sélectionnés; les rapports présentant une déviation standard relative inférieure à 5-10% sont retenus. Pour une comparaison entre deux échantillons, Daling et ses collaborateurs proposent d'utiliser une méthode de régression linéaire où les variations relatives de chaque rapport de diagnostic retenu sont calculées en utilisant la mesure du *t* de Student. Pour les comparaisons d'un plus grand nombre d'échantillons, ils recommandent de recourir à des analyses en composante principale.

En 2002, **Philp et ses collaborateurs** ont publié un article qui présente l'utilisation de la GC-IRMS pour lier des déversements d'huile ou de produits raffinés (notamment l'essence) dans l'environnement avec des sources suspectées [Philp et al. 2002]. Selon eux, la GC-MS peut être utilisée pour réaliser de tels liens. Néanmoins, l'absence ou la faible concentration de biomarqueurs, en particulier pour les produits raffinés, rend l'utilisation de cette technique difficile. La GC-IRMS représente une technique alternative et complémentaire qui permet de mesurer le profil isotopique caractérisant un produit. Ce dernier permet d'établir des liens entre des produits raffinés.

Lorsqu'un produit est déversé dans l'environnement, il va subir des altérations dues à l'évaporation, au lavage par l'eau et à la biodégradation. Cependant l'utilisation de la GC-IRMS reste envisageable, car seuls les composés les plus légers subissent un fractionnement isotopique. Les composés les plus lourds ne semblent pas subir de tel fractionnement et permettent toujours de caractériser isotopiquement le produit déversé.

Plusieurs exemples de cas pratiques, dans lesquels des liens entre un produit déversé dans l'environnement et une source suspectée ont été réalisés, sont présentés dans cet article.

Dans un article paru en 2002, **Smallwood et ses collaborateurs** ont analysé la composition isotopique en carbone d'essences par GC-IRMS [Smallwood et al. 2002]. Aux États-Unis, l'essence est le principal polluant des eaux souterraines, ainsi la GC et la GC-MS sont utilisées pour identifier ce polluant dans des prélèvements de sol ou d'eaux souterraines. L'utilisation de ces techniques afin de remonter à la source de ces pollutions est extrêmement difficile, car une forte évaporation de l'échantillon indiciaire peut modifier sa composition, surtout au niveau des composants les plus volatils. Une analyse comparative par rapport à un échantillon prélevé dans un réservoir pouvant être à l'origine de la pollution devient alors très ardue.

Dans cet article, il est discuté de l'utilisation de la GC-IRMS qui semble être plus adaptée à l'identification de la source d'une pollution. 19 échantillons d'essence ont été prélevés dans des stations-service et des raffineries des États-Unis. Chaque échantillon a été analysé quatre fois. Dans un premier temps, l'analyse de la composition isotopique en carbone a porté sur 46 composants des échantillons d'essence et par la suite, les données de 16 composants ont été sélectionnées pour les tests statistiques. Le Student's *t*-test a été appliqué à la valeur moyenne $\delta^{13}C$ des 16 composants de chacun des 19 échantillons; ce test statistique a permis de différencier tous les échantillons entre eux

sur la base d'au minimum deux composants.

Trois échantillons ont été évaporés à température ambiante durant une semaine ; chaque échantillon a été analysé après 24, 48, 120 et 168 heures. Pour chaque échantillon, ces analyses ont été comparées aux analyses des produits non évaporés ; les observations suivantes ont pu être faites :

- plus le temps d'évaporation augmente, plus le nombre de composants détectés diminue ; ainsi après 168 heures, plus aucune identification ne pourrait être envisagée à partir d'une analyse par GC ou GC-MS ;
- bien que certains composants subissent un fractionnement isotopique dû à l'évaporation, au moins 67% des composants de l'échantillon évaporé qui sont encore détectés restent isotopiquement similaires à ceux de l'échantillon non évaporé. Après une semaine, les composés encore détectés parmi ceux étudiés sont les plus lourds, à savoir : le 1,2,3,4-tetraméthylbenzène, deux dérivés du C_{11} , le naphthalène et les 1 et 2-méthyl-naphthalène ; les valeurs isotopiques ne sont pas significativement différentes de celles mesurées pour l'échantillon non évaporé, les déviations standards mesurées allant de $\pm 0.14\%$ à $\pm 0.72\%$.

Un échantillon a également été mélangé et laissé en contact avec de l'eau durant une semaine, puis il a été analysé par GC-IRMS. 21 composants ont été mis en évidence dans cet échantillon et seuls sept présentaient une grande variation de la valeur moyenne $\delta^{13}C$ par rapport à l'échantillon initial.

Ainsi, la GC-IRMS présente des résultats encourageants pour la comparaison d'échantillons contaminés en essence avec un échantillon provenant d'une source potentielle. Il aurait été intéressant que les taux d'évaporation des échantillons soient exprimés en pourcentage du poids initial plutôt qu'en nombre d'heures.

En 2003, **Budzinski et ses collègues** ont publié un article sur le potentiel de l'analyse isotopique d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) quant à la détermination de leur source [Budzinski et al. 2003]. Ils rappellent que les PAH sont des polluants organiques dont les origines peuvent être multiples. Ils relèvent que les caractéristiques propres à chacune de ces sources peuvent être altérées par des transformations physiques, chimiques et microbiennes. Ainsi, si l'analyse des PAH est basée uniquement sur des caractéristiques moléculaires ou des rapports de concentration (analyses par GC-MS), l'élucidation de la source peut être problématique, principalement dans les cas où les échantillons sont dégradés. Afin de remédier à cette problématique et d'améliorer la caractérisation de la source, les auteurs conseillent d'analyser également la composition isotopique en carbone des PAH par GC-IRMS. En effet, cette composition isotopique dépend de la source utilisée pour la synthèse du composé, de la voie de biosynthèse et des conditions environnementales (origine géographique, température, etc.). Selon eux, cette approche est utile pour l'identification d'échantillons altérés, car la composition isotopique des hydrocarbures n'est pas affectée par la dégradation de l'échantillon, contrairement aux distributions moléculaires des composés.

Une application pratique du recours à l'analyse du profil isotopique d'échantillons dans le but d'identifier leur source est présentée. Ces analyses ont été réalisées suite à la catastrophe du pétrolier l'Erika, afin de déterminer si les pollutions relevées pouvaient toutes être attribuées à ce pétrolier ou pouvaient provenir de dégazages réalisés par d'autres pétroliers [Mazeas et Budzinski 2002]. La GC-IRMS a notamment été utilisée en complément à la GC-MS pour identifier les sources des différents échantillons prélevés. Ainsi, malgré le fait que ces échantillons aient pu être dégradés suite à leur contact avec l'eau, il a pu être mis en évidence que certains échantillons ne provenaient pas de l'Erika mais d'autres pétroliers.

Christensen et ses collaborateurs ont publié une méthodologie, basée sur l'analyse par GC-MS de rapports de diagnostic, pour l'identification de déversements de produits pétroliers [Christensen et al. 2004]. Leur méthodologie intègre notamment la détection de variables aberrantes, l'analyse de données multivariées par l'analyse en composante principale (PCA), l'estimation des incertitudes et le traitement statistique des résultats de la PCA permettant d'évaluer si deux produits pétroliers peuvent avoir une source commune. Dans cet article, ils présentent également les résultats de l'application concluante de cette méthodologie à des échantillons analysés dans le cadre d'un test de compétence.

Carraze et ses collaborateurs ont proposé de caractériser les détergents contenus dans l'essence par une source d'ionisation par électrospray avec détection par spectrométrie de masse (ESI-MS) [Carraze et al. 2004]. Au total, sept échantillons d'essence provenant d'Autriche, de Hongrie, d'Uruguay et du Chili ont été analysés par cette technique. Les détergents contenus dans les deux échantillons européens diffèrent au niveau de leur masse moléculaire et de la distribution des ions (distances entre ces derniers). Par contre, les additifs détersifs des essences d'Amérique du Sud présentent tous des similitudes. La plupart des détergents observés dans cette étude sont composés de polymères d'oxyde de propylène.

Malgré le nombre évidemment insuffisant d'échantillons analysés dans cette étude, la technique montre déjà un faible pouvoir discriminatoire. De plus, aucune indication n'est fournie sur le comportement des détergents lorsque les échantillons sont altérés (évaporation).

Eide et Zahlsen ont utilisé la même technique d'analyse afin de différencier quatre échantillons de pétrole brut considérés individuellement ou sous forme de mélange de deux d'entre eux [Eide et Zahlsen 2005]. Ils sont parvenus à différencier ces échantillons entre eux en recourant à des techniques de chimométrie, néanmoins les critiques faites à l'égard de l'étude précédente s'appliquent également ici, à savoir un échantillonnage restreint et aucune considération en cas d'altération.

Saber et ses collaborateurs exposent également les limitations de l'utilisation de la GC-FID ou de la GC-MS dans le domaine de l'environnement lorsque les échantillons sont altérés par des processus environnementaux [Saber et al. 2005]. Ils conseillent alors le recours à la GC-IRMS qui permet de mesurer les rapports isotopiques qui ne changent pas de manière aussi significative que la composition moléculaire des composés. Finalement, ils illustrent leurs propos par le biais d'une application pratique – concernant l'identification d'une source de contamination environnementale – dans laquelle les avantages de la GC-IRMS sont mis en évidence.

Boyd et ses collègues ont appliqué la GC-IRMS dans le domaine de l'environnement afin de tenter d'identifier la source de pollutions survenues dans un cours d'eau [Boyd et Coffin 2004, Boyd et al. 2006]. Ils ont prélevé des échantillons d'hydrocarbures présents dans ce cours d'eau et des échantillons de comparaison dans les réservoirs de bateaux. Ils ont ensuite mesuré par GC-IRMS la composition isotopique en carbone de plusieurs composés de ces échantillons. Ces résultats ont été interprétés à l'aide de trois tests statistiques multidimensionnels : l'analyse de variance multidimensionnelle, l'analyse en composantes principales et le groupement hiérarchique. Le premier de ces tests a permis de mettre en évidence une bonne différenciation entre les différents échantillons. Les deux

autres tests ont montré une étroite connexité entre deux échantillons de comparaison et deux prélèvements réalisés dans le cours d'eau. Selon les auteurs de cette recherche, ces résultats montrent que l'analyse isotopique de composés permet de différencier les sources de contamination par des hydrocarbures dans le domaine de l'environnement. Ils précisent que si le nombre de composés sur lesquels porte l'analyse est augmenté, cela permettra d'augmenter le pouvoir discriminatoire de la méthode.

Dans cette étude, il est regrettable que le potentiel de la GC-IRMS à différencier des échantillons d'hydrocarbures n'ait pas été validé avant que cette technique ne soit appliquée à l'identification de la source de pollution.

Selon **Lentini**, des outils permettant d'identifier la source de déversements de produits pétroliers ont été développés dans le domaine de l'environnement, cependant les chercheurs de ce domaine ont l'avantage, par rapport au domaine des incendies, d'avoir affaire à de grandes quantités de produit, ce qui facilite la caractérisation de ce dernier [Lentini 2006].

Gaines et ses collaborateurs ont analysé par GC-MS 14 échantillons de diesel provenant de raffineries des Etats-Unis et du Canada [Gaines et al. 2006]. Ils ont extrait 313 rapports de hauteurs de pics de leurs résultats d'analyse. L'analyse en composante principale a été appliquée à ces données dans le but de réduire le nombre de rapports nécessaire à différencier les échantillons. Au final, neuf rapports de hauteurs de pics se sont avérés être suffisants pour décrire la variabilité des échantillons et permettre de les différencier. Cette recherche montre notamment l'utilité de ce type de méthode chimométrique afin de déterminer les composés d'intérêt permettant de caractériser un produit issu du pétrole.

O'Sullivan et Kalin ont étudié la variation isotopique en carbone et en hydrogène de 28 échantillons d'essence provenant de 28 pays différents répartis sur l'ensemble des cinq continents [O'Sullivan et Kalin 2008]. Premièrement, ils ont mesuré la valeur isotopique globale en carbone et en hydrogène de ces échantillons par EA-IRMS afin d'examiner l'étendue de ces valeurs. Les valeurs $\delta^{13}C$ varient de -33,5 à -25,9 ‰ et celles δ^2H de -145,5 à -73,2 ‰. O'Sullivan et Kalin expliquent la plus grande variation isotopique en hydrogène par le fait que l'hydrogène pourrait être plus facilement sujet à des modifications isotopiques lors de la formation du pétrole brut et lors des différentes étapes du raffinage. Par la suite, ils ont analysé la composition isotopique en carbone de 19 composés de ces échantillons par GC-IRMS. Chacun de ces 19 composés présente une variation isotopique significative et l'application du Student's t-test à ces données (selon la méthode proposée par Smallwood et ses collaborateurs [Smallwood et al. 2002]) a permis de montrer que :

- la plupart des échantillons ont plus de onze composés significativement différents ;
- une faible proportion (0.1%) des échantillons ont moins de cinq composés significativement différents.

Cette recherche confirme les résultats encourageants obtenus par Smallwood et ses collaborateurs en 2002. Il aurait été intéressant que la composition isotopique en hydrogène soit également mesurée et que des analyses soient réalisées avec des échantillons évaporés.

Heo et ses collaborateurs ont analysé la composition isotopique d'échantillons d'essence produits par les quatre principales compagnies pétrolières (S-Oil, SK, GS et Hyundai) de la Corée du Sud afin de tenter de les différencier [Heo et al. 2012]. Ils ont prélevé dix échantillons d'essence, dans dix stations différentes, pour chacune des

quatre compagnies. Chaque échantillon a été analysé par EA-IRMS afin de mesurer leurs valeurs isotopiques globales en carbone et en hydrogène. Les valeurs moyennes obtenues pour chaque compagnie sont similaires à l'exception de la compagnie S-Oil. Heo et ses collaborateurs ont également mesuré la composition isotopique en carbone de six composés des différents échantillons par GC-IRMS. Les valeurs isotopiques du MTBE et de l'o-xylène contenus dans les échantillons provenant de la compagnie S-Oil sont clairement différenciables de celles des trois autres compagnies. Afin de tenter de différencier les échantillons prélevés en fonction de la compagnie les ayant produits, des analyses statistiques (notamment l'analyse discriminante linéaire) ont été appliquées aux mesures obtenues par GC-IRMS. Les échantillons issus des compagnies SK et Hyundai n'ont pas pu être totalement séparés alors que les échantillons provenant des deux autres compagnies ont clairement pu être différenciés.

Il aurait pu être intéressant de mesurer les valeurs isotopiques en carbone d'un plus grand nombre de composés de l'essence. Ceci aurait peut-être permis une meilleure discrimination des échantillons issus des différentes compagnies.

Harvey et ses collaborateurs ont réalisé une étude préliminaire afin de déterminer le potentiel de la GC-IRMS à différencier des échantillons de diesel [Harvey et al. 2012]. Ils ont analysé quatre échantillons de diesel provenant de régions différentes aux Etats-Unis. Les alcanes normaux contenus dans ces échantillons ont été isolés (adduction d'urée) et leur composition isotopique en carbone et en hydrogène a été mesurée. Les valeurs obtenues ont été évaluées par des tests statistiques (analyse de variance et analyse en composantes principales). Bien que le nombre d'échantillons analysés soit faible, l'analyse par GC-IRMS et les traitements statistiques réalisés ont montré qu'il était possible de différencier les différents échantillons. A relever que les différences relevées entre les échantillons sont plus marquées pour les profils isotopiques du carbone que pour ceux de l'hydrogène.

Pour plus de détails ou des informations complémentaires sur les applications dans le domaine de l'environnement, le lecteur peut consulter les revues réalisées par **Philp** et par **Udrisard** [Philp 2007, Udrisard 2010]. L'ouvrage de **Wang et Stout** fournit également une excellente revue de la question du profilage chimique et de l'identification de source de déversements pétroliers [Wang et Stout 2007].

5.4 Synthèse et discussion

Les additifs de l'essence ne représentent pas une caractéristique suffisamment distinctive afin de différencier ou d'inférer la source commune d'échantillons d'essence. En effet, les études qui se sont appuyées sur les additifs au plomb [Frank 1980, Chan 1981, Hirz 1989] et qui présentaient un potentiel manifeste ne sont bien évidemment plus d'actualité depuis la suppression de ces additifs.

Les additifs utilisés de nos jours (tel que le MTBE) sont devenus d'un emploi tellement généralisé que les résultats obtenus sont peu encourageants [Davidson et Creek 2000]. Ceci semble également valable pour les détergents contenus dans l'essence [Carraze et al. 2004]. De plus, les additifs présentent un intérêt modeste en raison de leur faible concentration dans l'essence et des quantités infimes de produit détecté dans les résidus d'incendie [Dolan et Ritacco 2002]. La plupart des additifs possèdent un point d'ébullition qui est bas, de sorte que généralement, lorsque l'échantillon est soumis à la chaleur ces composés disparaissent [Hirz 1989]. Par conséquent, il est inconcevable d'appliquer l'analyse des additifs aux débris d'incendie dans le but de caractériser les traces d'essence qui peuvent s'y trouver.

Selon Mauzey, les colorants présents dans l'essence ne sont pas utiles pour la différenciation d'échantillons d'essence car les mêmes colorants sont utilisés par la plupart des compagnies [Mauzey 1979]. Il précise que les colorants ne sont pas employés afin de différencier les raffineries mais pour distinguer les différentes qualités d'essence. Trimpe et Chasteen [Trimpe et Chasteen 2002] sont également de cet avis et discutent des limitations des résultats obtenus par Pearce [Pearce 1976] en se basant sur l'étude menée par Moss et ses collaborateurs [Moss et al. 1982] qui ont bien cerné et expliqué la problématique liée à l'utilisation des colorants afin de lier des échantillons d'essence. De plus, les colorants ne peuvent pas être facilement extraits des débris d'incendie car ils sont généralement non volatils [Bertsch et al. 1993].

Différentes techniques d'analyse ont été expérimentées sur des échantillons d'essence, de dérivés du pétrole, voire de pétrole brut, en vue de les caractériser ou de les différencier, notamment par spectroscopie à fluorescence tridimensionnelle [Alexander et al. 1987, Sheff et Siegel 1994], GC-MS/MS [Sutherland 1997], spectrométrie FT-UV [Steers et al. 1999], EI FT-ICR [Rodgers et al. 2001], GCxGC [Frysinger et Gaines 2002], ESI-MS [Carraze et al. 2004, Eide et Zahlsen 2005]. Néanmoins, toutes ces applications souffrent de problématiques diverses qui ont été précédemment discutées et la plupart de ces recherches s'apparentent plus à des tâtonnements qu'à des mises en pratique abouties.

De loin plus abouties sont les études qui se fondent sur la composition moléculaire de l'essence par GC-MS. Plusieurs études ont démontré qu'il est possible de différencier des échantillons d'essence liquide par GC-MS [Mann 1987*a*, Sandercock et Du Pasquier 2003, Sandercock et Du Pasquier 2004*a*, Sandercock et Du Pasquier 2004*b*, Gassner 2004]. Doble et ses collaborateurs ont même montré qu'il était possible de classer des échantillons d'essence analysés par GC-MS en fonction de leur qualité ("premium" et "regular") [Doble et al. 2003]. Par contre, l'étude de Sandercock et Du Pasquier a montré les limites de cette technique lorsque les échantillons sont évaporés [Sandercock et Du Pasquier 2004*a*]. Cette limitation avait déjà été relevée par Mann qui mentionnait encore les limitations dues à la méthode d'extraction, aux interférences avec les produits de pyrolyse ou encore la dégradation microbienne [Mann 1987*b*].

Ce fait est également relevé dans plusieurs recherches dans le domaine de l'environnement et traitant de la contamination par des produits issus du pétrole [Mansuy et al. 1997, Mazeas et Budzinski 2002, Philp et al. 2002, Pond et al. 2002, Smallwood et al. 2002, Budzinski et al. 2003, Saber et al. 2005]. Toutefois, dans ce domaine, certaines stratégies d'analyse recourant à l'examen de rapports de diagnostic (rapports entre certains hydrocarbures aromatiques polycycliques et entre certains biomarqueurs) a été mise en place et a montré des résultats encourageants [Stout et al. 2001b, Daling et al. 2002, Christensen et al. 2004]. Les résultats obtenus par Barnes et ses collaborateurs pour des échantillons d'essence évaporée montrent également que le recours à des rapports de pics consécutifs est une stratégie intéressante [Barnes et al. 2004].

L'ensemble de ces recherches démontre incontestablement la variabilité spatiale et temporelle de l'essence qui est distribuée dans les stations-service; cela avait d'ailleurs également été établi par les recherches antérieures de Frank et de Chan [Frank 1980, Chan 1981]. Les remplissages successifs des cuves des stations-service entraînent des modifications continues du profil de l'essence. Cette importante variabilité représente ainsi l'axiome essentiel de la présente recherche qui vise à inférer la source de traces d'essence. Par contre, ces quelques études ne mettent pas assez en avant certaines problématiques rencontrées lorsqu'il s'agit de réaliser ce type d'inférences. La recherche de Hennig a notamment montré qu'il est impossible d'inférer l'identité (en terme de marque, par exemple) de la source d'un échantillon d'essence, mais qu'il est par contre possible de comparer des échantillons entre eux, afin d'évaluer la possibilité qu'ils partagent une source commune [Hennig 1982]. La deuxième partie de la recherche de Mann révèle les problématiques rencontrées lorsque les résultats sont appliqués à des cas réels; hormis les cas où une exclusion de source commune peut être prononcée entre deux échantillons, l'évaluation des résultats représente une tâche très ardue [Mann 1987b]. En effet, afin d'interpréter au mieux les résultats il est nécessaire de pouvoir déterminer à quel point deux échantillons sont similaires tout en sachant qu'ils ont pu subir des altérations différentes (évaporation, interférences avec des produits issus de la matrice, etc.). De plus, il faut également connaître la fréquence d'apparition des similitudes observées dans d'autres échantillons d'essence. Ainsi, afin d'être en mesure d'incorporer au mieux tous ces paramètres dans un processus d'interprétation des résultats, il est indispensable de mener une étude approfondie permettant de rassembler des informations sur chacun des paramètres identifiés.

L'ensemble des éléments discutés ci-dessus montre que dans une telle étude il est indispensable en premier lieu de définir la notion de source et le niveau qui est visé; cette définition n'est que rarement présentée dans les recherches citées dans cet état de l'art. De plus, l'inférence de source d'essence requiert de disposer d'informations sur les distributions de l'intravariabilité et de l'intervariabilité afin de pouvoir déterminer le pouvoir discriminant de la méthode. Dans de nombreuses recherches, l'évaluation de ces variations repose sur un nombre restreint d'échantillons et l'intravariabilité n'est parfois pas ou peu étudiée.

Une technique alternative à la GC-MS est employée dans le domaine de l'environnement en présence d'échantillons dégradés (évaporation, lavage avec de l'eau ou altération microbienne), il s'agit de la GC-IRMS qui a déjà connu plusieurs applications afin d'établir un lien entre des produits pétroliers et une source potentielle [Mansuy et al. 1997, Mazeas et Budzinski 2002, Philp et al. 2002, Budzinski et al. 2003]. Cette technique a également montré des résultats encourageants pour la comparaison d'échantillons d'essence [Smallwood et al. 2002, O'Sullivan et Kalin 2008, Heo et al. 2012] et de diesel [Harvey et al. 2012, Muhammad et al. 2013].

Les données fournies par les rapports isotopiques sont moins sujettes aux altérations chimiques que celles relatives à la composition moléculaire. Cet avantage est mis en oeuvre par la GC-IRMS qui permet de caractériser chaque composé séparément (analyse isotopique de composés spécifiques). Ainsi, chaque composé peut être interprété indépendamment des autres, alors que pour la GC-MS, l'interprétation des résultats est basée sur l'interdépendance de plusieurs composés ce qui implique que ces composés ou des classes de composés doivent rester inaltérés [Mansuy et al. 1997, Yanik et al. 2003].

L'application de cette technique au domaine des incendies et à l'analyse des débris d'incendie n'a été évaluée que succinctement [Jasper et al. 2001, Jasper et al. 2002, Schwartz et al. 2013]. De plus, bien que cette technique d'analyse semble fournir des données qui ne sont pas affectés par les processus d'altération (notamment l'évaporation), elle nécessite encore d'être validée [Mansuy et al. 1997]. Cette validation se justifie d'autant plus qu'une étude récente a montré que la GC-IRMS présente des limitations dans la possibilité de comparer un produit inflammable non altéré avec les résidus brûlés du même produit [Schwartz et al. 2013].

Ainsi, cette présente recherche vise à contribuer à combler ces manquements en réalisant une étude reposant sur un échantillonnage suffisant, permettant d'évaluer l'influence de l'évaporation sur la composition de l'essence et basée sur l'interprétation des résultats d'une manière scientifique et objective.

Deuxième partie

Partie pratique

Chapitre 6

Hypothèses de travail

La définition de la problématique de la recherche au travers de la formulation d'un ensemble d'hypothèses représente la première étape fondamentale identifiée dans l'approche méthodologique proposée [Gentile et al. 2011]. Cette étape permet de clarifier le but de la recherche et conditionne l'approche subséquente devant être adoptée. Dans un processus d'inférence de source, l'ensemble des hypothèses formulées est directement lié à la définition qui est faite de la source. Afin de définir de manière optimale cette notion de source, il est nécessaire de connaître les caractéristiques (production, distribution, etc.) liées à la matière d'intérêt.

6.1 Préambule

Les différentes hypothèses de travail qui sont exposées dans ce chapitre sont formulées en rapport avec l'essence. Ce produit inflammable a été sélectionné parmi ceux rencontrés lors d'analyses de débris d'incendie car c'est le produit qui est le plus fréquemment utilisé par les auteurs d'incendies volontaires (voir le point 2.5.1). De plus, l'essence est constituée d'un grand nombre de composés qui appartiennent à différentes familles (alcane normaux, ramifiés et cycliques ainsi que les hydrocarbures aromatiques) et qui possèdent un bon pouvoir de séparation en composé unique par les méthodes de chromatographie (voir le point 2.3.2) [Whiticar et Snowdon 1999]. Ces facteurs représentent des critères prépondérants quant au choix du produit inflammable sur lequel réaliser une étude.

6.2 Hypothèse 1 : La composition de l'essence présente une grande variabilité

Plus qu'une hypothèse en tant que telle, cette affirmation représente le postulat de départ devant nécessairement être posé pour construire la suite de cette recherche. Vu les différentes étapes de la distribution des produits pétroliers présentées au chapitre 4, plusieurs facteurs – qui sont représentés sur la figure 4.5 – peuvent influencer la composition finale de l'essence.

La variabilité de la composition de l'essence peut être étudiée aux trois niveaux suivants : qualitative, quantitative et isotopique. Les variations de l'essence au niveau de sa composition qualitative et quantitative sont discutées ci-après, alors que la variation isotopique est traitée au point 6.3.

Les facteurs pouvant influencer sur les compositions qualitative et quantitative de l'essence sont notamment l'origine du pétrole brut, les procédés de raffinage et la complexité

du marché de distribution ; ils sont discutés ci-après.

6.2.1 L'origine du pétrole brut

Il est évident que le premier facteur qui influence la composition chimique finale des produits finis est la matière de base, le pétrole brut [Uhler et al. 2001, Lentini 2006]. Les pétroles bruts provenant de différents champs pétroliers de la planète diffèrent par leur composition chimique qualitative et quantitative, leur aspect et leur densité [Mauzey 1979, Union Pétrolière 2001]. Le pétrole brut contient des dizaines de milliers d'hydrocarbures individuels et les variations dans sa composition sont la conséquence de multiples facteurs, tels que la nature de la source du matériel organique, l'histoire géologique et thermique, les modifications chimiques qui se produisent lors de la formation et de la migration du pétrole, ainsi que les altérations chimiques dues à la biodégradation, l'oxydation ou la dissolution sélective. L'ensemble de ces facteurs tend à démontrer qu'il existe une grande variabilité chimique au niveau de la composition qualitative et quantitative des pétroles bruts [Wang et al. 1999, Morrison 2000*a*, Stout et al. 2002, Wang et Stout 2007].

6.2.2 Les procédés de raffinage

Les procédés de raffinage représentent le second facteur – après l'origine du pétrole brut – qui influe la signature hydrocarbonique d'un produit issu du raffinage du pétrole [Lentini 2006, Wang et Stout 2007]. Selon Uhler et ses collaborateurs, la configuration d'une raffinerie et les procédés de raffinage auxquels elle a recours donnent une signature chimique quantitative qui est spécifique à ses produits. Une autre raffinerie, configurée différemment ou utilisant d'autres procédés, produira différentes signatures chimiques bien que les deux raffineries produisent des produits qui répondent aux mêmes exigences (qualitative) du marché [Uhler et al. 2001]. Ils précisent que les principes de base du raffinage sont communs à toutes les raffineries, néanmoins il n'y a pas deux raffineries qui sont construites à l'identique et il n'y a pas deux raffineries qui produisent – au niveau moléculaire – des produits finis qui soient identiques. Chacune des opérations de traitement du pétrole brut et de raffinage contribue à modifier la signature chimique quantitative du produit fini. La complexité de l'ensemble des procédés mis en oeuvre dans une raffinerie a été illustrée par la figure 4.3.

Ainsi, en raison des dissimilitudes entre les pétroles bruts, des variations dans les processus de raffinage et de leur complexité, les produits finis possèdent des compositions chimiques quantitatives qui diffèrent les unes des autres [Mauzey 1979, Wang et al. 1999, Wang et Stout 2007].

En ce qui concerne plus particulièrement l'essence, Stout et ses collaborateurs relèvent que les différentes raffineries produisent l'essence de différentes manières, c'est à dire en recourant à un ensemble de procédés de raffinage différents. Les différences ainsi créées au niveau de la composition chimique quantitative de l'essence sont cruciales d'un point de vue forensique, où il est nécessaire de démontrer qu'il est possible de différencier des échantillons d'essence [Stout et al. 2001*a*]. De plus, afin d'obtenir une essence qui réponde aux exigences du marché, il est nécessaire de mélanger des produits provenant de différentes unités de la raffinerie (produits issus des diverses voies de conversion) ; chacun de ces produits possède une composition présentant une grande variabilité quantitative et une nouvelle composition est ainsi créée à chaque mélange de ces produits [Morrison 2000*d*, Peschier 2003].

6.2.3 La complexité du marché de distribution

Les mélanges aux raffineries, dans les grands dépôts et dans les cuves des stations-service

Peschier mentionne que les mélanges successifs, entre d'anciens et de nouveaux lots, qui interviennent aussi bien dans les réservoirs des raffineries, des camions-citernes et des stations-service tendent à produire des mélanges qui ont une composition quantitative très variable [Peschier 2003]. Lentini partage le point de vue de Peschier ; selon lui, le troisième facteur qui agit sur la composition de l'essence regroupe tous les phénomènes survenant après que l'essence ait quitté la raffinerie, tels que les mélanges dans les cuves des stations-service [Lentini 2006]. Il estime que ces cuves sont rarement vides avant les remplissages et que, par conséquent, le contenu de la cuve acquiert une "identité" temporaire à chaque remplissage. DeHaan conçoit également que la composition de l'essence se modifie lors de sa distribution, notamment dans les réservoirs de stockage et les installations de transport [DeHaan 2002].

Une enquête réalisée par le magazine "Bon à savoir" a mis en évidence qu'il était également possible d'observer des mélanges dans les camions transportant le carburant d'un dépôt à une station-service. En effet, Cornu a rapporté les résultats d'analyse d'échantillons de diesel prélevés dans des stations-service de l'arc lémanique entre le Valais et Genève qui ont montré qu'environ 40% de ces échantillons contenaient des traces d'essence [Cornu 2010]. Ces contaminations par de l'essence se sont certainement produites entre les dépôts et les stations-service ; une des hypothèses envisagée est l'utilisation de camions pour livrer successivement de l'essence et du diesel. Si cette contamination est possible dans ce sens, elle doit l'être également dans l'autre. Dès lors, il est envisageable de rencontrer de l'essence contaminée avec du diesel. Ceci ajoute un facteur de plus pouvant influencer la variabilité de la composition de l'essence.

L'exploitation conjointe de dépôts

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, le marché suisse de l'essence est relativement complexe : les deux raffineries du pays ne produisent pas de l'essence pour une marque particulière mais pour plusieurs sociétés pétrolières et presque toutes les marques s'approvisionnent auprès de plusieurs de ces sociétés. Par conséquent, différentes marques reçoivent la même essence et la source (société pétrolière) de l'essence varie dans le temps pour une station-service donnée [Baly 1998, Gassner 2004]. La structure de ce marché et l'exploitation conjointe de dépôts par plusieurs sociétés pétrolières tendent à favoriser les mélanges d'essences de sources diverses.

6.2.4 Discussion et acceptation de l'hypothèse 1

Les divers paramètres discutés ci-dessus tendent à démontrer qu'à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service **un mélange d'essence présentant une grande variabilité est créé** et pourvoient ainsi les fondements de l'inférence de source de traces d'essence. Cette thèse est confirmée par plusieurs études réalisées sur des échantillons d'essence prélevés dans des stations-service et analysés par GC-MS [Mann 1987a, Sandercock et Du Pasquier 2003, Sandercock et Du Pasquier 2004a, Sandercock et Du Pasquier 2004b, Gassner 2004]. Ces différentes recherches sont détaillées au chapitre 5.

Nous avons vu que la composition du pétrole brut, duquel est issue l'essence, présente à la fois une variation qualitative et quantitative. Par contre, les produits finis issus

du pétrole, tels que l'essence, ne présentent pas une variabilité qualitative suffisante pour permettre de distinguer différentes sources ; ceci est dû au fait que les produits finis répondent à des exigences du marché auxquelles les producteurs sont obligés de se conformer. Ainsi, la composition qualitative ne présente pas un intérêt pour la présente recherche.

En revanche, la composition quantitative de l'essence distribuée dans les stations-service présente une variation importante qui est influencée par de nombreux facteurs. Dans un premier temps, c'est précisément ce niveau de variabilité qui sera examiné dans ce travail. Ensuite, la variation de la composition de l'essence sera également étudiée à un niveau supplémentaire, à savoir celui de l'analyse isotopique de chaque composé ; cette étape est discutée plus en détail au point 6.3.

6.3 Hypothèse 2 : L'analyse isotopique présente un intérêt dans le domaine de l'analyse des débris d'incendie en science forensique

Comme nous l'avons vu aux points 2.3.3 et 3.1, les méthodes analytiques généralement appliquées dans le domaine de l'analyse des débris d'incendie permettent d'établir un degré d'identité entre plusieurs substances en se basant sur leurs compositions chimiques qualitatives en identifiant les éléments constitutifs, les groupes fonctionnels et les structures chimiques. Si les données spectroscopiques de deux composés, obtenues par ces méthodes, correspondent, il pourrait être conclu que les deux substances sont chimiquement identiques. Cependant, deux substances qui possèdent la même composition chimique ne sont pas forcément identiques au sens de partager la même origine (provenance géologique) ou de provenir de la même source (une station-service). Par contre, la discussion menée au point 6.2 a montré que l'exploitation des données spectroscopiques au niveau quantitatif pouvait présenter un intérêt dans le cadre de cette recherche. L'analyse isotopique (IRMS) possède également un fort potentiel, puisqu'avec cette technique il est possible de déterminer si deux composés ou substances sont vraiment identiques (la composition isotopique des molécules de même structure étant variable). Ainsi, selon Meier-Augenstein et Liu, grâce à l'analyse isotopique il devrait être possible de lier une personne à un événement, à une scène de crime, ou à une organisation criminelle (telle qu'un groupe de terroristes) [Meier-Augenstein et Liu 2004].

Vu que la plupart des éléments possèdent différents isotopes dans des proportions variables, cela ajoute un facteur de variation supplémentaire par rapport à ce qui a été discuté au point 6.2. En effet, pour un composé chimique donné, différentes combinaisons des isotopes pour chaque élément sont possibles [Petrisor 2006]. Selon Fuex, cette variabilité dans la composition isotopique finale des hydrocarbures dépend de trois facteurs [Fuex 1977] :

- la composition isotopique de leur source (le pétrole brut) ;
- les fractionnements isotopiques pouvant survenir lors de leur formation ;
- les fractionnements isotopiques susceptibles d'apparaître après leur formation (fractionnements secondaires).

Ainsi, il est possible de différencier des produits issus du pétrole sur la base de leur composition isotopique si ces produits sont dérivés de matières de base différentes (origines différentes) [Bjoroy et al. 1991]. Si ces produits proviennent de la même matière de base, la tâche est plus ardue, mais les procédés de raffinage – particulièrement pour l'es-

sence – semblent apporter des modifications isotopiques qui permettent de différencier des produits dérivés du même pétrole brut [Whiticar et Snowdon 1999, Harrington et al. 1999, Philp et al. 2002, Mazeas et Budzinski 2002]. En effet, selon Wang et ses collaborateurs, la composition isotopique des produits raffinés est le résultat des innombrables processus physiques et biologiques qui entrent en jeu lors de la formation du pétrole et de son raffinage. Ces processus induisent des fractionnements isotopiques complexes qui sont caractérisés par les rapports isotopiques des produits finaux [Wang et al. 1999], ainsi l'essence possède une grande variation au niveau de sa composition isotopique [Fuex 1977]. Ceci a pu être confirmé par diverses recherches dans lesquelles des échantillons d'essence ont été analysés par GC-IRMS [Smallwood et al. 2002, O'Sullivan et Kalin 2008, Heo et al. 2012]. Ces recherches ont été présentées au chapitre 5.

Au chapitre 5, il a été discuté de la possibilité de différencier des échantillons d'essence non évaporée par des techniques d'analyse traditionnelles telle que la GC-MS [Mann 1987*a*, Sandercock et Du Pasquier 2003, Sandercock et Du Pasquier 2004*a*, Sandercock et Du Pasquier 2004*b*, Gassner 2004]. Par contre, il a également été montré que cette méthode semble présenter des limitations lorsque les échantillons sont évaporés [Sandercock et Du Pasquier 2004*a*]; des constatations similaires ont été faites dans le domaine des pollutions environnementales [Mansuy et al. 1997, Mazeas et Budzinski 2002, Philp et al. 2002, Pond et al. 2002, Smallwood et al. 2002, Budzinski et al. 2003, Saber et al. 2005]. Les résultats encourageants fournis par l'analyse isotopique (principalement la GC-IRMS) appliquée notamment à ce domaine [Mansuy et al. 1997, Mazeas et Budzinski 2002, Philp et al. 2002, Budzinski et al. 2003], confirment que la composition isotopique d'un produit issu du pétrole dépend de son origine (source du pétrole brut) et de son histoire (bio)chimique (divers fractionnements).

De plus, les données fournies par la GC-IRMS semblent être moins sujettes aux altérations chimiques que celles obtenues par la GC-MS. Cet avantage réside dans le fait qu'avec la GC-IRMS, il est possible de caractériser chaque composé séparément (analyse isotopique de composés spécifiques) et donc de se concentrer sur des composés ne subissant pas de fractionnement secondaire pour les réactions en jeu (évaporation). Ainsi, chaque composé peut être interprété indépendamment des autres, alors que par GC-MS l'interprétation des résultats est basée sur l'interdépendance de plusieurs composés ce qui implique que ces composés ou des classes de composés doivent rester inaltérés [Mansuy et al. 1997, Yanik et al. 2003]. Ceci est mis en évidence sur la figure 9.1 qui représente cinq chromatogrammes d'un échantillon d'essence évaporée à divers taux. Cette figure montre clairement que plus le taux d'évaporation de l'échantillon est important, plus les proportions entre les différents composés de l'essence se modifient et plus les composés les plus volatils disparaissent. Ainsi, si l'échantillon en question est analysé par GC-MS, la sélection des composés (pics) pour l'interprétation des résultats est problématique vu que certains de ces pics ne sont plus détectés à partir de certains taux d'évaporation. De plus, la modification des proportions relatives entre certains pics rend difficile une interprétation des résultats sur cette base. En recourant à la GC-IRMS, la difficulté liée aux proportions relatives entre les pics n'existe pas vu que chaque composé peut être considéré indépendamment des autres. Si la GC-IRMS semble posséder des avantages par rapport à la GC-MS, il est par contre évident que son utilisation et son évaluation doivent se faire en complément de celle-ci. En effet, la GC-IRMS représente une technique alternative et complémentaire à la GC-MS et elle ne doit de préférence pas être appliquée isolément.

6.3.1 Discussion de l'hypothèse 2

L'ensemble des considérations établies ci-dessus tendent à démontrer, par analogie à d'autres domaines, que l'analyse isotopique présente un intérêt dans le domaine de l'analyse des débris d'incendie en science forensique. Il a également été établi que la GC-IRMS est la technique isotopique qui se prête le mieux à l'analyse de produits inflammables tels que l'essence.

L'application de cette technique au domaine des incendies n'a été évaluée que succinctement [Jasper et al. 2001, Jasper et al. 2002] et le besoin d'une étude approfondie reposant sur des données fondamentales se fait ressentir [Benson et al. 2006]. Ainsi, les paramètres fondamentaux devant impérativement être vérifiés afin d'évaluer le potentiel de cette technique sont exposés ci-après dans l'hypothèse 3 ; comme mentionné ci-dessus cette évaluation est réalisée en comparaison à la GC-MS.

6.4 Hypothèse 3 : L'analyse par GC-MS et par GC-IRMS permet d'inférer la source d'échantillons d'essence

L'inférence de source commune telle qu'elle est envisagée ici correspond au concept de classification et d'individualisation énoncé par Inman et Rudin, à savoir de tenter de déterminer la source de l'élément de preuve (essence liquide ou en traces) [Inman et Rudin 2001]. La classification est un processus intermédiaire menant à l'individualisation, elle consiste à définir la nature physico-chimique (identification) de l'élément de preuve. Le processus d'individualisation repose sur la comparaison d'au moins deux objets et a pour but de déterminer si ces objets partagent une source commune. Ainsi, le processus d'individualisation ne cherche pas à répondre à la question "qu'est-ce que c'est ?" mais plutôt à la question "d'où est-ce que cela provient ?". Selon Kwan, il est primordial de définir et de spécifier la source telle qu'elle est envisagée ainsi que son niveau [Kwan 1977].

6.4.1 Définition de la source

Kwan en citant Midkiff, affirme qu'il est illusoire d'essayer de déterminer le fournisseur ou la marque d'un échantillon d'essence notamment en raison des échanges de lots d'essence qui sont réalisés entre différents fournisseurs. Kwan relève une autre problématique dans la définition de la source en relation avec les échantillons d'essence, celle des remplissages qui peuvent survenir à l'endroit d'une source potentielle, par exemple les réservoirs d'une station-service ou d'un véhicule. En effet, si l'auteur d'un incendie volontaire prélève de l'essence dans une station-service ou dans le réservoir de son véhicule afin de commettre ce délit et qu'un remplissage survient entre le moment du délit et celui du prélèvement d'un échantillon de comparaison, la source potentielle aura été modifiée durant ce laps de temps. Ainsi, selon Kwan, en raison des deux problématiques exposées ci-dessus, la source ne peut pas être définie avec précision lorsque des échantillons d'essence sont considérés [Kwan 1977]. Ces considérations concordent parfaitement avec ce qui a été discuté au point 6.2.

La présente recherche vise à établir un lien entre une essence liquide ou des traces d'essence détectées dans un prélèvement et une source potentielle, notamment dans les cas de figure suivants (cette liste n'est pas exhaustive) :

- de l'essence liquide est retrouvée sur deux lieux d'incendie (par exemple dans des dispositifs incendiaires) ;

- de l’essence liquide est retrouvée sur les lieux d’un incendie et un jerrican contenant de l’essence liquide est découvert chez un suspect ;
- des traces d’essence sont détectées sur les lieux d’un incendie et de l’essence liquide de comparaison a été prélevée dans une station-service située à proximité de l’incendie ;
- des traces d’essence sont détectées dans un prélèvement de débris d’incendie et un jerrican contenant de l’essence liquide est découvert chez un suspect ;
- des traces d’essence sont détectées sur les lieux d’un incendie et sur les mains et/ou les habits d’un suspect ;
- des traces d’essence ont été détectées dans des prélèvements provenant de deux incendies.

Il ressort de ces exemples que, dans ce travail, le terme de source ne se réfère en aucun cas à la provenance géologique (origine) de l’essence ou à l’identification du fournisseur ou du distributeur (marque). La source est un volume d’essence liquide (non quantifiable) à partir duquel une portion de liquide ou des traces ont été extraites. En fonction du cas de figure, ce volume de liquide peut notamment être le contenu d’un jerrican (quelques litres) ou des cuves d’une station-service (plusieurs milliers de litres).

Ainsi, le niveau de la source se rapporte à une entité individuelle particulière et non pas à une classe comprenant différentes entités [Kwan 1977]. Par exemple, dans le cas où des traces d’essence sont détectées dans un prélèvement de débris d’incendie et qu’un jerrican contenant de l’essence liquide est découvert chez un suspect, la question qui se pose est la suivante : “l’essence détectée en traces dans le prélèvement de débris d’incendie est-elle la même que celle découverte dans le jerrican appartenant au suspect?”. Cette question peut être remplacée par “est-ce que ces traces d’essence proviennent de l’essence contenue dans le jerrican?”, qui peut à son tour être transposée en “est-ce que ces traces d’essence et l’essence contenue dans le jerrican ont une source commune?”. Cette dernière est finalement équivalente à “est-ce que ces essences ont une seule et même source?”.

6.4.2 Inférence de source

Afin d’établir un lien entre un objet¹ et une source d’intérêt², ces derniers doivent être caractérisés par un ensemble de propriétés qui doivent répondre à deux conditions [Kwan 1977, O’Malley et al. 1994, Slater 2003] :

- une condition d’**unicité**. Les objets d’intérêt sont caractérisés par un ensemble de propriétés qui est unique, c’est-à-dire par un ensemble de propriétés qu’aucun autre objet ne partage. Ceci revient à énoncer que tous les objets sont différenciables en raison de la grande variabilité de leurs propriétés³ ;
- une condition de **constance**. Les propriétés utilisées pour caractériser l’objet et la source d’intérêt doivent être constantes ou au moins suffisamment stables durant la période d’intérêt⁴.

1. L’objet provient de la scène de crime ; il peut s’agir, par exemple, des traces d’essence découvertes dans les débris d’un incendie.

2. La source d’intérêt peut provenir d’une source suspectée (potentielle) ou d’un objet retrouvé sur une seconde scène de crime ; il peut s’agir, par exemple, de l’essence prélevée dans un jerrican ou des traces d’essence détectées sur les lieux d’un second incendie.

3. Kwan énumère deux critères qui permettent de sélectionner ces propriétés afin de remplir la condition d’unicité, il s’agit de : “distinguishability” et “inter-source to intra-source variance”.

4. Kwan énonce trois critères qui permettent de sélectionner ces propriétés afin de remplir la condition

Finalement, l'inférence de la source est réalisée en considérant toutes les hypothèses pouvant expliquer un phénomène et en recourant à une méthode hypothético-déductive⁵. Ainsi, l'ensemble des sources potentielles doivent être prises en compte, c'est-à-dire qu'il faut considérer toutes les possibilités auxquelles peut être attribuée la source d'un objet. Ensuite, par un procédé de restriction, certaines hypothèses sont exclues jusqu'à si possible n'en retenir qu'une ; il s'agit de l'individualisation de la source. Ce procédé de restriction est basé sur la confrontation – en recourant à des méthodes quantitatives – des résultats obtenus par expérimentation ou analyse des objets et source(s) d'intérêt avec des connaissances antérieures et des observations générales obtenues pour un grand nombre d'objets du même type. Ainsi, si l'analyse confirme une hypothèse, cette dernière est acceptée. Par contre, si l'analyse discrédite une hypothèse, celle-ci doit être rejetée. Selon Kwan, cette approche de l'inférence de la source est particulièrement appropriée aux échantillons d'essence puisqu'il est possible de prendre en compte un changement des propriétés d'un objet : par exemple le processus d'évaporation que subit un échantillon d'essence sur les lieux d'un sinistre. Ainsi, il est possible de prendre en compte des différences explicables par ces changements de propriétés [Kwan 1977].

Vu ce qui a été discuté, différents paramètres devront être évalués afin de se prononcer sur les capacités de la GC-MS et de la GC-IRMS à inférer la source de traces d'essence, notamment afin de satisfaire aux deux conditions suivantes :

- l'unicité : il faut que la caractérisation d'échantillons d'essence par l'analyse GC-MS et GC-IRMS fournisse un ensemble de propriétés qui permettent de différencier ces échantillons ;
- la constance : il faut que ces analyses permettent d'obtenir des propriétés qui ne varient pas ou qui sont au moins suffisamment stables durant la période d'intérêt.

La vérification de ces deux conditions est discutée respectivement sous les hypothèses 3.2, 3.3 et 3.4. Au préalable, il est nécessaire de vérifier que la méthode d'analyse mise en place est valide. Cette étape est réalisée sous l'hypothèse 3.1 ci-après.

6.4.3 Hypothèse 3.1 : La méthodologie d'analyse mise en place est valide

La méthodologie d'analyse utilisée dans le cadre de cette recherche a été totalement développée pour cette dernière. Dès lors, il y a lieu d'évaluer que cette méthodologie, aussi bien pour l'analyse par GC-MS que par GC-IRMS, est valide afin d'asseoir la vérification des hypothèses suivantes. Concernant l'application de la GC-(MS/C-IRMS) à l'analyse des échantillons d'essence, cette validation se justifie d'autant plus que l'utilisation de cette technique dans ce domaine de la science forensique est pratiquement inexistante.

La validation de la méthode développée et optimisée (voir le chapitre 8) sera réalisée en évaluant les performances de la méthode au travers de sa précision (répétabilité).

de constance, il s'agit de : "change-invariance", "standardization" et "feature independence".

5. Traduction libre du terme anglais "hypothetical-deductive method" proposé par Kwan [Kwan 1977].

6.4.4 Hypothèse 3.2 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS

Comme nous venons de le voir, cette hypothèse a pour but de vérifier que l'analyse par GC-MS et par GC-IRMS fournit un ensemble de propriétés qui permettent de différencier des échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service (condition d'unicité selon Kwan, voir le point 6.4.2). Afin de valider cette hypothèse, il faudra notamment tenir compte de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons. Comme le mentionne Kwan, dans un processus d'inférence de source, l'évaluation conjointe de ces deux types de variabilité est essentielle afin de répondre à la condition d'unicité et de disposer d'informations pertinentes permettant une interprétation robuste des résultats [Kwan 1977].

Définition du terme “propriété”

Il est encore fait référence au travail de Kwan pour définir le terme “propriété”. Ainsi, une propriété est une qualité ou une caractéristique qui est utilisée afin de caractériser un objet ou une source [Kwan 1977]. Sa valeur est déterminée directement en réalisant une mesure sur l'objet ou la source. Dans le cadre de cette hypothèse, il s'agira d'obtenir des données MS et IRMS pour un maximum de composés d'échantillons d'essence ; ces composés sont appelés composés d'intérêt.

Sélection des propriétés

Les propriétés permettant de caractériser au mieux les échantillons d'essence seront alors identifiées parmi les données MS et IRMS obtenues. Cette sélection sera notamment réalisée sur la base des composés présentant une bonne répétabilité (minimisation de l'intravariabilité) et permettant au mieux de différencier les échantillons entre eux (maximisation de l'intervariabilité).

La GC-IRMS permet de déterminer la composition isotopique de plusieurs éléments, notamment l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène. Dans cette étude, seule la composition isotopique en carbone des composés d'intérêt de l'essence sera mesurée. Cet élément est un des principaux constituants (avec l'hydrogène) de l'essence et l'intérêt de la composition isotopique en carbone des composés de l'essence a déjà été démontré [Smallwood et al. 2002, O'Sullivan et Kalin 2008, Heo et al. 2012].

Résultats escomptés

Vu ce qui a été discuté précédemment au point 6.2, il est attendu de pouvoir différencier les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, aussi bien par GC-MS que par GC-IRMS. Ceci confirmerait les résultats des recherches déjà menées en lien avec cette problématique. Toutefois, la présente recherche permettra en plus de mettre en parallèle et de comparer les capacités réelles de ces deux techniques.

6.4.5 Hypothèse 3.3 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS

Cette hypothèse peut être considérée comme une sous-hypothèse de l'hypothèse 3.2 ; elle vise à préciser la condition d'unicité énoncée par Kwan (voir le point 6.4.2). Ainsi, cette hypothèse cherche à démontrer que l'analyse par GC-MS et par GC-IRMS permet de différencier des échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages de la cuve d'une station-service.

Résultats escomptés

Sur la base de ce qui a été discuté au point 6.2, il est également attendu de pouvoir différencier par GC-MS et par GC-IRMS les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve. Quelques recherches traitant de cette question ont montré que cette différenciation est possible. Comme mentionné ci-dessus, en plus d'éventuellement confirmer ces résultats, la présente recherche permettra d'évaluer simultanément les capacités réelles de la GC-MS et de la GC-IRMS.

6.4.6 Hypothèse 3.4 : L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS

Comme nous l'avons vu au point 2.4.3, l'évaporation de l'essence, notamment lors de l'exposition à la chaleur dégagée par un incendie, peut altérer sa composition. Afin que le potentiel de la GC-MS et de la GC-IRMS pour l'inférence de la source de traces d'essence soit démontré dans le domaine des incendies, il est impératif que les compositions moléculaire et respectivement isotopique ne soient pas modifiées (par rapport à celles de l'échantillon liquide initial) ou alors qu'elles soient modifiées de manière prévisible. Ainsi, la présente hypothèse vise à vérifier la condition de constance énoncée par Kwan (voir le point 6.4.2) et plus particulièrement à évaluer les effets de l'évaporation sur la composition (moléculaire et isotopique) d'échantillons d'essence.

Résultats escomptés

Comme discuté au point 6.3, les données obtenues par GC-MS présentent des limitations lorsqu'il s'agit d'inférer la source d'échantillons d'essence évaporée en raison des modifications causées par l'évaporation sur la composition moléculaire des échantillons. Par contre, les données GC-IRMS semblent être moins sensibles aux effets de l'évaporation et la composition isotopique serait plus stable que la composition moléculaire. Ainsi, il pourrait être attendu d'obtenir de meilleurs résultats avec la GC-IRMS.

Dans tous les cas, les composés d'intérêt pourraient être ceux qui sont plus lourds que le décane (C_{10}), notamment certains alkylbenzènes et les alkylnaphtalènes. En effet, comme le montrent les recherches suivantes, ces composés sont moins affectés par l'évaporation que les composés plus volatils de l'essence.

Selon Kaplan et ses collaborateurs, lorsque l'essence est altérée, par exemple par évaporation, ce sont évidemment les composés les plus volatils qui vont être affectés en premier. Généralement, les alkylbenzènes et les alkylnaphtalènes sont plus résistants que la plupart des autres hydrocarbures et plus la chaîne alkyl qui est attachée au cycle

de benzène est longue, plus l'hydrocarbure est résistant à la dégradation [Kaplan et al. 1997].

D'après d'autres recherches, les hydrocarbures polyaromatiques font partie des composés qui sont le moins altérés par les processus de dégradation [O'Malley et al. 1994, Morrison 2000*d*, Mazeas et al. 2002, Alimi et al. 2003].

Dans le même ordre d'idée, Philp et ses collaborateurs mentionnent que des fractionnements isotopiques ont été observés lors de dégradations sur certains des composés les plus légers tels que le benzène et le toluène, alors que les composés plus lourds – au-dessus de C_{10} – ne semblaient subir aucun fractionnement isotopique [Philp et al. 2002]. De plus, Bouchard et ses collaborateurs mentionnent que l'importance des fractionnements isotopiques dépend de la taille des molécules et de leur structure [Bouchard et al. 2008]. Pour les alcanes, l'importance du fractionnement est inversement proportionnel au nombre de carbone composant la molécule. En comparaison aux alcanes, les hydrocarbures aromatiques contenant le même nombre d'atomes de carbone sont moins sensibles au fractionnement isotopique.

Smallwood et ses collaborateurs ont observé que la majorité des composés d'échantillons d'essence ne subissaient pas de fractionnement isotopique significatif lorsque ces échantillons étaient évaporés ou lavés avec de l'eau ; le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et le 2-méthyl-naphthalène sont les composés qui ont présenté la meilleure stabilité isotopique [Smallwood et al. 2002].

Chapitre 7

Echantillonnage

Cette étape est directement conditionnée par les hypothèses de travail qui ont été précédemment définies au chapitre 6. La stratégie et la procédure d'échantillonnage sont des facteurs cruciaux qui doivent être considérés ici. Ces paramètres doivent notamment être définis de manière à ce que l'échantillonnage soit représentatif de la problématique étudiée [Gentile et al. 2011].

7.1 Sélection des stations-service

Dans un premier temps, il a été nécessaire de sélectionner les stations-service dans lesquelles les prélèvements allaient être effectués. Il a été envisagé d'effectuer ces prélèvements dans une région assez étendue, par exemple dans plusieurs cantons de la Suisse romande, néanmoins il a été décidé de privilégier une zone plus restreinte, à savoir les environs de Lausanne, afin de concentrer le nombre d'échantillons collectés. Par ce choix, il est également présumé que si une différenciation des échantillons d'essence prélevés dans ce périmètre est démontrée, cette démonstration pourra être extrapolée à une région plus grande, voire à l'ensemble du marché suisse en raison de la complexité du marché de distribution qui est plus grande que pour une région réduite.

Finalement, 20 stations-service de la région lausannoise ont été retenues pour effectuer les prélèvements d'échantillons d'essence. Afin que ces différentes stations soient représentatives du marché de distribution suisse, la sélection des stations est basée sur les marques distribuées par ces dernières. Selon le rapport annuel 2008 de l'Union pétrolière, il existait, au 1er janvier 2009, 3620 stations-service en Suisse de 20 marques différentes [Union Pétrolière 2009]¹. Le tableau 7.1 présente les différentes marques existant en Suisse, le nombre de stations de ces marques et proportionnellement le nombre de stations sélectionnées pour cette étude.

Sur cette base, le tableau 7.2 présente les stations sélectionnées dans la région lausannoise en fonction de leur marque ainsi que l'identifiant attribué à chacune des stations. La localisation des stations sélectionnées est représentée sur la figure 7.1.

1. La sélection des stations est basée sur le rapport annuel 2008, car il s'agit du rapport qui était d'actualité au moment où l'échantillonnage a été réalisé.

2. Aucune station Ruedi Rüssel n'a été sélectionnée car il n'en existe aucune dans les environs de Lausanne.

Marque	Nombre de stations en Suisse	Nombre de stations sélectionnées
Agip	248	2
Agrola	430	3
Avia	713	4
BP	406	3
City	27	0
Combustia	32	0
Coop	176	1
Erg	15	0
Esso	188	1
Jubin	61	0
Midland	10	0
Migrol	312	2
Moser	13	0
Oeltrans	11	0
Oil!	20	0
Poco	3	0
Ruedi Rüssel	257	0 ²
Shell	360	2
Spurt	13	0
Tamoil	325	2
Total	3620	20

TABLE 7.1 – Nombre de stations en Suisse par marques (au 1er janvier 2009) et nombre de stations sélectionnées pour cette étude.

Identifiant	Marque	Exploitant et adresse d'implantation
A	Agip	Agip, Rte de Chavannes 7, 1007 Lausanne
B	Agip	Agip (Arc-en-ciel), Rte de Renens 12, 1030 Bussigny-près-Lausanne
C	Agrola	Garage Guex SA, Rte de Romanel 40, 1121 Bremlens
D	Agrola	Landi (Nord Vaudois), Rte de l'Industrie 42, 1030 Bussigny-près-Lausanne
E	Agrola	Landi (Gros-de-Vaud), Rte de Lausanne 2, 1041 Bottens
F	Avia	Garage-Carr. de la Plaine, Rte de la Plaine 20, 1026 Denges
G	Avia	Garage de Coppoz, Pl. de Coppoz 6, 1052 Le Mont-sur-Lausanne
H	Avia	Garage Azur SA, Rte de Montheron 2, 1053 Cugy
I	Avia	Garage des Hirondelles, Rte d'Yverdon 9, 1040 Echallens
J	BP	Amag SA Lausanne, Av. de Provence 2, 1000 Lausanne
K	BP	Garage des Grandes Rives, Rte de Genève 58, 1028 Préverenges
L	BP	Garage de St-Sulpice, Rte Cantonale 55, 1025 St-Sulpice
M	Coop	Station Coop Sébeillon, Av. de Morges 185, 1004 Lausanne
N	Esso	Esso, Rte cantonale, 1022 Chavannes-près-Renens
O	Migrol	Migrol Service, En Félezin, 1032 Romanel-sur-Lausanne
P	Migrol	Migrol Service, Ch. de Cloalet 7, 1023 Crissier
Q	Shell	Red Star SA, Rte de la Maladière 44, 1022 Chavannes-près-Renens
R	Shell	Shell La Maladière, Av. des Figuiers 22, 1007 Lausanne
S	Tamoil	Tamoil, Av. du Chablais 44B, 1020 Renens
T	Tamoil	Tamoil, Rue de l'Industrie 70, 1030 Bussigny-près-Lausanne

TABLE 7.2 – Stations sélectionnées dans la région lausannoise pour cette étude.

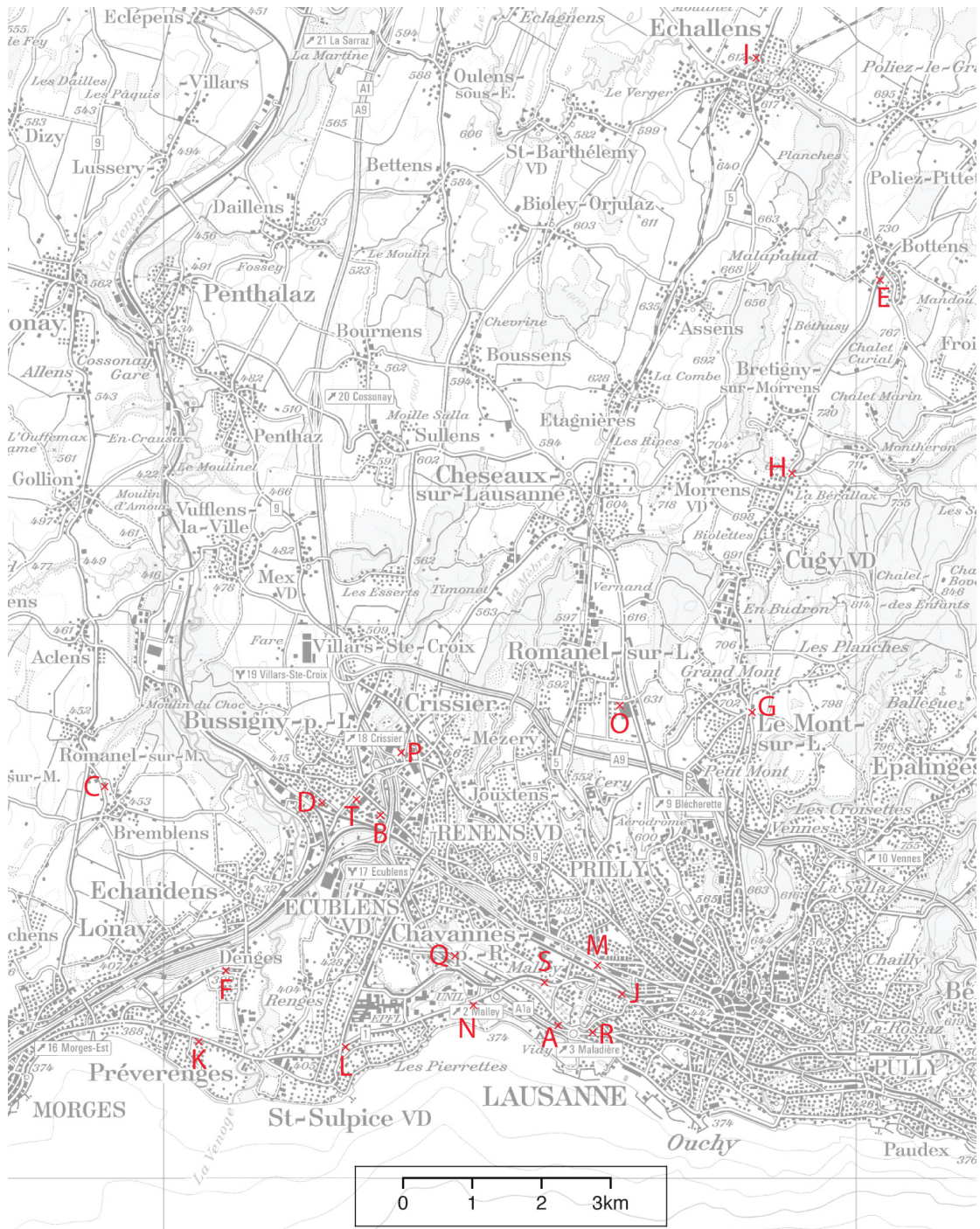


FIGURE 7.1 – Localisation des stations sélectionnées.

7.2 Echantillonnage pour l'hypothèse 3.2

Pour rappel, l'hypothèse 3.2 a été énoncée ainsi : "Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS".

Afin de vérifier cette hypothèse, des échantillons d'essence ont été prélevés le même jour dans des stations-services différentes ; un échantillon d'essence des deux qualités distribuées dans chacune des 20 stations sélectionnées (voir ci-dessus) ont été prélevés sur quatre jours donnés.

Chacune des stations sélectionnées distribue deux qualités d'essence. Hormis les deux stations Shell qui distribuent de l'essence d'indice d'octane 95 (SP95) et 100 (SP100) (carburant V-Power), les autres stations fournissent de l'essence d'indice d'octane 95 (SP95) et 98 (SP98).

Les quatre séries de prélèvements ont été réalisées aux dates suivantes : le 24.02.2010 (série a), le 09.04.2010 (série b), le 29.06.2010 (série c) et le 02.11.2010 (série d). Ainsi, une série de prélèvements a été effectuée à chacune des saisons. Au total, ce sont donc 160 échantillons d'essence (40 par série) qui ont été prélevés pour cette partie de la recherche.

7.2.1 Mode de prélèvement

Les échantillons (environ 250 *ml*) ont été directement prélevés à la pompe des stations au moyen de bouteilles en verre neuves d'une contenance de 250 *ml*, munies d'un bouchon étanche (avec joint en PTFE). Une fois le prélèvement réalisé, les bouteilles ont été le plus rapidement possible acheminées au laboratoire. A cet endroit, environ 15 *ml* de chaque échantillon ont été transférés dans des flacons en verre neufs d'une contenance de 15 *ml*. Ces flacons, fermés par des bouchons étanches (avec joint en PTFE), ont été conservés au réfrigérateur jusqu'à la préparation (dilution) des échantillons pour l'analyse (voir le point 9.1.1).

7.2.2 Identification des prélèvements

Les prélèvements réalisés dans le cadre de l'hypothèse 3.2 ont été identifiés avec un identifiant du type *A95a* où :

- *A* correspond à l'identifiant de la station (voir le tableau 7.2) ;
- 95 indique la qualité (indice d'octane) de l'essence ;
- *a* correspond à la série de prélèvement (date).

7.3 Echantillonnage pour l'hypothèse 3.3

L'hypothèse 3.3 vise à évaluer l'influence d'un remplissage des cuves d'une station sur la composition de l'essence distribuée. Elle a été énoncée ainsi : "Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS".

Dans le but d'évaluer cette hypothèse, un échantillon d'essence a été prélevé dans trois stations après plusieurs livraisons d'essence. Les prélèvements ont été réalisés dans les stations suivantes pour les deux qualités distribuées :

- A, Agip, Rte de Chavannes 7, 1007 Lausanne ;
- N, Esso, Rte cantonale, 1022 Chavannes-près-Renens ;
- R, Shell, Av. des Figuiers 22, 1007 Lausanne.

Le tableau 7.3 présente, par station, les dates des livraisons et des prélèvements qui ont été réalisés.

Station	Qualité	Livraison 1	Prélèvement 1	Livraison 2	Prélèvement 2	Livraison 3	Prélèvement 3	Livraison 4	Prélèvement 4
A	SP95	25.05.2012	29.05.2012	30.05.2012	31.05.2012	07.06.2012	07.06.2012 ³	/	/
	SP98	25.05.2012	29.05.2012	30.05.2012	31.05.2012	/	/	/	/
N	SP95	31.05.2012	31.05.2012 ³	05.06.2012	07.06.2012	08.06.2012	11.06.2012	14.06.2012	15.06.2012
	SP98	31.05.2012	31.05.2012 ³	08.06.2012	11.06.2012	/	/	/	/
R	SP95	25.05.2012	29.05.2012	30.05.2012	31.05.2012	06.06.2012	07.06.2012	12.06.2012	14.06.2012
	SP100	22.05.2012	29.05.2012	08.06.2012	11.06.2012	/	/	/	/

TABLE 7.3 – Dates des livraisons et des prélèvements effectués dans les trois stations sélectionnées.

Au total, ce sont 17 échantillons d'essence qui ont été prélevés pour cette partie de la recherche.

7.3.1 Mode de prélèvement

Le mode de prélèvement appliqué est le même que celui décrit au point 7.2.1.

³. Le prélèvement a eu lieu le même jour que la livraison, mais il a été réalisé après le remplissage des cuves de la station.

7.3.2 Identification des prélèvements

Les prélèvements réalisés dans le cadre de l'hypothèse 3.3 ont été identifiés avec un identifiant du type $A95t1$ où :

- A correspond à l'identifiant de la station (voir le tableau 7.2) ;
- 95 indique la qualité (indice d'octane) de l'essence ;
- $t1$ correspond à la date de prélèvement ($t1$ pour prélèvement 1).

7.4 Echantillonnage pour l'hypothèse 3.4

L'hypothèse 3.4 cherche à évaluer les effets de l'évaporation sur la composition d'échantillons d'essence. Elle a été formulée ainsi : "L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS".

Afin d'évaluer cette hypothèse, dix prélèvements d'essence ont été sélectionnés pour être évaporés à différents taux, soit 0 (non évaporé), 25, 50, 75 et 90%. Les dix prélèvements utilisés pour cette étape sont les deux qualités prélevées dans les stations A, B, C, D et E lors de la série de prélèvements effectuée le 02.11.2010 (série d).

7.4.1 Evaporation des prélèvements

Les bouteilles de 250 ml contenant les prélèvements sélectionnés ont été récupérées après l'étape de prélèvement effectuée au point 7.2.1. Dans un premier temps, 1.5 ml de chacun de ces prélèvements ont été placés dans des flacons en verre neufs d'une contenance de 2 ml . Ces flacons représentent les échantillons non évaporés (0%). Les bouteilles de 250 ml et leur contenu ont ensuite été pesées, puis elles ont été placées ouvertes dans une chapelle de laboratoire. L'évolution de l'évaporation de l'essence a été contrôlée régulièrement jusqu'à ce qu'elle atteigne 25% (pourcentage de pertes par rapport au poids initial de liquide). A ce moment-là, 1.5 ml de chacun des prélèvements ont été placés dans des flacons en verre neufs d'une contenance de 2 ml .

Les étapes décrites ci-dessus ont été répétées pour atteindre les taux d'évaporation de 50, 75 et 90%. L'ensemble des flacons obtenus, fermés par des bouchons étanches (avec joint en PTFE), ont été conservés au réfrigérateur jusqu'à la préparation (dilution) des échantillons pour l'analyse (voir le point 9.1.1).

A titre informatif, les temps moyens nécessaires pour atteindre chaque taux d'évaporation (à partir du précédent) sont donnés ci-dessous :

- 25% : 8 heures ;
- 50% : 21 heures ;
- 75% : 45 heures ;
- 90% : 80 heures.

7.4.2 Identification des prélèvements

Les divers échantillons évaporés dans le cadre de l'hypothèse 3.4 ont été identifiés avec un identifiant du type $A95d0\%$ où :

- A correspond à l'identifiant de la station (voir le tableau 7.2) ;
- 95 indique la qualité (indice d'octane) de l'essence ;
- d correspond à la série de prélèvement (date) ;
- 0% indique le pourcentage d'évaporation de l'échantillon.

7.5 Synthèse de l'échantillonnage pour les hypothèses 3.2 à 3.4

Le tableau 7.4 résume l'échantillonnage (nombre et type d'échantillons) réalisé pour évaluer chacune des hypothèses 3.2 à 3.4.

Hypothèse	Nombre d'échantillons	Type d'échantillons
Hypothèse 3.2	160	Essence SP95 et 98 (ou 100) prélevées dans 20 stations sur quatre jours donnés
Hypothèse 3.3	17	Essence SP95 et 98 (ou 100) prélevées dans 3 stations après plusieurs livraisons d'essence
Hypothèse 3.4	50	Essence SP95 et 98 provenant de 5 stations et évaporées à 0 (non évaporé), 25, 50, 75 et 90%

TABLE 7.4 – Tableau synoptique de l'échantillonnage effectué pour évaluer chacune des hypothèses 3.2 à 3.4.

Chapitre 8

Développement, optimisation et validation de la méthode analytique

Cette partie de la recherche constitue une vaste tâche qui doit être menée avec une approche systématique [Gentile et al. 2011]. Elle représente un besoin fondamental pour l'évaluation générale des performances de la méthodologie analytique mise en place et en particulier de la composante IRMS ; une évaluation méthodique et approfondie de cette composante n'a encore jamais été entreprise, à ce jour et à notre connaissance, dans le domaine de l'analyse d'échantillons d'essence.

8.1 Développement de la méthode analytique

Le développement de méthodes analytiques exige habituellement de choisir le type d'instrumentation à utiliser et les spécifications de la méthode. Ces choix sont généralement basés sur des connaissances préalables ou sur des publications dans la littérature [Swartz et Krull 1997].

8.1.1 Choix de l'instrumentation

Dans le cadre de cette recherche, le choix de l'instrumentation s'est porté sur un GC-(MS/C-IRMS) de chez ThermoFisher Scientific permettant notamment la mesure des rapports isotopiques en carbone et en hydrogène. Il est doté d'un échantillonneur automatique "TriPlus Autosampler", d'un GC "Trace GC Ultra", d'un MS "DSQ II", d'une interface de combustion "GC-C/TC III" et d'un IRMS "DELTA V Advantage". Cet appareillage a notamment pu être acquis grâce à un subside, d'environ 50% du montant d'achat de l'équipement, octroyé à l'ESC par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (FNS) dans le cadre de leur programme R'Equip (Research Equipment) qui encourage l'achat d'équipements scientifiques indispensables au lancement de nouvelles recherches. Ce subside porte le n° 106011-117413.

8.1.2 Utilisation et sélection des standards pour l'analyse isotopique

La stratégie d'analyse à adopter pour mesurer les valeurs isotopiques et corriger ces dernières par rapport aux standards de référence internationaux est un point important qui doit être réglé dans l'utilisation d'un IRMS [Gentile et al. 2011].

Phase d'optimisation de la méthode

Lors de la phase d'optimisation de la méthode, un gaz de référence et un matériel de référence co-injecté avec les échantillons d'essence ont été utilisés. Le gaz de référence permet d'effectuer une calibration isotopique alors que le matériel de référence permet de déterminer le biais introduit par le processus analytique [Sessions 2006]. Pour ce faire, du CO_2 de référence certifié a été obtenu auprès de l'entreprise Carbagaz. La valeur $\delta^{13}C$ de ce gaz est de -36.30 ± 0.20 ‰ relativement au VPDB. Un matériel de référence répondant aux recommandations énoncées au point 3.1.4 a été sélectionné auprès de Arndt Schimmelmann de l'Université d'Indiana. Ce matériel se compose d'alcanes normaux allant du C_{16} au C_{30} dont les valeurs $\delta^{13}C$ sont certifiées par rapport au standard international VPDB.

Analyse des échantillons d'essence

Vu ce qui a été discuté au point 3.1.4, pour l'ensemble des analyses effectuées dans le cadre de cette recherche à l'exception de celles réalisées lors de la phase d'optimisation, il a été décidé de travailler selon une procédure ne violant pas le principe de traitement identique énoncé par Werner et Brand [Werner et Brand 2001]. Par conséquent, la normalisation des données par rapport à un gaz de référence a été écartée et le choix s'est porté sur l'utilisation d'un matériel de référence qui puisse idéalement être co-injecté avec l'échantillon d'essence. Cette procédure a l'avantage de permettre de mesurer les valeurs isotopiques des composés de l'échantillon d'essence directement par rapport à celle du matériel de référence.

Le matériel de référence utilisé lors de la phase d'optimisation de la méthode n'a pas été réutilisé pour la suite de cette recherche, car il implique une longue méthode GC et la quantité à disposition n'était pas suffisante pour réaliser l'ensemble de cette recherche. Ainsi, un nouveau matériel de référence pouvant être co-injecté avec un échantillon d'essence a été recherché, toujours selon les recommandations énoncées au point 3.1.4. Pour les applications en GC-IRMS, peu de distributeurs fournissent des matériaux organiques avec une composition isotopique connue. De plus, vu la complexité (nombre de composés) des chromatogrammes de l'essence, il est difficile de trouver un matériel qui puisse directement être co-injecté avec les échantillons d'essence. Par conséquent, deux matériaux de référence certifiés, à savoir les alcanes normaux C_{12} et C_{14} , ont été sélectionnés auprès de Arndt Schimmelmann de l'Université d'Indiana. Les valeurs $\delta^{13}C$ de ces deux alcanes sont respectivement de -31.99 ± 0.04 et -30.69 ± 0.03 ‰ relativement au VPDB.

Ces deux alcanes ne peuvent pas être co-injectés avec les échantillons d'essence en raison de problèmes de coélution. Pour palier à cette problématique, un standard de laboratoire pouvant être co-injecté à l'essence a été créé. Ce standard se compose des alcanes normaux C_{19} et C_{20} de pureté élevée obtenus auprès de Sigma-Aldrich qui ont été dilués dans du dichlorométhane de pureté élevée. Dans un premier temps, la valeur $\delta^{13}C$ de ces deux alcanes a été déterminée en les co-injectant avec le C_{12} et le C_{14} certifiés. Ces analyses ont été répétées 20 fois à la suite avec une solution dans laquelle chacun des quatre composés avait une intensité comparable; au préalable, le bon fonctionnement de l'appareillage avait été vérifié (voir le point 8.1.4). Les valeurs $\delta^{13}C$ du C_{19} et du C_{20} ont été normalisées par rapport à celle du C_{14} , elles sont respectivement de -31.82 ± 0.20 et -32.43 ± 0.17 ‰ relativement au VPDB. Par la suite, le C_{19} et le C_{20} ont été co-injectés avec chaque échantillon d'essence dans des proportions correspondant à celles des composés de l'essence et ajustées en fonction de la linéarité de l'IRMS (voir

le point 8.1.3) [Meier-Augenstein 1999]. De plus, la solution composée de C_{12} , C_{14} , C_{19} et C_{20} a été analysée tous les trois échantillons d'essence afin de vérifier la stabilité du système et de la méthode dans le temps (voir le point 9.1.2) [Gentile et al. 2011].

8.1.3 Détermination du domaine de linéarité de l'IRMS

Le domaine de linéarité de l'IRMS a été évalué afin de déterminer la concentration à laquelle les échantillons d'essence doivent être préparés. Ceci a été réalisé en analysant plusieurs solutions composées de C_{12} , C_{14} , C_{19} et C_{20} (voir ci-dessus). La concentration du C_{12} et du C_{14} a été maintenue constante dans toutes les solutions alors que celle du C_{19} et du C_{20} ont été variées. Chaque solution a été analysée trois fois et les valeurs $\delta^{13}C$ du C_{19} et du C_{20} ont été normalisées par rapport à celle du C_{14} . Les figures 8.1 et 8.2 représentent les valeurs $\delta^{13}C$ obtenues respectivement pour le C_{19} et le C_{20} en fonction de leur concentration ; la concentration est exprimée par l'intensité du signal de la masse 44 (mV) mesurée par l'IRMS.

Les deux droites présentes sur chacune des figures correspondent aux limites d'avertissement également utilisées pour les cartes de contrôles (voir le point 9.1.2). Ces limites sont situées à une distance de 1.96 fois la déviation standard de la moyenne. La moyenne et la déviation standard ont été calculées sur la base de 20 mesures initiales de la solution de contrôle faisant référence. Ces mesures ont été réalisées sur plusieurs jours successifs avec un appareillage en parfait état de marche.

L'examen des figures 8.1 et 8.2 montre que les valeurs $\delta^{13}C$ sont situées entre les limites d'avertissement jusqu'à environ 12'500 mV . Par contre, ces valeurs sont situées au-dessus de la limite supérieure à partir d'environ 15'500 mV . Ainsi, la concentration des échantillons qui seront analysés, principalement ceux d'essence, sera adaptée afin que les intensités des divers composés des échantillons se trouvent dans le domaine de linéarité de l'IRMS. Les essais réalisés ont montré que les échantillons d'essence doivent être dilués à 20% (v/v) afin que les composés d'intérêts soient compris dans le domaine de linéarité.

8.1.4 Contrôles du bon fonctionnement de l'appareillage

Afin de garantir que l'ensemble de l'appareil GC-(MS/C-IRMS) soit en bon état de fonctionnement, plusieurs contrôles ont été mis en place.

Contrôle du nombre d'injections et des maintenances

Avant de lancer une séquence d'analyse, il est vérifié dans les fiches de suivi de l'appareil que le nombre d'injections recommandé/défini et que les délais entre les maintenances des éléments suivants ne sont pas atteints :

- septum : changement toutes les 100 injections ;
- liner : changement toutes les 500 injections ;
- réacteur de combustion : réoxygéné pendant deux heures toutes les 35 injections ;
- vidange de l'huile de la pompe du MS et de la pompe primaire de l'IRMS : une fois par année ;
- changement du réservoir d'huile de la Turbo-pompe de l'IRMS : une fois tous les trois ans.

Dans le cas où une de ces limites est atteinte, la maintenance appropriée est réalisée.

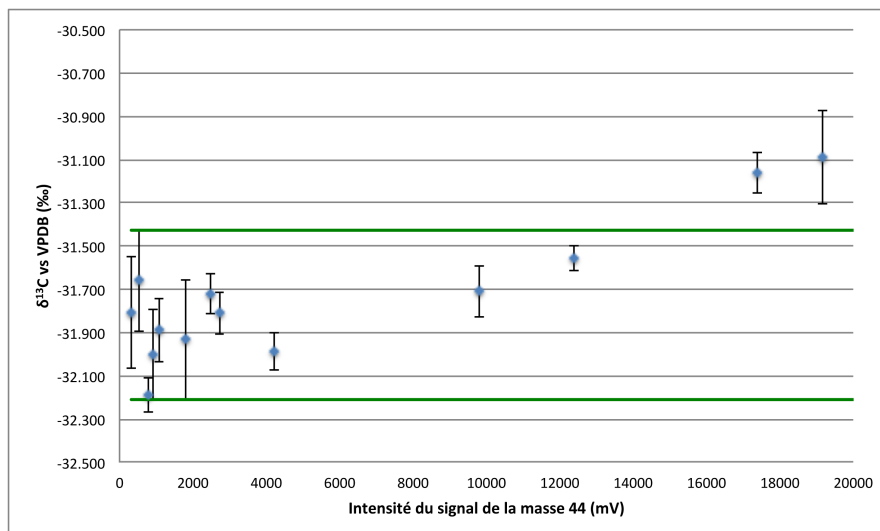


FIGURE 8.1 – Valeur $\delta^{13}C$ du C_{19} en fonction de l'intensité du signal.

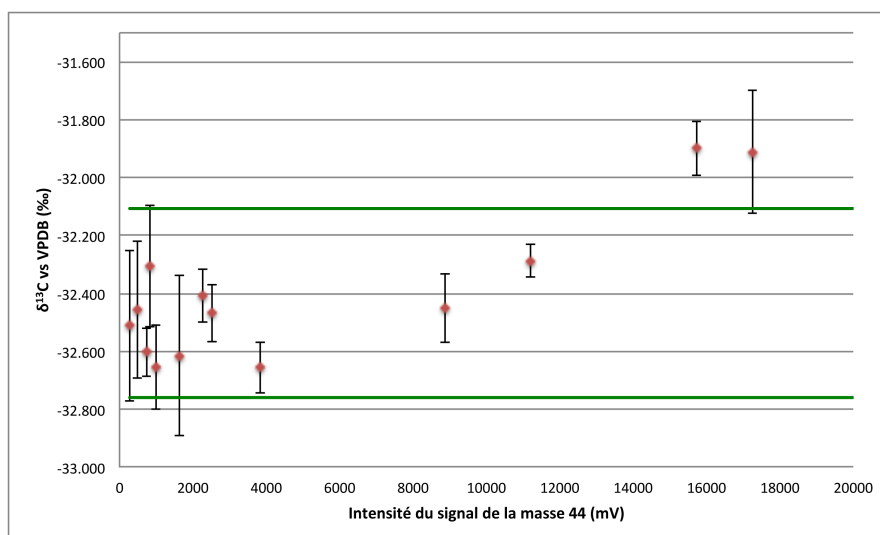


FIGURE 8.2 – Valeur $\delta^{13}C$ du C_{20} en fonction de l'intensité du signal.

Contrôle du fonctionnement du MS

Une fois par semaine ou si une maintenance a été réalisée, le bon fonctionnement du MS est contrôlé en effectuant :

- un contrôle de fuite (“checking the air/water spectrum”);
- un contrôle du tune (“maintenance tune (uses current tune file)”);
- un tune si nécessaire (“full automatic tune”).

Si l’un de ces contrôles échoue, la maintenance appropriée est réalisée.

Contrôle du fonctionnement de l’IRMS

Une fois par semaine ou si une maintenance a été réalisée, le bon fonctionnement de l’IRMS est contrôlé en effectuant :

- un contrôle du niveaux des gaz;
- un contrôle de fuite;
- un contrôle du bruit de fond;
- un contrôle de stabilité (“CO₂ Zero enrichment test”);
- un tune si nécessaire.

Ces contrôles sont notamment en accord avec les recommandations du “Forensic isotope ratio mass spectrometry (FIRMS) network” [Carter et Barwick 2011]. Si l’un de ces contrôles échoue, la maintenance appropriée est réalisée.

Contrôle qualité du GC-(MS/C-IRMS)

Afin de surveiller les performances de l’ensemble de l’appareil analytique (injection, chromatographie et détection), un mélange de contrôle est analysé au début de chaque séquence d’analyse, puis tous les trois échantillons. Ce mélange de contrôle est une solution composée de C_{12} , C_{14} , C_{19} et C_{20} . De plus, le C_{19} et le C_{20} ont été ajoutés à chaque échantillon d’essence analysé. L’évaluation des performances de l’ensemble de l’appareil est réalisée en compilant les résultats d’analyse de ces composés sur des cartes de contrôle (voir le point 9.1.2). Si le résultat d’analyse ne passe pas les critères des cartes de contrôle, la source du problème est identifiée et corrigée de manière appropriée, puis une nouvelle analyse de la solution de contrôle et/ou de l’échantillon d’essence est effectuée et évaluée.

8.1.5 Détermination des paramètres de chacun des composants de l’appareillage

Chacun des composants de l’appareillage utilisé dans le cadre de cette recherche comporte un certain nombre de paramètres qui peuvent être modifiés. La détermination de chacun de ces paramètres est discutée ci-après.

Echantillonneur automatique “TriPlus Autosampler”

Cet échantillonneur permet de réaliser des injections selon plusieurs modes. Deux modes d’injections ont été retenus en vue de la phase d’optimisation de la méthode : le mode “Basic” et le mode “Solvent flush post”, voir la figure 8.3.

Hormis le temps d’attente avant l’injection qui sera évalué durant la phase d’optimisation, les différents paramètres pouvant être modifiés ont été testés afin d’assurer une injection répétable en terme de volume injecté (absence de bulles d’air et intensité du signal).

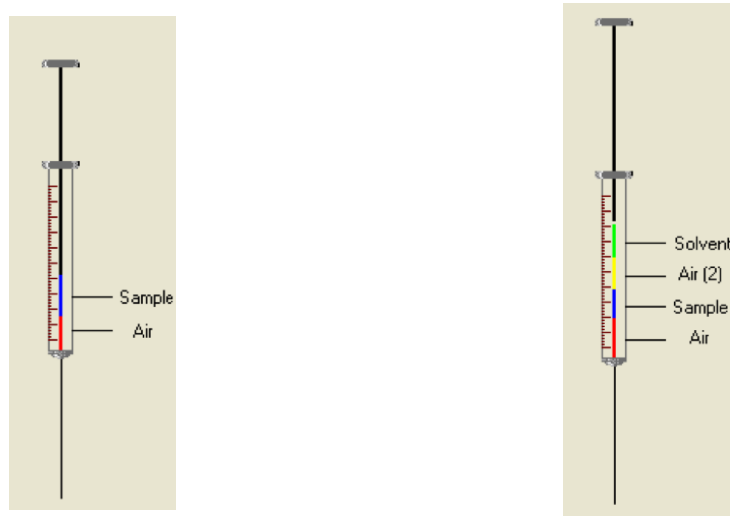


FIGURE 8.3 – Modes d’injection “Basic” (à gauche) et “Solvent flush post” (à droite). Source : captures d’écran provenant du logiciel “Isodat 2.5” pilotant l’échantillonneur automatique “TriPlus Autosampler”.

Mode Basic

Le volume injecté a été fixé à $1 \mu\text{l}$ pour l’échantillon et $1 \mu\text{l}$ d’air. Le nombre de dépressions du piston avant la prise de l’échantillon a été établi à cinq fois un volume de $10 \mu\text{l}$. La profondeur et la vitesse d’injection ont respectivement été fixées à 43 mm et $100 \mu\text{l/s}$. Concernant les rinçages, l’entièreté ($10 \mu\text{l}$) de la seringue est rincée trois fois avec du dichlorométhane, puis trois fois avec $2 \mu\text{l}$ de l’échantillon avant l’injection, et trois fois avec $10 \mu\text{l}$ de dichlorométhane après l’injection. La température de l’échantillonneur a été maintenue à 10°C afin de limiter l’évaporation des échantillons.

Mode Solvent flush post

Le volume injecté a été fixé à $1.6 \mu\text{l}$ pour l’échantillon, $0.5 \mu\text{l}$ pour les deux portions d’air et $0.4 \mu\text{l}$ pour le solvant. Les autres paramètres sont identiques à ceux du mode Basic (voir ci-dessus).

GC “Trace GC Ultra”

Plusieurs publications mentionnent, pour les échantillons environnementaux pouvant présenter des chromatogrammes complexes (nombreux pics), que la séparation chromatographique des composés d’intérêt est le facteur le plus déterminant afin d’acquérir des mesures isotopiques précises [Sessions 2006, Blessing et al. 2008]. Vu que les chromatogrammes d’essence sont également complexes, ce facteur est aussi valable pour cette étude. Plusieurs analyses d’échantillons d’essence ont été effectuées avec une colonne initiale DB-5 J&W Scientific, 30 m , 0.25 mm et $0.25 \mu\text{m}$; les résultats obtenus se sont avérés insuffisants en terme de résolution des pics : plusieurs composés d’intérêt de l’essence ayant une résolution inférieure à 1.5^3 . Des essais ont également été réalisés avec

1. Le volume d’échantillon réellement injecté est d’environ $1.6 \mu\text{l}$, car le volume de l’aiguille (environ $0.6 \mu\text{l}$) n’est pas pris en compte.

2. Le volume d’échantillon réellement injecté est d’environ $1.0 \mu\text{l}$, car le volume de l’aiguille (environ $0.6 \mu\text{l}$) n’est pas pris en compte.

3. A partir d’une résolution de 1.5 , les pics sont considérés comme résolus et le recouvrement des pics est d’environ 2% [Rouessac et Rouessac 2004].

une colonne HP-5MS J&W Scientific, 60 m, 0.25 mm et 0.25 μm ; la résolution n'était toujours pas idéale pour certains composés de l'essence. Dès lors, afin de maximiser la résolution, une colonne plus longue et de polarité plus adaptée a été sélectionnée, il s'agit d'une colonne TR-1 Thermo Scientific, 100 m, 0.25 mm et 0.5 μm .

Des tests préliminaires ont été réalisés avec cette colonne afin de déterminer un programme de température adapté aux échantillons d'essence auxquels est ajouté le standard de laboratoire composé d'alcane normaux. Suite à la consultation de la littérature traitant de l'analyse d'échantillons d'essence [Smallwood et al. 2002, Flumignan et al. 2008, O'Sullivan et Kalin 2008] et à la réalisation de ces tests, les éléments suivants ont été fixés : température initiale de 50 °C, puis gradient de température de 2 °C/min jusqu'à 170 °C, puis gradient de température de 10 °C/min jusqu'à la température finale de 270 °C qui est maintenue durant 14 minutes afin d'éluer les composés les plus lourds (alcane normaux du standard co-injecté). Ainsi le programme dure 84 minutes.

Il a été décidé de travailler en mode split en flux constant dans la colonne. La température de la ligne de transfert a été fixée à 280 °C. Les paramètres restants, à savoir la température de l'injecteur, le rapport du split, le type de liner et le flux dans la colonne ont été évalués durant la phase d'optimisation de la méthode.

MS "DSQ II"

Pour le MS, la température de la source d'ions a été fixée à 250 °C, l'acquisition des données débute après 15 minutes⁴ en mode "full scan", les masses 40-450 sont scannées à un taux de 1802.1 *amu/s*.

Interface de combustion "GC-C/TC III"

Pour la mesure des rapports isotopiques en carbone, la température du réacteur de combustion a été fixée à 940 °C et celle du réacteur de réduction à 650 °C.

IRMS "DELTA V Advantage"

L'acquisition des données débute après 21.7 minutes; ce délai plus long que celui du MS permet d'évacuer le toluène qui sature l'IRMS vu son intensité dans les échantillons d'essence.

8.1.6 Blancs de contrôle entre les échantillons

La nécessité d'effectuer des blancs entre deux analyses d'échantillons d'essence a été évaluée. Pour ce faire, un échantillon d'essence a été analysé dix fois à la suite avec un blanc inséré entre chacun des cinq premiers échantillons, mais pas entre les cinq suivants. Les chromatogrammes obtenus sur le MS et sur l'IRMS pour les quatre blancs ne présentent aucune contamination due à l'échantillon les précédant. De plus, la comparaison entre les échantillons analysés avec et sans un blanc intercalé n'a pas montré d'influence sur les valeurs isotopiques mesurées. Dès lors, il n'a pas été jugé nécessaire pour la suite de la recherche d'analyser des blancs entre chaque échantillon.

4. Ce délai permet d'éliminer les composés les plus volatils qui présentent peu d'intérêt pour cette recherche.

8.2 Optimisation de la méthode analytique

L'optimisation de la méthode analytique correspond à l'identification des différents facteurs pouvant affecter le résultat d'analyse et la détermination de leur niveau optimal. Une ou plusieurs caractéristiques de la méthode (par exemple la sensibilité, la sélectivité, etc.) peuvent dépendre de plusieurs facteurs. Ainsi, le processus d'optimisation des différents facteurs vise à obtenir la meilleure performance (sensibilité, sélectivité, etc.) possible pour la méthode analytique [Massart et al. 1997, Miller et Miller 2010]. Cette optimisation peut se faire selon deux approches :

- l'approche univariée classique consiste à varier un facteur à la fois en maintenant tous les autres constants et à évaluer l'influence sur le résultat ;
- l'approche multivariée permet de définir au travers de plans d'expériences les expérimentations à effectuer après avoir défini les facteurs (variables) à optimiser et la/les réponse(s) (grandeurs d'intérêt) que l'on veut observer. Il est ensuite possible d'évaluer l'influence des facteurs sur la/les réponse(s).

Le recours aux plans d'expériences présente de nombreux avantages par rapport à l'approche classique, notamment [Miller et Miller 2010, Leardi 2009] :

- les plans d'expériences prennent en compte les interactions pouvant exister entre les facteurs, alors qu'une optimisation d'un facteur à la fois ne le fait pas ;
- les plans d'expériences fournissent des connaissances globales ;
- le nombre d'expérimentations à réaliser en recourant aux plans d'expériences est plus petit.

Vu ce qui précède, il a été décidé de recourir aux plans d'expériences. Selon Goupy et Creighton, l'utilisation d'un plan d'expériences se fait en cinq phases [Goupy et Creighton 2006] : la préparation de l'étude, le choix du plan d'expériences, l'expérimentation, l'interprétation des résultats et l'arrêt ou la poursuite de l'étude.

8.2.1 La préparation de l'étude

Définition de l'objectif de l'étude

Cette recherche porte sur l'analyse d'échantillons d'essence par GC-(MS/C-IRMS). L'objectif du recours aux plans d'expériences est de déterminer les conditions d'analyse optimales afin de garantir des mesures isotopiques précises et exactes. Il est prévu de mesurer les valeurs isotopiques en carbone ($\delta^{13}C$) des échantillons d'essence.

Choix des réponses

Afin d'optimiser les conditions d'analyse, il a été décidé de mesurer les quatre réponses suivantes :

- la *sensibilité*, évaluée sur la base de l'aire de composés ;
- la *sélectivité*, évaluée en calculant la résolution de composés et en appréciant la forme en S (S-shaped) du signal du rapport des masses 45/44 ; en effet, l'observation de ce signal est un bon indicateur des performances chromatographiques [Blessing et al. 2008] ;
- la *répétabilité* des mesures isotopiques, évaluée en répétant trois fois chacun des essais et en calculant la déviation standard ;
- l'*exactitude* des mesures isotopiques, évaluée en calculant le biais entre la valeur mesurée et la valeur connue des composés d'un standard de référence.

Ainsi, pour atteindre l'objectif fixé ci-dessus, on cherche à obtenir la meilleure sensibilité, la meilleure résolution, la meilleure précision (faible déviation standard) et la meilleure exactitude (faible biais et linéarité de ce dernier).

Choix des facteurs pouvant influencer les réponses

Sur la base des données de la littérature, les sept facteurs suivants ont été retenus comme pouvant influencer particulièrement les réponses choisies :

- facteur 1, le solvant utilisé pour diluer les échantillons d'essence ;
- facteur 2, le mode d'injection ;
- facteur 3, le temps d'attente avant l'injection ;
- facteur 4, la valeur du rapport de split ;
- facteur 5, la température de l'injecteur ;
- facteur 6, le type de liner ;
- facteur 7, le flux dans la colonne.

Définition des niveaux des facteurs

Le domaine de variation d'un facteur est délimité par deux bornes (inférieure et supérieure) appelées niveau bas et niveau haut. Ces deux niveaux sont fixés par l'expérimentateur en fonction des spécificités de l'étude. Les niveaux bas et haut sont respectivement indiqués par -1 et +1 [Goupy et Creighton 2006]. Pour chacun des facteurs sélectionnés, son domaine de variation est discuté ci-dessous.

Facteur 1, le solvant utilisé pour diluer les échantillons d'essence

Afin de réduire les problèmes de linéarité de la division de l'échantillon dans l'injecteur, Grob conseille de le diluer autant que possible dans un solvant [Grob 2001]. Sur la base des recommandations de Grob, des normes ASTM (E1618) et de l'expérience de l'ESC dans l'analyse de produits inflammables, le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le disulfure de carbone (CS_2) seront évalués comme solvant pour diluer les échantillons d'essence. Ainsi, ces deux solvants représenteront chacun des niveaux de ce facteur.

Facteur 2, le mode d'injection

Schmitt et ses collaborateurs ont relevé que l'optimisation du mode d'injection pourrait permettre d'éliminer l'influence de la quantité injectée sur la réponse isotopique ; ainsi, ils recommandent d'optimiser ce paramètre [Schmitt et al. 2003]. Parmi les modes d'injection existant dans le logiciel, il a été décidé d'évaluer les modes "Basic" et "Solvent flush post" (voir la figure 8.3) qui représenteront chacun des niveaux de ce facteur.

Facteur 3, le temps d'attente avant l'injection

Grob a montré que le temps d'attente avant l'injection ("pre-injection dwell time") a une influence sur l'évaporation de l'échantillon et qu'une évaporation incomplète peut se répercuter sur la linéarité de la division [Grob 2001]. Un temps d'attente nul consiste à injecter directement l'échantillon une fois que l'aiguille est à l'intérieur du liner, ce type d'injection se fait avec l'aiguille froide ("cool (cold) needle injection"). Un temps d'attente de 3-5 secondes avant d'injecter l'échantillon permet de chauffer l'aiguille à une température proche de celle de l'injecteur ("hot needle injection"). Ainsi pour évaluer

l'influence de ce facteur, un temps d'attente nul et un temps d'attente de 3 secondes représenteront les niveaux testés.

Facteur 4, la valeur du rapport de split

Il est prévu de travailler avec un split relativement faible afin de maximiser la sensibilité. Certaines études ont montré que la valeur du rapport de split n'avait pas d'influence significative sur les rapports isotopiques [Harris et al. 1999, Li et al. 2011]. Néanmoins, Sessions a rapporté que des fractionnements isotopiques pouvaient survenir à des faibles valeurs du rapport de split ($< 20 : 1$) [Sessions 2006]. Dès lors, des rapports de split de $20 : 1$ et de $40 : 1$ représenteront respectivement les niveaux bas et haut de ce facteur.

Facteur 5, la température de l'injecteur

Dans la littérature, la température de l'injecteur pour l'analyse d'échantillons d'essence varie généralement de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Flumignan et al. 2008, Sandercock et Du Pasquier 2003, O'Sullivan et Kalin 2008]. Ainsi, pour ce facteur les niveaux bas et haut auront respectivement des valeurs de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $270\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Facteur 6, le type de liner

Afin d'évaluer l'influence du type de liner, deux liners différents ont été sélectionnés. Le premier est un liner droit et sans laine de quartz (Split Straight Liner, article Thermo Scientific n° 45350031), le second est un liner contenant de la laine de quartz (Split Focus Liner, article Thermo Scientific n° 453T1905); ces deux types de liner représenteront chacun des niveaux de ce facteur.

Facteur 7, le flux dans la colonne

La valeur du flux d'hélium circulant dans la colonne va notamment influencer la combustion des composés dans le réacteur de combustion pour la mesure de $\delta^{13}\text{C}$. Selon le fabricant de l'appareil, la valeur de flux idéale à l'intérieur de ce réacteur est de 1.4 ml/min pour la mesure de $\delta^{13}\text{C}$. L'appareil utilisé dans cette recherche diffère des appareils standard pour lesquels ces valeurs sont fournies vu qu'à la sortie de la colonne du GC, un MS est monté en parallèle à l'IRMS. Ainsi, le flux dans la colonne est séparé en deux; les mesures de flux effectuées sur l'appareil ont montré qu'environ $1/5$ du flux va au MS et $4/5$ du flux va à l'IRMS. Par extrapolation et avec la configuration de notre appareil, le flux idéal dans la colonne est d'environ 1.8 ml/min . Les niveaux haut et bas de ce facteur seront fixés autour de cette valeur, soit 1.5 ml/min et 2.1 ml/min .

Le domaine d'étude des sept facteurs retenus pour le plan d'expériences est exposé dans le tableau 8.1.

Facteurs	Niveau -1	Niveau +1
Solvant	CH_2Cl_2	CS_2
Mode d'injection	Basic	Solvent flush post
Temps d'attente avant l'injection	0 sec	3 sec
Rapport de split	20 : 1	40 : 1
Température de l'injecteur	230 °C	270 °C
Type de liner	sans laine de quartz	avec laine de quartz
Flux dans la colonne	1.5 ml/min	2.1 ml/min

TABLE 8.1 – Domaine d'étude des sept facteurs retenus pour le plan d'expériences.

8.2.2 Le choix du plan d'expériences

Si un plan factoriel complet (toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs) était réalisé, il faudrait effectuer $2^7 = 128$ essais. Ce nombre étant trop conséquent, il a été décidé de réduire le nombre d'essais en recourant à un plan factoriel fractionnaire (dit saturé, toutes les interactions sont utilisées) 2^{7-4} de 8 essais. Ces types de plans sont tout à fait adaptés à cette recherche puisqu'ils permettent de déterminer quels sont les facteurs qui ont un effet significatif sur les réponses en réduisant le nombre d'essais [Massart et al. 1997, Miller et Miller 2010].

Les facteurs et les réponses sélectionnées ont été saisis dans le logiciel JMP®6 permettant de construire des plans d'expériences et d'en analyser les résultats. Le plan factoriel fractionnaire de 8 essais ainsi obtenu est présenté dans le tableau 8.2.

Essai n°	Solvant	Mode d'injection	Attente avant injection (sec)	Rapport de split	Température de l'injecteur (°C)	Type de liner	Flux dans la colonne (ml/min)
1	CH_2Cl_2	Basic	0	20 : 1	270	Avec laine	2.1
2	CS_2	Basic	0	40 : 1	230	Avec laine	1.5
3	CH_2Cl_2	Solvent flush post	0	40 : 1	230	Sans laine	2.1
4	CS_2	Solvent flush post	0	20 : 1	270	Sans laine	1.5
5	CH_2Cl_2	Basic	3	40 : 1	270	Sans laine	1.5
6	CS_2	Basic	3	20 : 1	230	Sans laine	2.1
7	CH_2Cl_2	Solvent flush post	3	20 : 1	230	Avec laine	1.5
8	CS_2	Solvent flush post	3	40 : 1	270	Avec laine	2.1

TABLE 8.2 – Tableau d'expérimentation du plan factoriel fractionnaire de 8 essais.

Le plan de base de ce plan factoriel fractionnaire est un plan $2^3 (2^{7-4})$, donc il a été nécessaire d'aliaser les facteurs 4, 5, 6 et 7; ceux-ci ont respectivement été aliasés sur les interactions des facteurs 123, 12, 23 et 13. En notation de Box⁵, ceci s'écrit : $4 = 123$, $5 = 12$, $6 = 23$ et $7 = 13$. Le modèle mathématique choisi est un modèle polynomial classique du premier degré avec les interactions d'ordre 2; ce modèle comporte 29 coefficients (constant, des facteurs principaux et des interactions d'ordre 2) et il s'écrit :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6x_6 + a_7x_7 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{15}x_1x_5 + a_{16}x_1x_6 + a_{17}x_1x_7 + a_{23}x_2x_3 + a_{24}x_2x_4 + a_{25}x_2x_5 + a_{26}x_2x_6 + a_{27}x_2x_7 + a_{34}x_3x_4 + a_{35}x_3x_5 + a_{36}x_3x_6 + a_{37}x_3x_7 + a_{45}x_4x_5 + a_{46}x_4x_6 + a_{47}x_4x_7 + a_{56}x_5x_6 + a_{57}x_5x_7 + a_{67}x_6x_7$$

y est la réponse étudiée, x_1 à x_7 sont les facteurs pris en compte et la lettre a représente les divers coefficients mentionnés ci-dessus.

Ces 29 coefficients sont regroupés dans les sept contrastes suivants :

- $\ell_1 = a_1 + a_{25} + a_{37} + a_{46}$
- $\ell_2 = a_2 + a_{15} + a_{36} + a_{47}$
- $\ell_3 = a_3 + a_{17} + a_{26} + a_{45}$
- $\ell_4 = a_4 + a_{16} + a_{27} + a_{35}$
- $\ell_5 = a_5 + a_{12} + a_{34} + a_{67}$
- $\ell_6 = a_6 + a_{14} + a_{23} + a_{57}$
- $\ell_7 = a_7 + a_{13} + a_{24} + a_{56}$

8.2.3 L'expérimentation

Vu que la répétabilité est une des réponses à évaluer, chacun des essais figurant dans le tableau d'expérimentation 8.2 a été réalisé trois fois. L'ordre des essais a été ordonné afin de faciliter les changements devant être opérés sur le GC (changement de liner) et de grouper les essais impliquant les mêmes valeurs de facteurs (température de l'injecteur et solvant utilisé). Ainsi, les essais ont été réalisés dans l'ordre suivant : 3x essai 3, 3x essai 6, 3x essai 4, 3x essai 5, (changement de liner) 3x essai 2, 3x essai 7, 3x essai 1 et 3x essai 8.

L'échantillon analysé pour les essais 1, 3, 5 et 7 était constitué d'essence diluée à 20% dans une solution de CH_2Cl_2 contenant le matériel de référence constitué d'alcane normaux allant du C_{16} au C_{30} avec des valeurs isotopiques connues. Pour les essais 2, 4, 6 et 8 l'échantillon analysé était constitué d'essence diluée à 20% dans une solution de CS_2 contenant le même matériel de référence.

Avant de débiter les analyses, le bon fonctionnement de l'entièreté du système a été contrôlé et le réacteur de combustion de l'interface de l'IRMS a été réoxygéné durant deux heures.

5. La présentation détaillée de la théorie des aliasés et du calcul de Box sort du cadre de ce travail; pour le détail, le lecteur est prié de consulter la littérature appropriée, notamment l'ouvrage de Goupy et Creighton [Goupy et Creighton 2006].

Les différentes réponses ont été mesurées de la manière suivante :

- la *sensibilité* : la somme des aires de la masse 44 (IRMS) de pics d'intérêt⁶ a été calculée pour chaque essai, puis la moyenne des sommes de chaque réplica d'un essai a été prise en compte ;
- la *sélectivité* : la somme des résolutions de pics d'intérêt⁷ détectés sur le MS a été calculée pour chaque essai, puis la moyenne des sommes de chaque réplica d'un essai a été prise en compte. L'observation complémentaire de la forme en S (S-shaped) du signal du rapport des masses 45/44 sur l'IRMS n'a pas fourni d'information supplémentaire par rapport au calcul des résolutions des pics ;
- la *répétabilité* des mesures isotopiques : la déviation standard entre les trois réplicas de chaque essai a été calculée pour des pics d'intérêt⁸ détectés par l'IRMS, puis la moyenne de ces déviations standard a été retenue ;
- l'*exactitude* des mesures isotopiques : le biais moyen entre les valeurs mesurées pour certains composés⁹ du standard de référence et les valeurs connues de ces composés a été calculé.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 8.3.

6. Les composés de l'essence retenus sont : le toluène, l'éthylbenzène, le m/p-xylène, l'o-xylène, le propylbenzène, le 1-méthyl-3-éthylbenzène, le 1-méthyl-4-éthylbenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, le 1-méthyl-2-éthylbenzène, et le 1,2,4-triméthylbenzène. Le C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{19} et C_{20} provenant du standard de référence co-injecté ont également été pris en compte.

7. Les résolutions entre les sept couples de pics suivants ont été calculées : éthylbenzène et m/p-xylène, m/p-xylène et o-xylène, propylbenzène et 1-méthyl-3-éthylbenzène, 1-méthyl-3-éthylbenzène et 1-méthyl-4-éthylbenzène, 1-méthyl-4-éthylbenzène et 1,3,5-triméthylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène et 1-méthyl-2-éthylbenzène, 1-méthyl-2-éthylbenzène et 1,2,4-triméthylbenzène.

8. Il s'agit des mêmes composés que pour la sensibilité.

9. C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{19} et C_{20} .

Essai n°	Sensibilité	Sélectivité	Répétabilité	Exactitude
1	830	57.03	0.203	-0.961
2	460	56.19	0.179	-0.990
3	112	54.00	0.618	-0.718
4	362	54.49	0.571	-1.000
5	735	54.19	1.179	-0.404
6	1207	54.23	2.139	-0.489
7	680	55.18	0.307	-0.977
8	518	56.25	0.304	-0.764

TABLE 8.3 – Réponses des expérimentations.

8.2.4 L'interprétation des résultats

Les résultats des expérimentations ont été analysés à l'aide du logiciel JMP®6. Chacune des réponses est discutée séparément ci-dessous.

La sensibilité

Les effets (ou coefficients) fournis par le logiciel pour les contrastes sont exposés dans le tableau 8.4.

Contrastes	Effets des contrastes
ℓ_0 (constante)	613.00
ℓ_1	-23.75
ℓ_2	195.00
ℓ_3	172.00
ℓ_4	-156.75
ℓ_5	-1.75
ℓ_6	-9.00
ℓ_7	53.75

TABLE 8.4 – Effets des contrastes sur la sensibilité (unités codées).

Les valeurs de ce tableau peuvent être représentées sous forme d'un diagramme à barres, voir la figure 8.4, qui permet de visualiser l'importance des différents contrastes.

Afin de séparer les contrastes influents de ceux qui ne le sont pas, il est possible de recourir aux diagrammes de Pareto et de Daniel. Le diagramme de Pareto est construit en ordonnant les valeurs absolues des effets par ordre décroissant, voir la figure 8.5. Ceci permet de mieux visualiser l'importance des effets de chacun des contrastes et de les comparer entre eux afin de fixer une limite entre les contrastes influents et peu influents [Goupy et Creighton 2006].

Le diagramme de Daniel (normal plot) comporte en abscisse les quantiles normaux des effets et en ordonnée les valeurs des effets, voir la figure 8.6. Ce diagramme permet de déterminer si un jeu de données suit approximativement une distribution normale. Ainsi, il est admis que les effets de faible valeur suivent une distribution normale et ils sont situés à proximité de la droite de Henry qui est tracée sur le graphique. Au

contraire, les effets de valeur élevée ne suivent pas une distribution normale et ils ne sont pas situés à proximité de la droite de Henry [Goupy et Creighton 2006, Massart et al. 1997].

L'examen des diagrammes de Pareto et de Daniel indique que trois contrastes influencent notablement la sensibilité des mesures, à savoir les contrastes ℓ_2 , ℓ_3 et ℓ_4 . Selon la théorie des alias [Goupy et Creighton 2006], il faut se méfier des interactions 23, 24 et 34. L'interaction 23 est aliasée avec l'effet du facteur 6, l'interaction 14 et l'interaction 57 dans le contraste ℓ_6 . Ce contraste est négligeable, dès lors tous les coefficients de ce contraste sont négligeables et l'interaction 23 également par conséquent. Il en est de même pour les contrastes ℓ_7 et ℓ_5 qui contiennent respectivement les interactions 24 et 34. Ainsi, les interactions 24 et 34 peuvent également être négligées. Donc, trois facteurs influencent la sensibilité des mesures, il s'agit du mode d'injection (facteur 2), du temps d'attente avant l'injection (facteur 3) et du rapport de split (facteur 4). Le diagramme des effets, voir la figure 8.7, montre que la sensibilité est améliorée lorsque l'injection se fait en mode Basic, qu'un temps d'attente (3 secondes) est observé dans l'injecteur avant l'injection et que le rapport du split est faible ; les autres facteurs ont une influence négligeable sur la sensibilité.

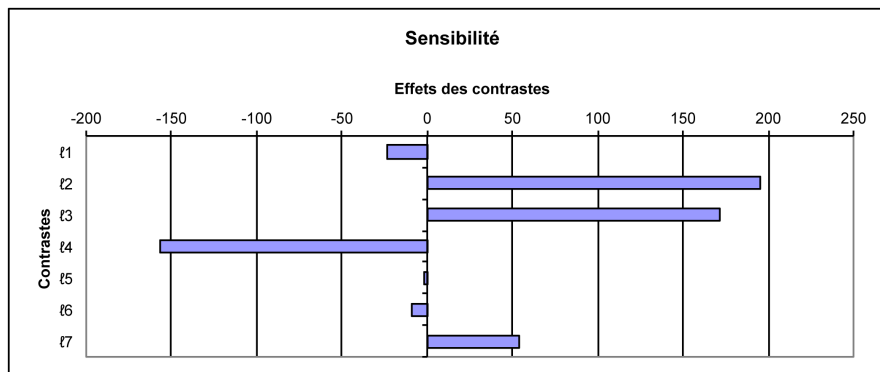


FIGURE 8.4 – Diagramme à barres des effets des contrastes sur la sensibilité.

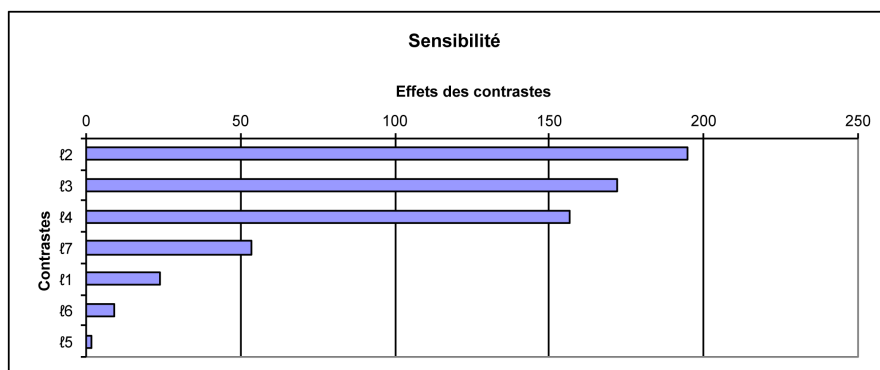


FIGURE 8.5 – Diagramme de Pareto des effets des contrastes sur la sensibilité.

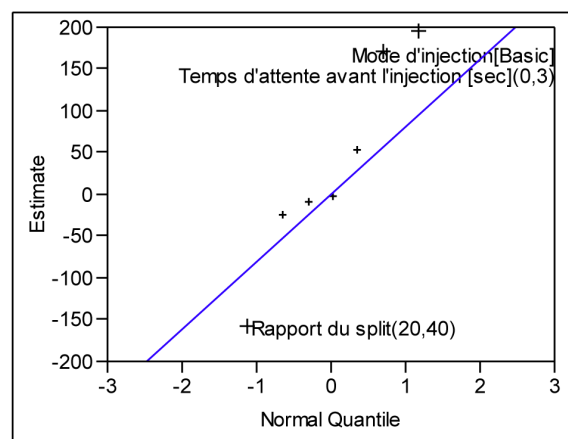


FIGURE 8.6 – Diagramme de Daniel des effets des contrastes sur la sensibilité.

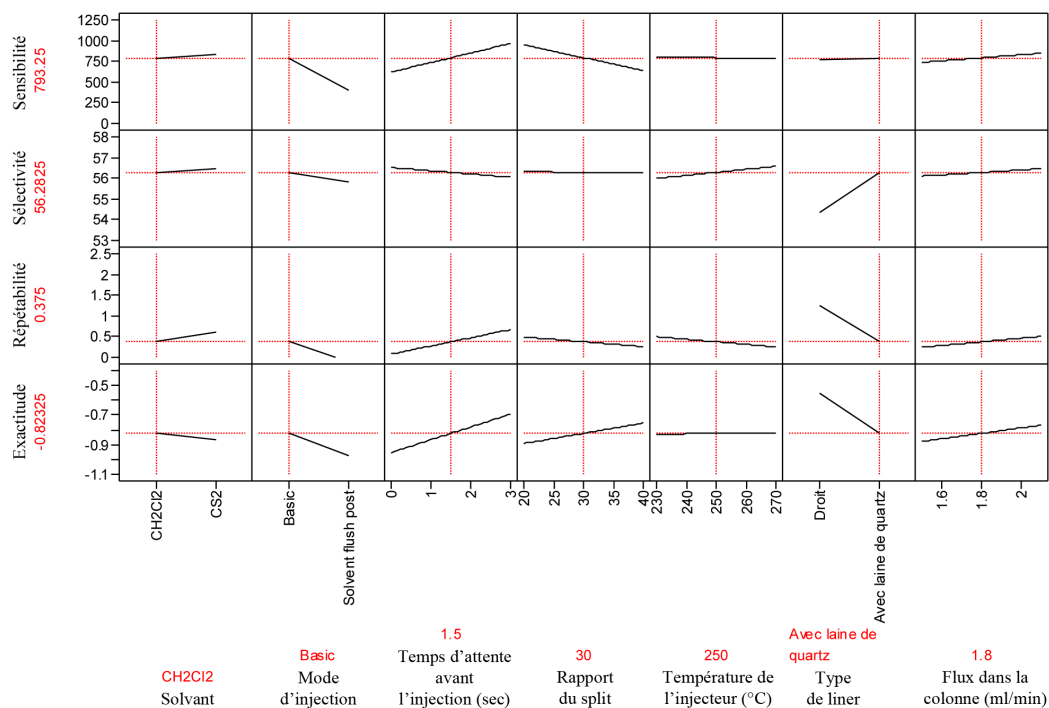


FIGURE 8.7 – Diagramme des effets des facteurs sur les différentes réponses.

La sélectivité

Les résultats pour la sélectivité sont analysés de la même manière que ceux de la sensibilité ci-dessus. Les effets obtenus pour les contrastes sont exposés dans le tableau 8.5.

L'importance des différents contrastes est illustrée dans un diagramme à barres, voir la figure 8.8. Les diagrammes de Pareto et de Daniel dont l'examen permet de sélectionner les contrastes influents sont représentés sur les figures 8.9 et 8.10.

L'examen de ces diagrammes montre que seul le contraste ℓ_6 influence notablement la sélectivité des mesures. Ainsi, il n'est pas nécessaire de se méfier d'éventuelles interactions et seul le facteur 6, à savoir le type de liner, influence la sélectivité des mesures. Le diagramme des effets, voir la figure 8.7 indique que la sélectivité est augmentée lorsqu'un liner contenant de la laine de quartz est utilisé ; les autres facteurs ont une influence négligeable sur la sélectivité.

Contrastes	Effets des contrastes
ℓ_0 (constante)	55.1950
ℓ_1	-0.0950
ℓ_2	0.2150
ℓ_3	-0.2325
ℓ_4	-0.0375
ℓ_5	0.2950
ℓ_6	-0.9675
ℓ_7	0.1825

TABLE 8.5 – Effets des contrastes sur la sélectivité (unités codées).

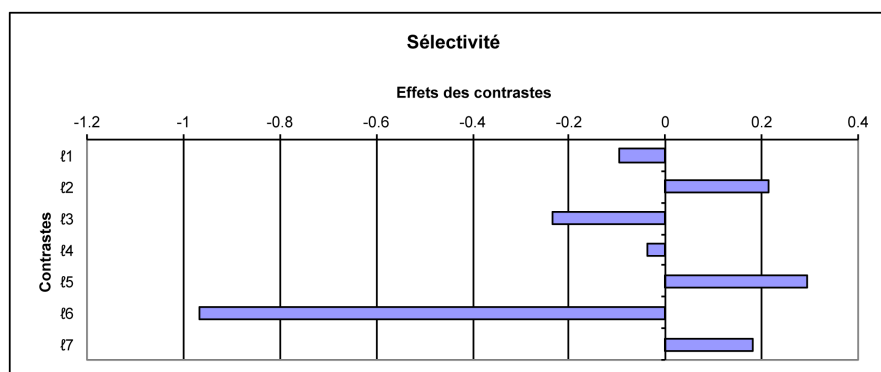


FIGURE 8.8 – Diagramme à barres des effets des contrastes sur la sélectivité.

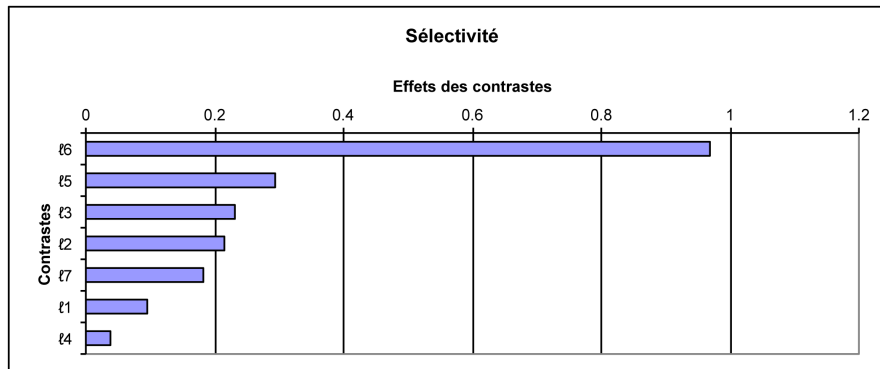


FIGURE 8.9 – Diagramme de Pareto des effets des contrastes sur la sélectivité.

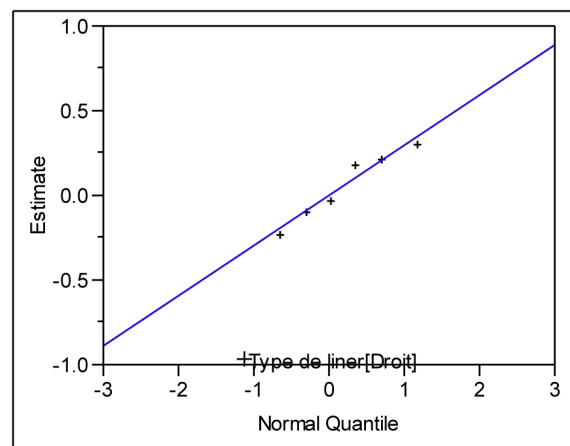


FIGURE 8.10 – Diagramme de Daniel des effets des contrastes sur la sélectivité.

La répétabilité

Les effets des contrastes sur la répétabilité sont présentés dans le tableau 8.6.

Contrastes	Effets des contrastes
ℓ_0 (constante)	0.68750
ℓ_1	-0.11075
ℓ_2	0.23750
ℓ_3	0.29475
ℓ_4	-0.11750
ℓ_5	-0.12325
ℓ_6	0.43925
ℓ_7	0.12850

TABLE 8.6 – Effets des contrastes sur la répétabilité (unités codées).

L'importance des différents contrastes est illustrée dans le diagramme à barres figurant sur la figure 8.11. Les diagrammes de Pareto et de Daniel dont l'examen permet de sélectionner les contrastes influents sont représentés sur les figures 8.12 et 8.13.

L'examen de ces diagrammes montre que les contrastes ℓ_6 et ℓ_3 influencent le plus la répétabilité des mesures. Il faut se méfier de l'interaction 36 qui est aliasée avec l'effet du facteur 2, l'interaction 15 et l'interaction 47 dans le contraste ℓ_2 . Sur la base du diagramme de Daniel, ce contraste peut être négligé. Dès lors tous les coefficients de ce contraste et l'interaction 36 peuvent également être négligés. Donc, le type de liner (facteur 6) et le temps d'attente avant l'injection (facteur 3) sont les deux facteurs qui influencent significativement la répétabilité des mesures. Le diagramme des effets, voir la figure 8.7, indique que la répétabilité est diminuée lorsqu'un liner contenant de la laine de quartz est utilisé et qu'aucun temps d'attente (0 seconde) n'est observé dans l'injecteur avant l'injection ; les autres facteurs n'ont pas une influence significative sur la répétabilité.

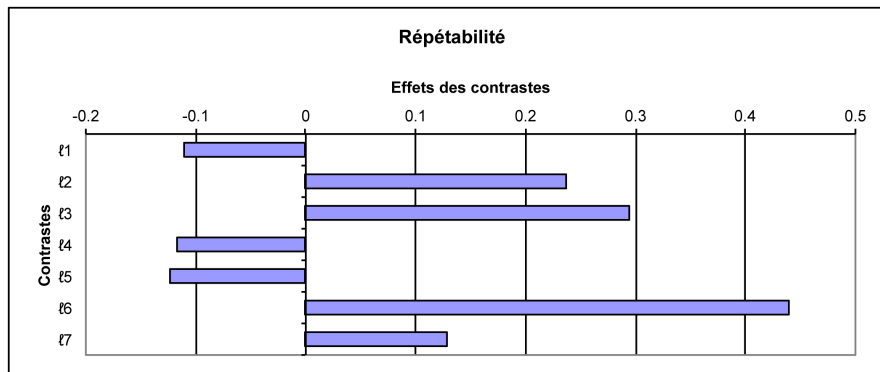


FIGURE 8.11 – Diagramme à barres des effets des contrastes sur la répétabilité.

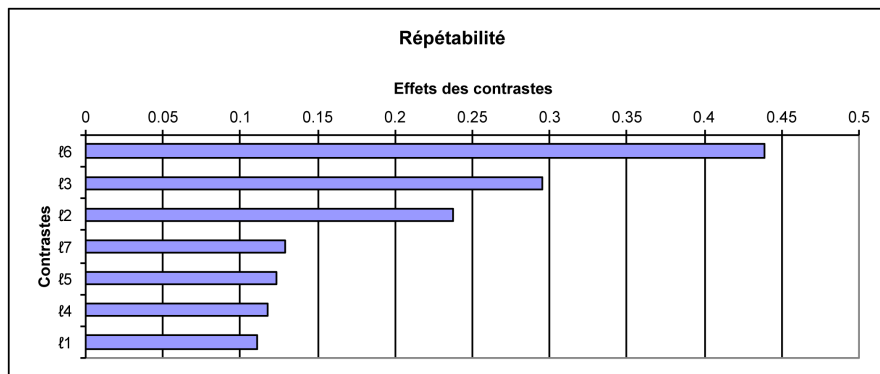


FIGURE 8.12 – Diagramme de Pareto des effets des contrastes sur la répétabilité.

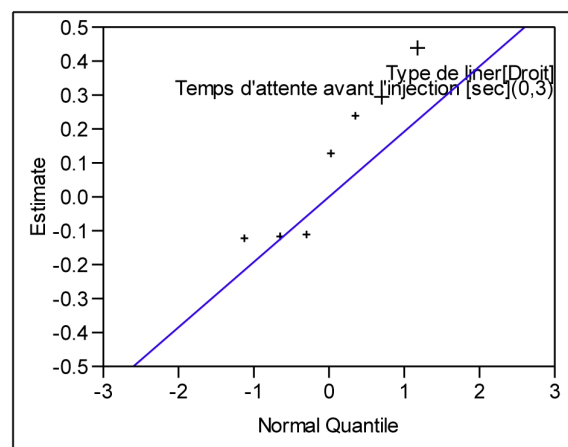


FIGURE 8.13 – Diagramme de Daniel des effets des contrastes sur la répétabilité.

L'exactitude

Les effets des contrastes sur l'exactitude sont présentés dans le tableau 8.7.

Contrastes	Effets des contrastes
ℓ_0 (constante)	-0.787875
ℓ_1	0.022875
ℓ_2	0.076875
ℓ_3	0.129375
ℓ_4	0.068875
ℓ_5	0.005625
ℓ_6	0.135125
ℓ_7	0.054875

TABLE 8.7 – Effets des contrastes sur l'exactitude (unités codées).

L'importance des différents contrastes est illustrée dans le diagramme à barres figurant sur la figure 8.14. Les diagrammes de Pareto et de Daniel dont l'examen permet de sélectionner les contrastes influents sont représentés sur les figures 8.15 et 8.16.

L'examen du diagramme de Daniel, principalement, indique qu'aucun contraste n'influence significativement l'exactitude des mesures. Dès lors, tous les facteurs ont une influence négligeable sur l'exactitude.

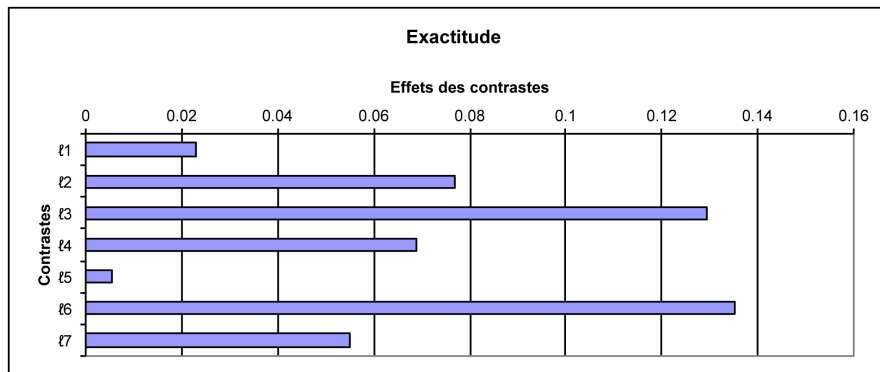


FIGURE 8.14 – Diagramme à barres des effets des contrastes sur l’exactitude.

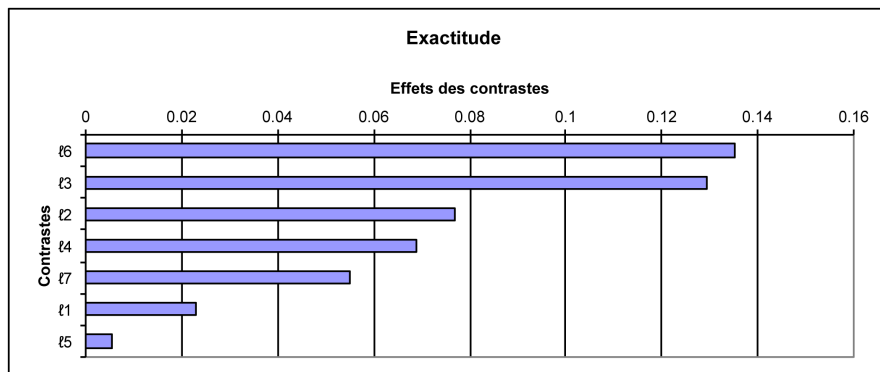


FIGURE 8.15 – Diagramme de Pareto des effets des contrastes sur l’exactitude.

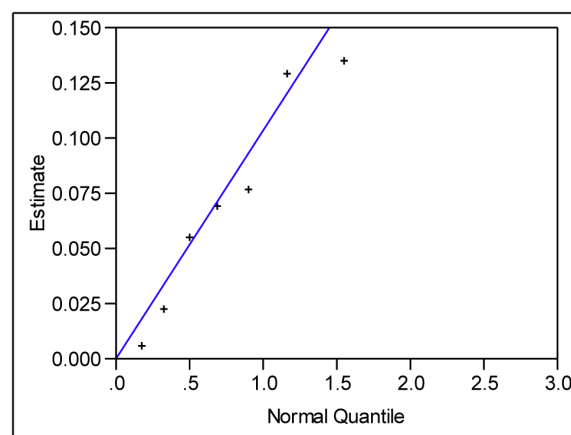


FIGURE 8.16 – Diagramme de Daniel des effets des contrastes sur l’exactitude.

Synthèse de l'interprétation des résultats

L'interprétation des résultats effectuée ci-dessus a permis de montrer que :

- trois facteurs influencent la sensibilité des mesures : le mode d'injection (facteur 2), le temps d'attente avant l'injection (facteur 3) et le rapport de split (facteur 4) ;
- un seul facteur influence la sélectivité des mesures : le type de liner (facteur 6) ;
- deux facteurs influencent la répétabilité des mesures : le type de liner (facteur 6) et le temps d'attente avant l'injection (facteur 3) ;
- aucun facteur n'influence significativement l'exactitude des mesures ;
- le solvant (facteur 1), la température de l'injecteur (facteur 5) et le flux dans la colonne (facteur 7) n'ont aucune influence significative sur l'une des réponses étudiées.

L'ensemble de ces conclusions peut être visualisé sur le diagramme des effets (voir la figure 8.7).

Sur la base de ces résultats, les niveaux suivants ont été attribués aux différents facteurs pour la suite de la recherche :

- le solvant n'est influent sur aucune réponse ; le choix s'est porté sur le dichlorométhane (CH_2Cl_2) pour des raisons de sécurité ;
- le mode d'injection est influent sur la sensibilité ; le mode Basic sera utilisé afin d'optimiser cette dernière ;
- le temps d'attente avant l'injection est influent sur la sensibilité et sur la répétabilité, mais dans des directions opposées. La sensibilité étant optimisée par d'autres facteurs (le mode d'injection et le rapport du split), il a été décidé de privilégier la répétabilité des mesures. Par conséquent, un temps d'attente nul a été choisi ;
- le rapport du split est influent sur la sensibilité ; un rapport du split de 20 : 1 a été choisi afin d'optimiser cette dernière ;
- la température de l'injecteur n'est influente sur aucune réponse ; une température médiane de 250 °C sera appliquée ;
- le type de liner est influent sur la sélectivité et sur la répétabilité. En fixant un niveau haut à ce facteur, il est possible d'optimiser ces deux réponses à la fois, dès lors le liner contenant de la laine de quartz a été choisi ;
- le flux dans la colonne n'est influent sur aucune réponse ; les analyses se feront avec un flux médian de 1.8 *ml/min*.

8.2.5 L'arrêt ou la poursuite de l'étude

Le plan choisi a permis de répondre à l'objectif fixé, à savoir de déterminer les facteurs influents sur les différentes réponses étudiées, ainsi il n'est pas nécessaire de recourir à un plan complémentaire pour préciser les observations.

Les valeurs retenues pour les différents paramètres des composants de l'appareillage sont résumées dans le tableau 8.8.

8.3 Validation de la méthode analytique

Bien que la validation de la méthode développée et optimisée aux points précédents fasse partie intégrante de ce chapitre, celle-ci est présentée au chapitre 10 afin que le lecteur comprenne plus facilement quelles données ont été utilisées pour réaliser cette validation.

Composants	Paramètres	Valeurs
Echantillonneur automatique "TriPlus Autosampler"	Mode d'injection	Basic
	Volume injecté	1 μ l
	Temps d'attente avant l'injection	0 sec
	Profondeur d'injection	43 mm
	Vitesse d'injection	100 μ l/s
	Température de l'échantillonneur	10 °C
GC "Trace GC Ultra"	Colonne	TR-1 Thermo Scientific, 100 m, 0.25 mm et 0.5 μ m
	Programme de températures	50 °C, 2 °C/min → 170 °C, 10 °C/min → 270 °C maintenus 14 min
	Température de l'injecteur	250 °C
	Type de liner	Avec laine de quartz
	Rapport de split	20 : 1
	Flux dans la colonne	1.8 ml/min
	Température de la ligne de transfert	280 °C
MS "DSQ II"	Température de la source	250 °C
	Début de l'acquisition des données	15 min
	Mode d'acquisition	"full scan"
	Masses scannées	40-450
	Taux de balayage	1802.1 amu/s
Interface de combustion "GC-C/TC III"	Température du réacteur de combustion	940 °C
	Température du réacteur de réduction	650 °C
IRMS "DELTA V Advantage"	Début de l'acquisition des données	21.7 min

TABLE 8.8 – Valeurs retenues pour les différents paramètres de l'appareillage.

Chapitre 9

Analyse des échantillons et traitements des données

Dans ce chapitre, l'analyse des échantillons et les traitements subséquents des données qui ont été réalisés pour évaluer chacune des hypothèses 3.2, 3.3 et 3.4 sont exposés.

9.1 Analyse des échantillons

9.1.1 Préparation des échantillons pour l'analyse

Chaque prélèvement d'essence effectué (voir le chapitre 7) a été dilué à 20% dans une solution composée de CH_2Cl_2 , de C_{19} et de C_{20} selon ce qui a été déterminé lors de la phase de développement et d'optimisation de la méthode (voir les points 8.1.2 et 8.1.3). En raison de la concentration des composés les moins volatils causée par l'évaporation, les prélèvements d'essence évaporée à 75 et 90% ont eux été dilués respectivement à 10 et 5% ; les effets de l'évaporation sur la composition des prélèvements d'essence sont illustrés sur la figure 9.1. Cet ajustement de la dilution des prélèvements a été réalisé afin de maintenir les composés d'intérêt dans le domaine de linéarité de l'IRMS déterminé au point 8.1.3.

Afin d'évaluer la reproductibilité de l'ensemble de la procédure analytique, trois dilutions ont été préparées pour chaque prélèvement.

9.1.2 Cartes de contrôle

Comme mentionné au point 8.1.4, une procédure de contrôle qualité a été mise en place afin de garantir le bon état de fonctionnement de l'ensemble de l'appareil GC-(MS/C-IRMS). Le but étant de vérifier que la méthode analytique est suffisamment précise et exempte de biais [Massart et al. 1997]. Pour ce faire, un mélange de contrôle (solution composée de C_{12} , C_{14} , C_{19} et C_{20} ¹) a notamment été analysé au début de chaque séquence d'analyse, puis tous les trois échantillons d'essence. De plus, le C_{19} et le C_{20} ont été ajoutés à chaque échantillon d'essence analysé.

1. Le C_{12} et le C_{14} sont des matériaux de référence certifiés, alors que le C_{19} et le C_{20} sont des standards de laboratoire (voir le point 8.1.2)

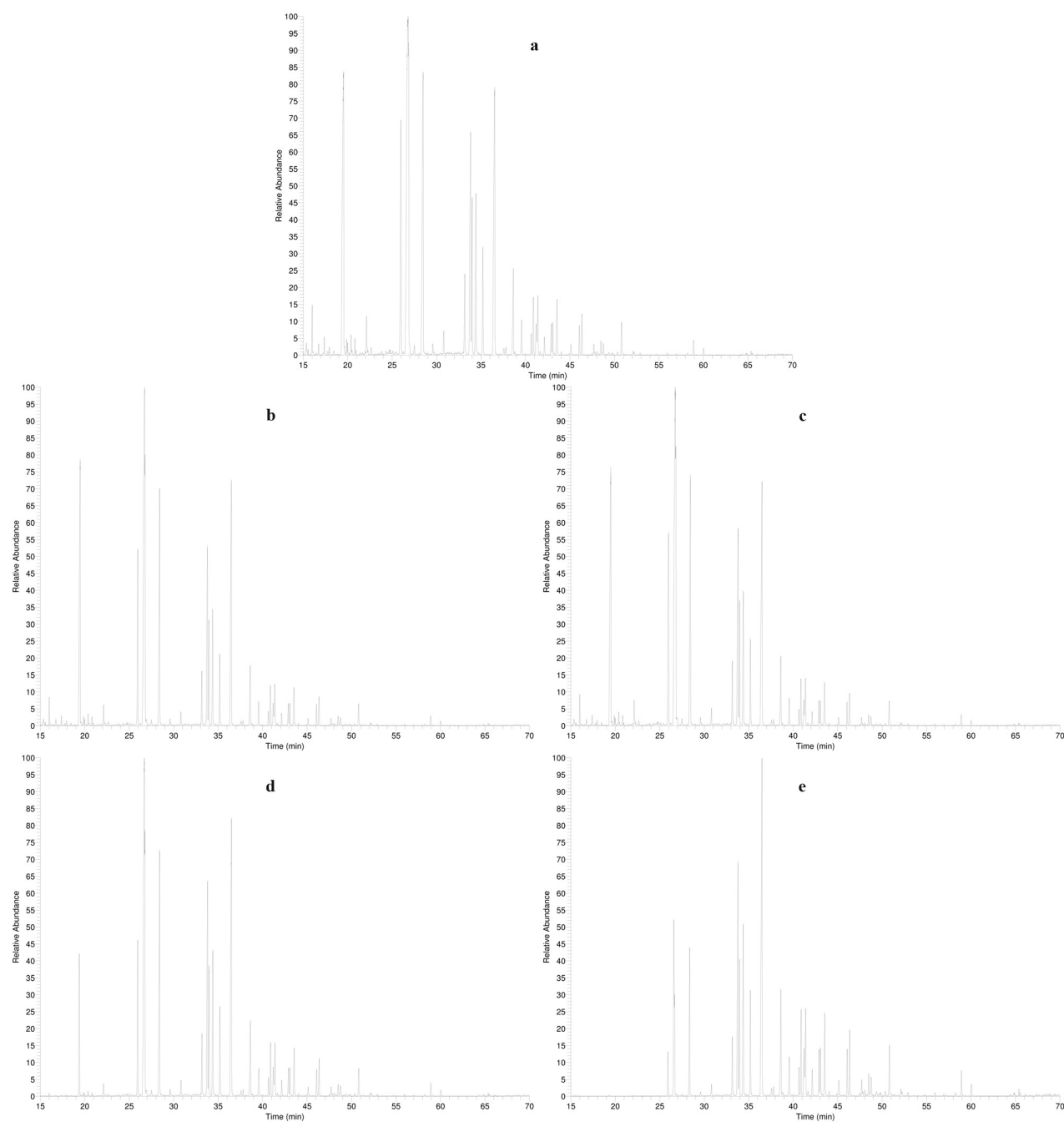


FIGURE 9.1 – Chromatogrammes d'un échantillon d'essence évaporée à divers taux : a) non évaporée (0%), b) 25%, c) 50%, d) 75% et e) 90%.

L'évaluation des performances de l'appareil a été réalisée au travers de l'examen de cartes de contrôle représentant l'évolution des valeurs $\delta^{13}C$ corrigées de ces composés :

- pour la solution de contrôle, les valeurs $\delta^{13}C$ du C_{12} , du C_{19} et du C_{20} corrigées par rapport à celle certifiée du C_{14} ont été observées (voir les figures 9.2, 9.3 et 9.4) ;
- pour les échantillons d'essence, la valeur $\delta^{13}C$ du C_{20} corrigée par rapport à celle établie pour le C_{19} a été contrôlée (voir la figure 9.5).

Pour chacune de ces cartes de contrôle, différentes limites ont été déterminées sur la base de la moyenne et de la déviation standard de 20 mesures initiales faisant référence (voir le point 8.1.2). Ces mesures ont été réalisées sur plusieurs jours successifs avec un appareillage en parfait état de marche. Les limites représentées sur les cartes de contrôle sont [Massart et al. 1997] :

- la ligne centrale correspondant à la moyenne des mesures (ligne verte sur les cartes) ;
- les limites d'avertissement situées à une distance de 1.96 fois la déviation standard de la moyenne (lignes oranges sur les cartes) ;
- les limites de contrôle placées à une distance de 3.09 fois la déviation standard de la moyenne (lignes rouges sur les cartes).

L'évaluation des différentes cartes de contrôle produites permet notamment de détecter l'apparition d'un biais, d'une dérive (diminution ou augmentation de la tendance) ou d'un changement cyclique. Dans cette recherche, les cartes de contrôle ont été utilisées dans le but de détecter des biais ou des fluctuations aléatoires importants. L'apparition de l'un de ces effets peut être détectée si l'un des éléments suivants est observé [Massart et al. 1997] :

- un point se situe au-delà des limites de contrôle ;
- deux points consécutifs se situent au-delà des limites d'avertissement.

Si aucun de ces éléments n'est relevé sur les cartes de contrôle produites, l'appareil est considéré comme opérationnel. Au contraire, si l'un de ces éléments est observé, alors l'appareil n'est pas opérationnel. La source du problème est identifiée et corrigée de manière appropriée, puis une nouvelle analyse de la solution de contrôle et/ou de l'échantillon d'essence est effectuée et évaluée.

Les cartes de contrôle produites lors de cette recherche sont présentées sur les figures 9.2, 9.3, 9.4 et 9.5.

La procédure mise en place et l'examen des cartes de contrôle permettent de garantir que l'ensemble de l'appareil analytique était en parfait état de marche tout au long des analyses effectuées pour cette recherche.

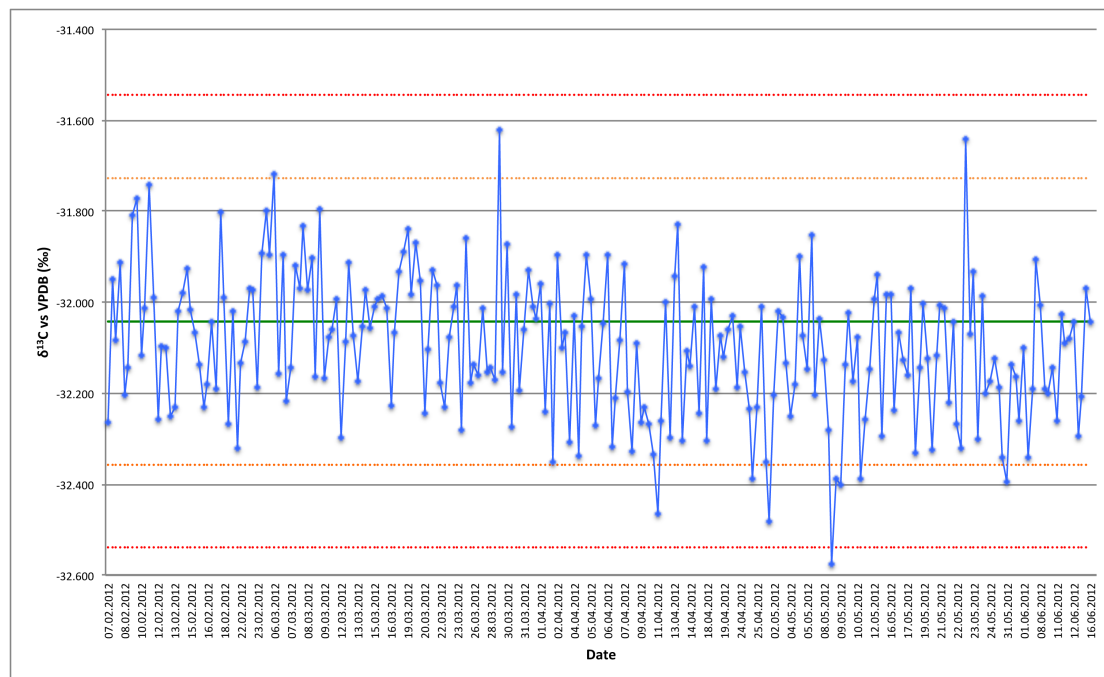


FIGURE 9.2 – Carte de contrôle de la valeur $\delta^{13}C$ du C_{12} corrigée par rapport à celle certifiée du C_{14} pour la solution de contrôle.

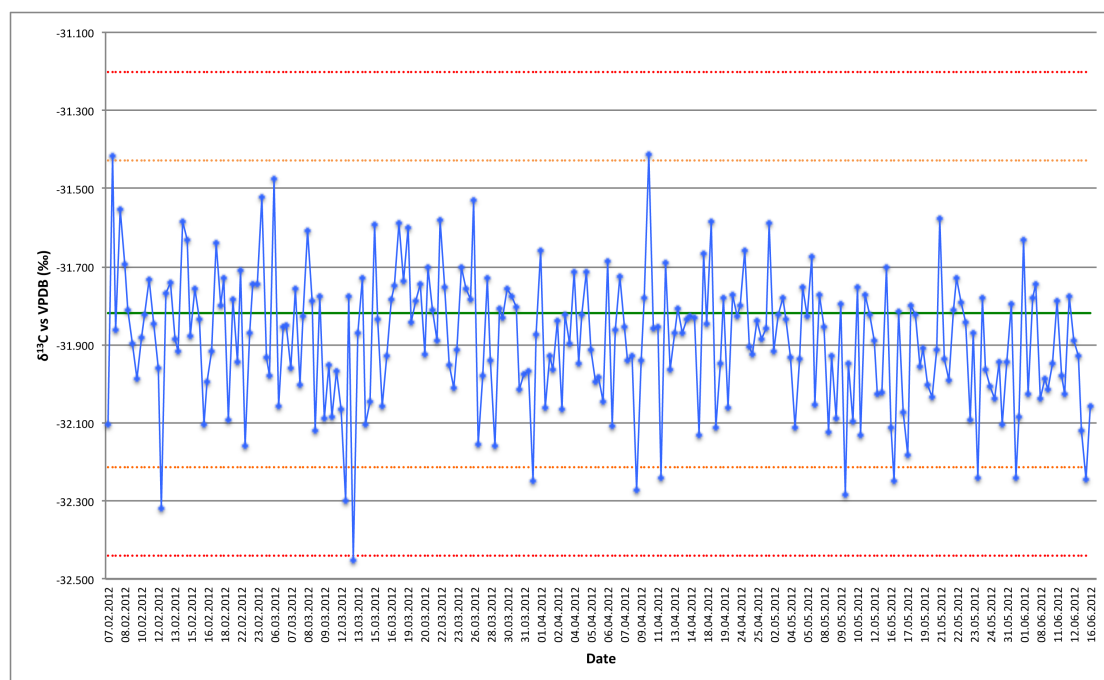


FIGURE 9.3 – Carte de contrôle de la valeur $\delta^{13}C$ du C_{19} corrigée par rapport à celle certifiée du C_{14} pour la solution de contrôle.

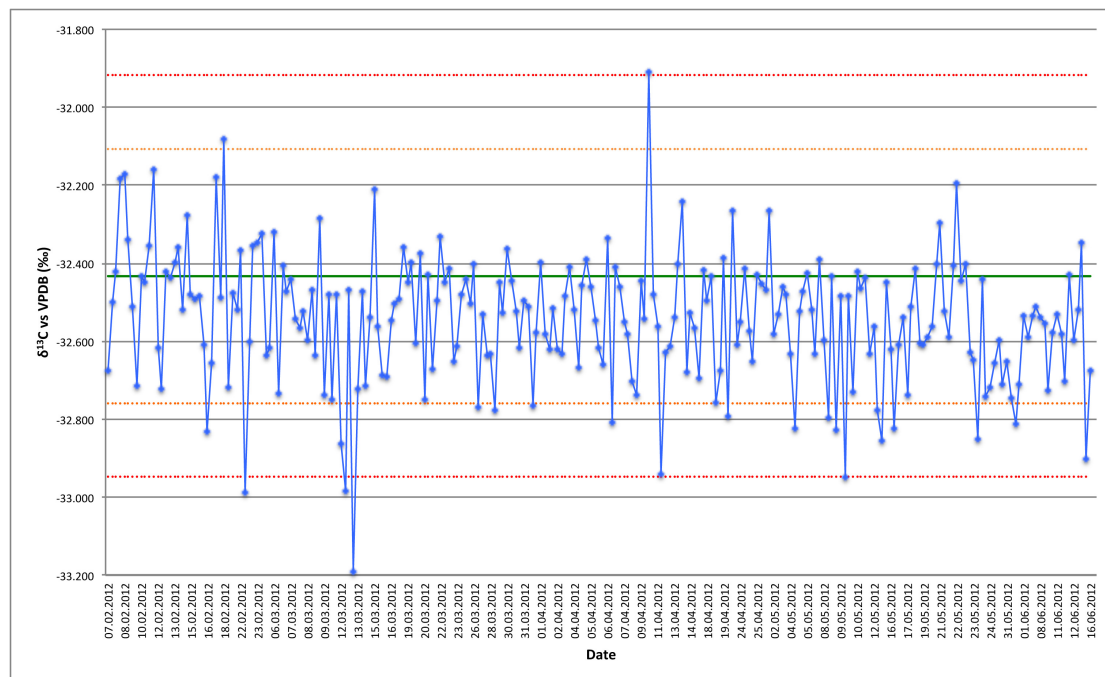


FIGURE 9.4 – Carte de contrôle de la valeur $\delta^{13}C$ du C_{20} corrigée par rapport à celle certifiée du C_{14} pour la solution de contrôle.

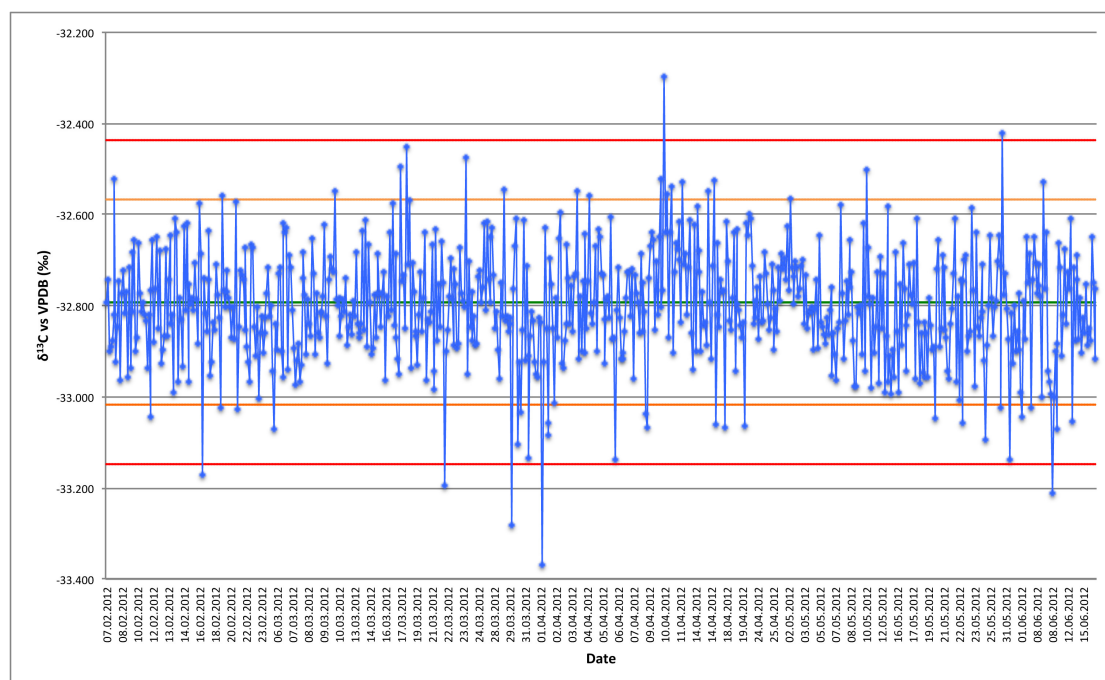


FIGURE 9.5 – Carte de contrôle de la valeur $\delta^{13}C$ du C_{20} corrigée par rapport à celle établie pour le C_{19} pour les échantillons d'essence.

9.2 Traitements des données

9.2.1 Sélection et identification des composés

Une fois l'ensemble des échantillons analysé, les composés de l'essence pour lesquels des données MS et/ou IRMS pouvaient être extraites ont été sélectionnés. Dans un premier temps, cette sélection a été réalisée sur la base des chromatogrammes obtenus par MS pour un éventail de 18 échantillons d'essence non évaporée². Les critères retenus pour effectuer cette sélection sont l'intensité du signal (au minimum environ 1% d'abondance relative) et une bonne résolution du pic. Sur cette base, 51 composés ont été sélectionnés pour les données MS.

Dans un second temps, une sélection similaire a été effectuée sur la base des résultats obtenus par IRMS ; les critères d'intensité du signal (au minimum environ 300 *mV* pour la masse 44) et de résolution du pic (appréciation de la forme en S (S-shaped) du signal du rapport des masses 45/44) ont également été considérés. 39 composés ont été retenus pour les données IRMS.

L'identification des composés sélectionnés a été réalisée, d'une part, sur la base d'analyses antérieures réalisées à l'ESC où certains des composés avaient été identifiés par rapport à des standards en considérant le temps de rétention et le spectre de masse des composés. D'autre part, l'éventail d'échantillons mentionné ci-dessus a été analysé par GC-FID à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) à Paris, puis une analyse détaillée de la composition des échantillons a été réalisée avec le logiciel Carburane. Ce logiciel de traitement de données chromatographiques permet de caractériser de manière détaillée les hydrocarbures et notamment d'identifier les différents composés d'un échantillon d'essence [Haraczaj et al. 2015]. Sur la base des rapports d'analyse fournis par l'IRCGN, il a été possible de confirmer les identifications de composés faites à l'ESC et d'identifier la plupart des composés restants. 11 composés n'ont pas pu être formellement identifiés, toutefois leur famille chimique est connue.

La figure 9.6 présente la liste des composés retenus pour l'extraction des données MS et IRMS. La figure 9.7 permet de situer ces composés sur un chromatogramme d'essence.

2. Ces échantillons sont les échantillons des deux qualités d'essence (indice d'octane 95 et 98 ou 100) prélevés dans les stations A, C, F, J, M, N, O, Q et S lors de la quatrième série de prélèvements (série d). Cet éventail d'échantillons représente ainsi une station de chaque marque retenue dans cette étude (voir le tableau 7.2)

N°	Composé	Temps de rétention MS (min)	Temps de rétention IRMS (sec)
01	Toluène	19.47	/
02	Octane	22.19	1377
03	Diméthylcyclohexane	22.72	/
04	2,3,5-triméthylhexane	23.48	/
05	2,4-diméthylheptane	23.93	/
06	2,6-diméthylheptane	24.38	/
07	2,5-diméthylheptane	24.89	/
08	Ethylbenzène	26.00	1605
09	m/p-xylène	26.67	1644
10	Méthyl-octane	27.55	1696
11	o-xylène	28.42	1751
12	Nonane	29.65	1820
13	Isopropylbenzène	30.88	1893
14	Propylbenzène	33.21	2033
15	1-méthyl-3-éthylbenzène	33.79	2069
16	1-méthyl-4-éthylbenzène	33.97	2079
17	1,3,5-triméthylbenzène	34.40	2105
18	5-méthylnonane	34.86	/
19	1-méthyl-2-éthylbenzène	35.22	2154
20	1,2,4-triméthylbenzène	36.45	2229
21	C ₄ -alkylbenzène*	37.64	2295
22	C ₄ -alkylbenzène*	37.86	2309
23	1,2,3-triméthylbenzène	38.64	2357
24	1-méthyl-4-isopropylbenzène	38.87	/
25	Indane	39.61	2413
26	C11-isoparaffine*	39.84	/
27	1,3-diéthylbenzène	40.71	2479
28	1-méthyl-3-propylbenzène	40.92	2492
29	1-méthyl-4-propylbenzène	41.25	2522
30	1,3-diméthyl-5-éthylbenzène	41.42	
31	1-méthyl-2-propylbenzène	42.19	2567
32	C12-isoparaffine*	42.45	2582
33	1,4-diméthyl-2-éthylbenzène	42.94	2612
34	1,3-diméthyl-4-éthylbenzène	43.11	2622
35	1,2-diméthyl-4-éthylbenzène	43.57	2650
36	C12-isoparaffine*	44.05	/
37	1,2-diméthyl-3-éthylbenzène	45.18	2745
38	1,2,4,5-tétraméthylbenzène	46.11	2801
39	1,2,3,5-tétraméthylbenzène	46.38	2817
40	5-méthylindane	47.76	2898
41	4-méthylindane	48.55	2945
42	1,2,3,4-tétraméthylbenzène	48.82	2962
43	C ₅ -alkylbenzène*	50.41	3055
44	Naphtalène	50.86	3084
45	C ₅ -alkylbenzène*	52.18	3162
46	C ₅ -alkylbenzène*	52.30	3169
47	C ₅ -alkylbenzène*	52.96	3209
48	C ₆ -alkylbenzène*	58.31	3528
49	2-méthylnaphtalène	58.97	3567
50	1-méthylnaphtalène	60.09	3633
51	C ₂ -alkylnaphtalène*	65.41	3952

FIGURE 9.6 – Liste des composés sélectionnés pour l'extraction des données MS et IRMS. Les * indiquent les composés qui n'ont pas pu être formellement identifiés. Un "C11-isoparaffine" est un alcane ramifié (isoparaffine) constitué au total de 11 atomes de carbone.

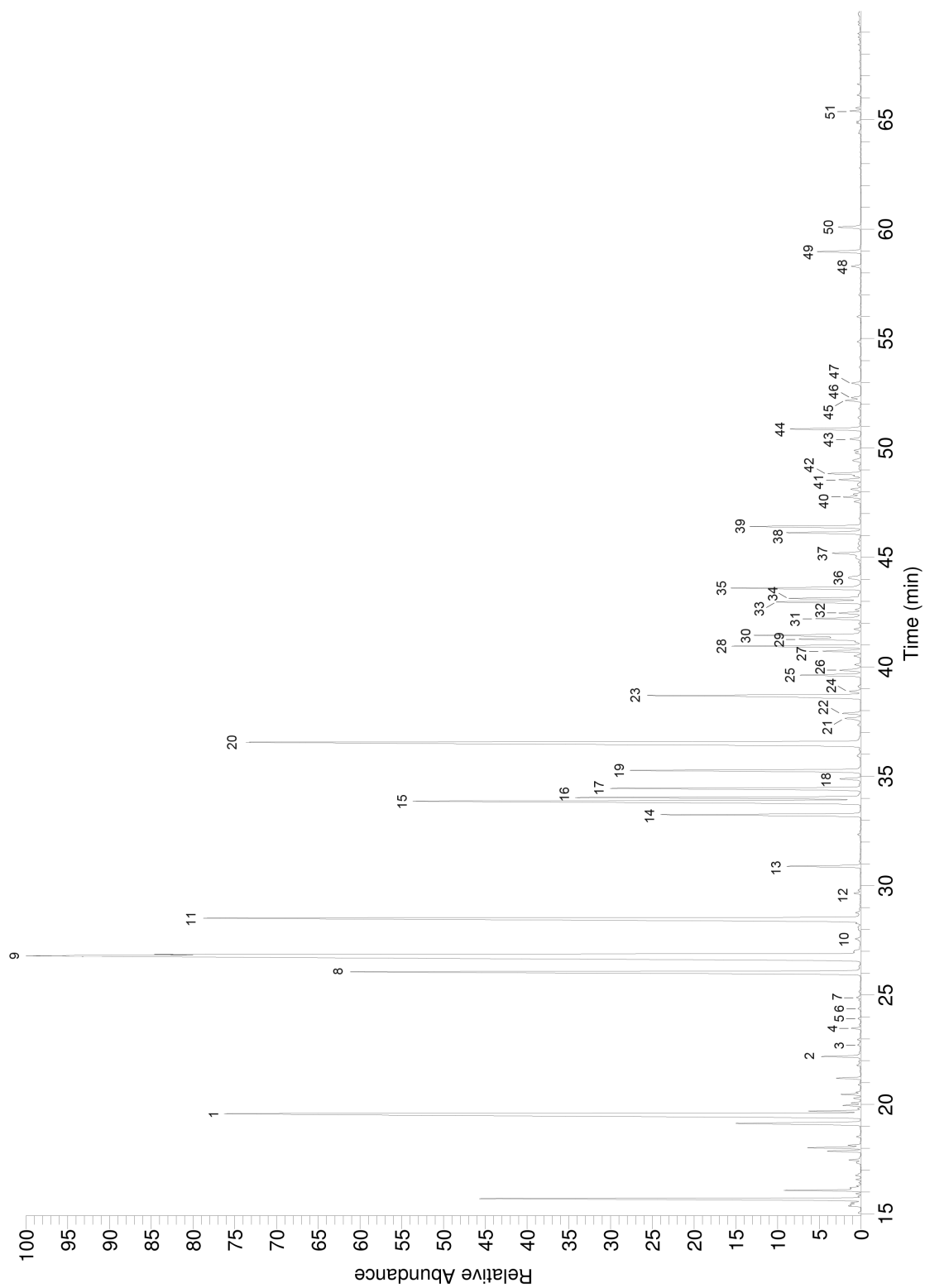


FIGURE 9.7 – Chromatogramme d'essence avec l'identification des composés sélectionnés.

9.2.2 Extraction des données

Extraction des données MS

L'aire de chacun des 51 composés sélectionnés a été extraite au moyen d'une méthode d'intégration réalisée avec le logiciel "Processing Setup" de "Xcalibur". Les paramètres de détection et d'intégration des différents pics ont été définis ainsi :

- détection : la détection du pic est réalisée par rapport au temps de rétention avec confirmation par rapport à des rapports de ions caractéristiques pour chaque composé ;
- intégration : "Smoothing points" 15, "Baseline window" 100, "Area noise factor" 5 et "Peak noise factor" 1.

Tous les résultats d'intégration ont été vérifiés afin de s'assurer que tous les composés ont été détectés et qu'ils ont été intégrés de manière similaire d'un échantillon à l'autre. Puis, les données ont été exportées dans le logiciel Excel® pour être traitées.

Extraction des données IRMS

La valeur $\delta^{13}C$ de chacun des 39 composés sélectionnés a été extraite au moyen d'une méthode d'intégration réalisée avec le logiciel "Isodat 2.5". Les paramètres de détection, d'intégration et de correction des valeurs $\delta^{13}C$ des différents pics ont été définis ainsi :

- détection : la détection du pic est réalisée par rapport au temps de rétention ;
- intégration : "Start Slope (mV/s)" 0.2, "End Slope (mV/s)" 0.4, "Peak Min Height (mV)" 50, "Peak Resolution (%)" 50, "Max Peak Width (s)" 180, "Background Type" Individual BGD et "History (s)" 5 ;
- correction : "Evaluation Type" CO2_SSH et "Reference" C_{19} dont la valeur $\delta^{13}C = -31.821$ vs VPDB.

Tous les résultats d'intégration ont été vérifiés afin de s'assurer que tous les composés ont été détectés et qu'ils ont été correctement intégrés et corrigés. Puis, les données ont été exportées dans le logiciel Excel® pour être traitées.

9.2.3 Prétraitement des données

Lorsque le nombre d'échantillons est élevé et que chaque échantillon est caractérisé par un grand nombre de variables, quelques problèmes peuvent surgir rapidement, tels que la manière de convertir les résultats analytiques bruts en une information significative et la façon de réduire au minimum le facteur subjectif lors de l'interprétation et de la comparaison d'échantillons. Les méthodes chimiométriques peuvent faciliter la comparaison d'un grand ensemble de données [Booksh 2000]. De plus, elles représentent la manière la plus objective de caractériser et de discriminer des échantillons.

La chimiométrie peut être définie comme une discipline secondaire de la chimie qui utilise des méthodes mathématiques et statistiques pour analyser des systèmes chimiques [Massart et al. 1988, Wise et Kowalski 1995]. D'un point de vue chimiométrique, les données peuvent être classifiées sur la base de la dimension de l'ensemble de données obtenu [Booksh 2000].

Les aires des pics (mesurées par MS) et les valeurs $\delta^{13}C$ (mesurées par IRMS) des différents composés sélectionnés sont ici considérées comme des données multivariées³ ou variables multidimensionnelles.

3. Traduction du terme anglais "multivariate data".

Lors de l'application de méthodes chimiométriques au traitement de données multivariées, il est souvent nécessaire d'effectuer un prétraitement des données. Ce prétraitement est utilisé afin de supprimer ou de réduire les sources de variation systématiques ou aléatoires qui peuvent masquer la variation d'intérêt des données [Beebe et al. 1998, Christensen et Tomasi 2007].

Prétraitement des données MS

En GC-MS, la normalisation des données est fréquemment utilisée afin de minimiser les erreurs liées à la préparation et à l'analyse des échantillons et d'éliminer les effets dus à la concentration ou à la dilution. Cette normalisation consiste à diviser chaque variable par une constante qui peut être, par exemple, la somme de toutes les variables [Beebe et al. 1998, Johnson et Ehrlich 2002]. Deux normalisations couramment utilisées ont été testées dans cette recherche, il s'agit de :

- la normalisation par rapport à la somme des aires de tous les composés ;
- la normalisation par rapport à l'aire d'un composé, soit le C_{19} co-injecté avec les échantillons pour corriger les valeurs isotopiques.

Par contre, les normalisations mentionnées ci-dessus sont problématiques lorsque les échantillons liquides sont évaporés en raison des modifications de leur composition causées par les effets de l'évaporation (voir la figure 9.1). C'est pourquoi, dans un second temps, des méthodes de normalisation des données n'étant pas ou peu influencées par le phénomène d'évaporation ont été recherchées. Dans le domaine des pollutions environnementales, des rapports de diagnostic sont utilisés afin de comparer des échantillons de produits pétroliers. Ces rapports de diagnostic sont des rapports entre certains hydrocarbures aromatiques polycycliques et entre certains biomarqueurs qui sont calculés soit par a/b soit par $a/(a+b)$, où a et b sont les aires ou les hauteurs de deux composés [Daling et al. 2002, Christensen et al. 2004, Gaines et al. 2006, Hansen et al. 2007]. Ces deux manières de normaliser les données ont été évaluées en prenant pour a et b les aires de toutes les paires de pics successifs. Ceci présuppose que le fait d'effectuer le rapport entre des paires de pics consécutifs, qui ont ainsi une volatilité similaire, permet de s'affranchir des effets dus à l'évaporation.

Ainsi, 50 rapports ont été calculés à partir des aires des 51 composés extraits des données MS. Cette manière de procéder correspond à ce qui avait été proposé par Barnes et Gaines et leurs collaborateurs [Barnes et al. 2004, Gaines et al. 2006]. De plus, l'étude récente de Vergeer et de ses collaborateurs a également utilisé une approche similaire pour la sélection des rapports des aires de pics [Vergeer et al. 2014].

Les différentes normalisations mentionnées ci-dessus ont été calculées à l'aide du logiciel Excel®.

Prétraitement des données IRMS

Aucun prétraitement des données n'a été opéré sur les données IRMS (valeurs $\delta^{13}C$ des 39 composés) vu qu'elles sont déjà corrigées par rapport à un standard international.

9.2.4 Traitements des données

Différentes méthodes chimiométriques ont été utilisées pour traiter les données obtenues et évaluer les hypothèses formulées au chapitre 6. Ces méthodes sont présentées ci-après.

Les diagrammes en boîte ou box-and-whisker plots

Les diagrammes en boîte sont des représentations graphiques des données qui permettent une interprétation visuelle de ces dernières ; ils sont notamment utiles lorsqu'un grand nombre d'échantillons est étudié. Les diagrammes en boîte sont composés d'une boîte dont les extrémités correspondent aux quartiles inférieur (1er quartile) et supérieur (3ème quartile) et dans laquelle la ligne horizontale représente la médiane des données. A chaque extrémité de la boîte, une ligne verticale discontinue est tracée jusqu'aux valeurs minimale et maximale qui ne sont pas des valeurs aberrantes ; elles sont représentées par des "moustaches". Les éventuelles valeurs aberrantes sont représentées par des cercles. Des valeurs sont identifiées comme aberrantes si elles sont situées à plus de 1,5 fois l'écart interquartile au-dessous du quartile inférieur ou au-dessus du quartile supérieur [Massart et al. 1997, Miller et Miller 2010]. Un exemple d'un diagramme en boîte peut être observé sur les figures 10.1 et 10.2.

L'observation des diagrammes en boîte permet notamment d'évaluer :

- l'étendue des données, indiquée par la distance entre les valeurs minimale et maximale (distance entre les "moustaches") ;
- la dispersion des données, caractérisée par la longueur de la boîte qui correspond à l'écart interquartile ;
- la symétrie des données, indiquée par la position de la médiane par rapport à la boîte ;
- si des données aberrantes sont présentes.

Les diagrammes en boîte peuvent également être utilisés afin de comparer différents groupes de données [Massart et al. 1997].

Les différents diagrammes en boîte présentés dans cette recherche ont été réalisés à l'aide du logiciel R.

Les mesures de similarité

Les mesures de similarité sont utilisées pour grouper des objets. La mesure de la similarité existant entre des objets peut être réalisée soit par une mesure de corrélation, soit par une mesure de distance [Vandeginste et al. 1998]. Dans cette recherche, une mesure de corrélation et une mesure de distance ont été testées, à savoir le coefficient de corrélation de Pearson et la distance Euclidienne.

Le **coefficient de corrélation de Pearson** est la mesure de corrélation qui est la plus fréquemment utilisée ; il est noté r dont la valeur est calculée d'après la formule suivante [Miller et Miller 2010] :

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}}$$

Les valeurs de ce coefficient varient entre -1 et 1 ; les valeurs de -1 et 1 indiquent des corrélations (négative et positive) parfaites, alors que la valeur de 0 correspond à une absence de corrélation. Un coefficient de corrélation qui n'est pas significativement différent de zéro indique que les éléments comparés ne sont pas corrélés [Massart et al. 1997]. Ainsi, le calcul du coefficient de corrélation de Pearson entre des paires d'échantillons ou de variables (x et y) permet de déterminer dans quelle mesure ces dernières sont

corrélées. Lorsque plusieurs paires sont comparées, les résultats se présentent sous la forme d'une matrice de corrélation [Miller et Miller 2010].

Le coefficient de corrélation de Pearson a notamment été utilisé dans plusieurs recherches afin de mesurer la corrélation existant entre des échantillons de diesel [Hupp et al. 2008, Voirol 2008, Marshall et al. 2009].

La **distance euclidienne** est une mesure de distance très couramment utilisée. Notée d , elle se calcule selon la formule suivante [Vandeginste et al. 1998, Miller et Miller 2010] :

$$d = \left[\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2 \right]^{1/2}$$

La distance euclidienne calculée entre deux échantillons (x et y) permet de mesurer la similarité existant entre ceux-ci. Lorsque plusieurs paires d'échantillons sont comparées, les résultats se présentent sous la forme d'une matrice de distance.

La distance euclidienne a notamment été utilisé par Voirol afin d'évaluer la corrélation existant entre des échantillons de diesel [Voirol 2008].

Les différentes mesures de similarité mentionnées ci-dessus ont été calculées à l'aide du logiciel Excel®.

La courbe ROC

La courbe ROC (Receiver operating characteristic) est une représentation graphique du taux de vrais positifs (sensibilité) et du taux de faux positifs (1-spécificité) d'un test à différents seuils de décision. Ainsi, ce diagramme permet de déterminer la valeur prédictive d'un test. Si la courbe ROC se situe sur la diagonale du diagramme, alors la valeur prédictive du test est nulle. Par contre, plus la courbe s'éloigne de la diagonale, plus le test est efficace. Ainsi, la performance d'un test peut être estimée par l'aire sous la courbe ROC et cette dernière permet ainsi de comparer des tests ou des méthodes [Massart et al. 1997]. L'aire sous la courbe ROC représente effectivement la probabilité que le test réponde au but fixé. Un exemple d'une courbe ROC peut être observé sur la figure 11.4.

Dans le cadre de cette recherche, les courbes ROC ont été utilisées afin d'évaluer dans quelle mesure les différentes mesures de similarité (coefficient de corrélation de Pearson et distance euclidienne) calculées entre les échantillons permettent de différencier des échantillons non liés (échantillons provenant de différentes sources - intervariabilité) et de montrer que des échantillons liés (réplicas d'un même échantillon - intravariabilité) ne peuvent pas être discriminés. Ces courbes ont été réalisées à l'aide du logiciel R.

L'analyse de groupement hiérarchique

L'analyse de groupement hiérarchique est une méthode de classification qui permet de réunir dans des groupes des objets (échantillons ou variables) qui sont similaires. Cette classification ne repose pas sur une connaissance préalable des groupes. Au départ, chaque objet est considéré comme un groupe unique. Puis, les distances entre ces différents groupes sont comparées et les deux groupes les plus proches sont alors réunis dans un même groupe. Cette étape est répétée jusqu'à ce que tous les groupes soient réunis dans un seul groupe. Ces étapes successives de groupement sont représentées sur un dendrogramme de groupe, également appelé arbre binaire ou arbre hiérarchique, dont l'axe vertical représente la distance entre les objets. Une fois le dendrogramme construit,

l'opérateur fixe un seuil à une certaine distance qui permet ainsi de déterminer le nombre de groupes dans la classification finale [Vandeginste et al. 1998, Miller et Miller 2010]. Un exemple d'un dendrogramme de groupe peut être observé sur les figures 11.13 et 11.14.

Dans le cadre de cette recherche, les mesures de distance entre les objets ont été calculées à partir des valeurs du coefficient de corrélation de Pearson en utilisant la relation suivante : $(1 - \text{coefficient})/2$. Ainsi, des distances de 0, 0.5 et 1 indiquent respectivement une corrélation forte et positive, une absence de corrélation et une corrélation forte et négative entre les objets. Le dendrogramme de groupe a ensuite été construit à partir de la matrice de distances obtenue. Il permet une représentation hiérarchique des corrélations entre les différents objets : chaque objet représente une "feuille" de "l'arbre" dont les "branches" relient les différents objets entre eux, et les "branches" horizontales supérieures situées entre deux objets sont disposées à une hauteur correspondant à la distance calculée pour ces objets. Ainsi, les "branches" horizontales positionnées proche de 0 permettent de relier des objets fortement corrélés.

Les dendrogrammes de groupe présentés dans cette recherche ont été réalisés à l'aide du logiciel R.

L'analyse de groupement hiérarchique a été appliquée dans plusieurs recherches traitant de la question de l'identification de source de produits dérivés du pétrole [Whiticar et Snowdon 1999, Pavon et al. 2003, Boyd et al. 2006, Muhammad et al. 2013].

L'analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) permet de réduire le nombre de variables lorsque certaines de celles-ci sont corrélées. Le principe de cette méthode consiste à recourir à des composantes principales qui sont des combinaisons linéaires des variables originales auxquelles sont associés des coefficients (facteurs poids associés à chaque variable). Ces derniers sont choisis de manière à ce que les composantes principales ne soient pas corrélées entre elles. De plus, les composantes principales sont triées de manière à ce qu'elles expliquent une variance (eigenvalue) de plus en plus petite au sein du jeu de données. Cette variance, associée à chaque composante principale, permet de sélectionner le nombre significatif de composantes principales à retenir. Ainsi, au final le nombre de composantes principales est plus faible que le nombre initial de variables [Johnson et Ehrlich 2002, Massart et al. 1997, Miller et Miller 2010].

L'ACP peut être utilisée dans plusieurs buts, notamment la visualisation et la classification de données multivariées, l'étude de la corrélation entre les variables et l'identification des variables les plus discriminantes [Massart et al. 1997]. C'est principalement ce dernier but qui a été visé dans cette recherche. L'utilisation de l'ACP afin d'identifier les variables les plus discriminantes a notamment été utilisée par Hupp et ses collaborateurs [Hupp et al. 2008].

L'ACP effectuée dans cette recherche a été réalisée à l'aide du logiciel R.

Chapitre 10

Evaluation de l'hypothèse 3.1 : La méthodologie d'analyse mise en place est valide

L'évaluation de cette hypothèse a pour but de démontrer que la méthodologie d'analyse par GC-(MS/C-IRMS) développée dans le cadre de cette recherche fournit des données MS et IRMS qui sont valides. Pour ce faire, les performances de la méthode sont évaluées au travers de sa précision et plus particulièrement de sa répétabilité.

La répétabilité peut être définie comme la précision obtenue pour des essais indépendants réalisés dans un intervalle de temps court et dans des conditions similaires : même méthode, mêmes échantillons, même laboratoire, même opérateur, même équipement. La répétabilité de la méthode est évaluée sur la base de l'examen de la déviation standard relative (RSD) des mesures [Taverniers et al. 2004]. Ceci a été effectué aussi bien avec les données MS qu'avec les données IRMS.

Pour des applications en GC-MS, on s'attend généralement à obtenir des valeurs de RSD inférieures à 5%. D'ailleurs, dans plusieurs publications traitant de la sélection des variables les plus stables, ces dernières sont sélectionnées en fixant un seuil de répétabilité (RSD) variant entre 5 et 10% [Stout et al. 2001b, Daling et al. 2002].

A notre connaissance, de telles données ne sont pas publiées pour les applications en GC-IRMS. Par conséquent et par analogie à la GC-MS, l'évaluation de la répétabilité des données obtenues par GC-IRMS est également réalisée en utilisant un seuil de répétabilité allant jusqu'à 10%. Toutefois, la GC-IRMS étant moins robuste que la GC-MS, il est attendu que la GC-IRMS fournisse des valeurs de RSD plus élevées que la GC-MS.

10.1 Evaluation de la répétabilité de la GC-MS

Les données MS (aire des 51 composés d'intérêt, voir la figure 9.6) des 160 échantillons d'essence des séries de prélèvements a-d (voir le point 7.2) ont été normalisées en utilisant les deux normalisations suivantes couramment utilisées en GC-MS :

- la normalisation par rapport à la somme des aires de tous les composés ;
- la normalisation par rapport à l'aire d'un composé, soit le C_{19} co-injecté avec les échantillons pour corriger les valeurs isotopiques.

Puis la RSD entre les trois répliques de chacun des 160 échantillons a été calculée pour chacune des 51 variables (composés d'intérêt). Finalement, des diagrammes en

boîte représentant la dispersion des valeurs des 160 RSD pour chaque variable ont été réalisés, voir les figures 10.1, 10.2, 10.3 et 10.4 :

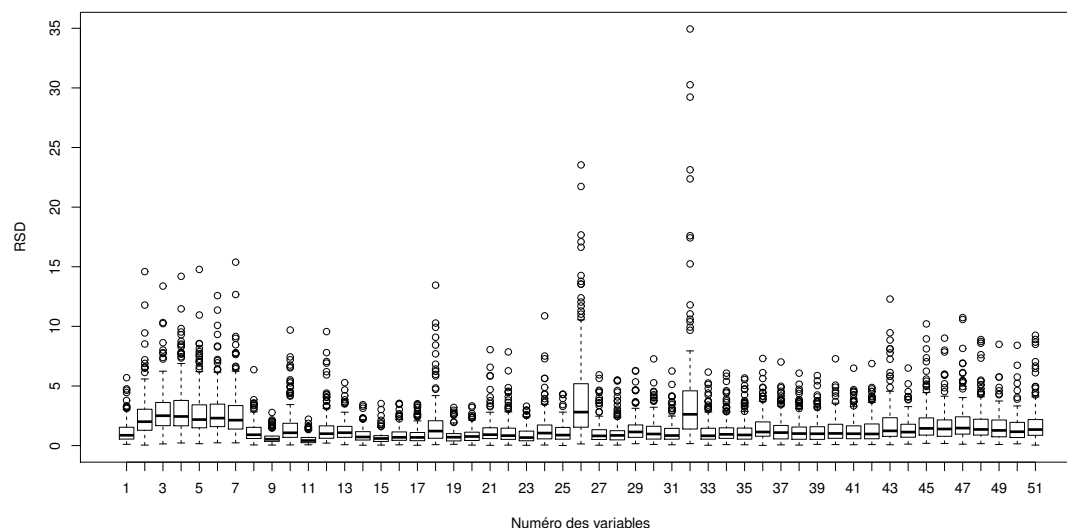


FIGURE 10.1 – Diagramme en boîte des RSD pour les données MS normalisées par rapport à la somme des aires, avec la représentation des données aberrantes ; $n=8160$.

Les représentations de la dispersion des valeurs des RSD, mettent en évidence des données aberrantes pour chacune des deux normalisations évaluées (par rapport respectivement à la somme des aires et à l'aire du C_{19}). Le nombre de ces données et leur étendue sont plus importants pour la normalisation par rapport à l'aire du C_{19} . Si l'on regarde plus attentivement les données aberrantes pour cette normalisation, ces données semblent distribuées sous forme de "lignes horizontales". Un retour aux données brutes a montré que les données constituant ces "lignes horizontales" sont issues d'un même échantillon. L'observation des données brutes des trois répliques de chacun de ces échantillons a montré une inhomogénéité importante entre ces répliques. Au fil des répliques, la concentration en essence augmente alors que la concentration en C_{19} diminue. L'ensemble de ces observations indique que les données aberrantes observées sont dues essentiellement à des problèmes de répétabilité dans la préparation des répliques de certains échantillons, plus particulièrement en ce qui concerne la proportion entre l'essence et le C_{19} .

Les diagrammes en boîte représentés sur les figures 10.2 et 10.4 montrent que la distribution des valeurs des RSD pour les deux normalisations sont similaires et que la médiane des RSD de chaque variable, quelle que soit la méthode de normalisation, est inférieure à 5%. Toutefois, la médiane de chaque variable est plus basse pour la normalisation par rapport à la somme des aires. La dispersion des valeurs est également moins importante avec cette normalisation dont l'écart interquartile (longueur de la boîte) de chaque variable est situé en-dessous de 5%. Pour la normalisation par rapport à l'aire du C_{19} , l'écart interquartile des différentes variables est plus important mais il n'est jamais situé au-delà de 10%.

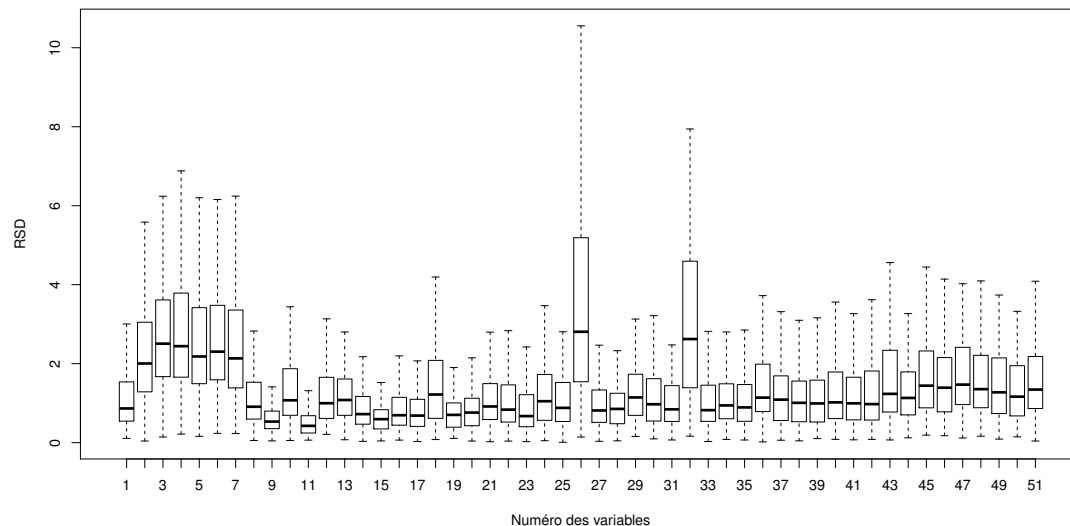


FIGURE 10.2 – Diagramme en boîte des RSD pour les données MS normalisées par rapport à la somme des aires, sans la représentation des données aberrantes ; n=8160.

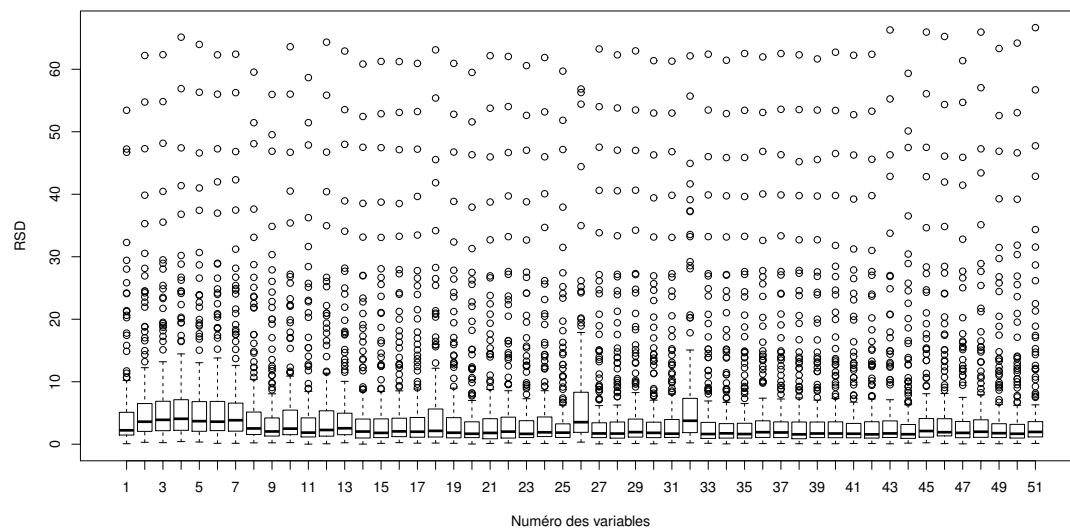


FIGURE 10.3 – Diagramme en boîte des RSD pour les données MS normalisées par rapport à l'aire du C_{19} , avec la représentation des données aberrantes ; n=8160.

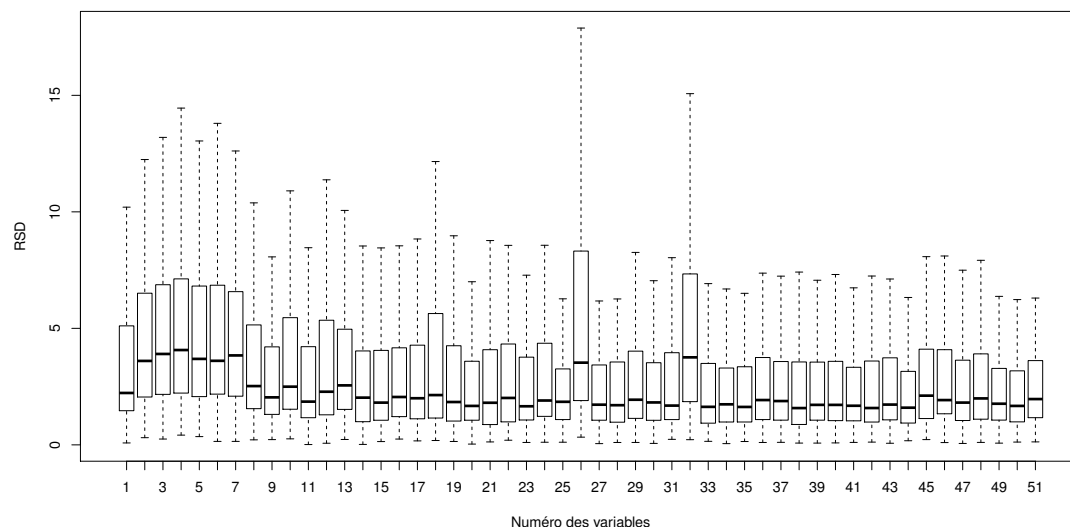


FIGURE 10.4 – Diagramme en boîte des RSD pour les données MS normalisées par rapport à l'aire du C_{19} , sans la représentation des données aberrantes; $n=8160$.

10.1.1 Discussion

Les deux normalisations évaluées ci-dessus démontrent une excellente répétabilité des données obtenues par la composante MS de la méthode analytique appliquée à l'analyse d'échantillons d'essence non altérée. La normalisation des données par rapport à la somme des aires montre cependant une meilleure répétabilité des données. Cette normalisation permet principalement de minimiser la problématique liée à l'ajout du standard interne dans les différents réplicas. Ainsi, cette normalisation sera utilisée comme référence pour les comparaisons ultérieures avec d'autres méthodes de normalisation.

De plus, les résultats obtenus pour les 51 variables montrent que l'ensemble de ces dernières peuvent être retenues pour la suite de l'étude et qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer une présélection des variables.

L'évaluation de la répétabilité présentée ci-dessus a été réalisée sur un nombre important d'échantillons qui ont été analysés sur toute la durée des mesures analytiques effectuées dans le cadre de cette recherche (plus de 4 mois). Ainsi, cette évaluation de la répétabilité permet également de prendre en compte l'ensemble des variations inhérentes aux manipulations et au fonctionnement de l'appareillage sur cette période. Par conséquent, il est également possible d'évaluer une certaine forme de robustesse de la composante MS. La robustesse est une mesure de la capacité de la méthode analytique à ne pas être influencée par de faibles variations de certains paramètres de la méthode; cette mesure fournit une indication de la fiabilité de la méthode lors de son utilisation normale [Taverniers et al. 2004].

Sur la base des éléments présentés et discutés ci-dessus, il est possible de démontrer que la composante MS de la méthodologie d'analyse mise en place fournit des données répétables pour toutes les variables d'intérêt et qu'elle est robuste.

10.2 Évaluation de la répétabilité de la GC-IRMS

L'évaluation de la répétabilité de la GC-IRMS a été effectuée sur la base des données IRMS (valeur $\delta^{13}C$ des 39 composés sélectionnés, voir la figure 9.6) des mêmes échantillons que ceux utilisés pour mesurer la répétabilité de la GC-MS au point 10.1, à savoir les 160 échantillons d'essence des séries de prélèvements a-d (voir le point 7.2). Ainsi, la RSD entre les trois répliques de chacun des 160 échantillons a été calculée pour chacune des 39 variables (composés d'intérêt). Puis, les diagrammes en boîte représentant la dispersion des valeurs des 160 RSD pour chaque variable ont été réalisés, voir les figures 10.5, 10.6 et 10.7.

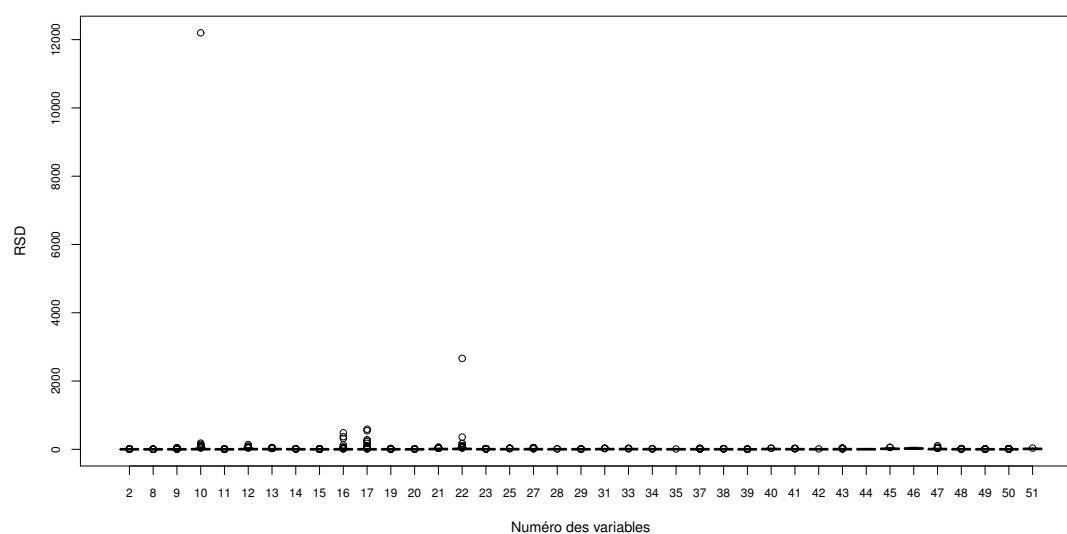


FIGURE 10.5 – Diagramme en boîte des RSD pour les données IRMS, avec la représentation des données aberrantes; $n=6240$.

Les représentations de la dispersion des valeurs des RSD mettent en évidence des données aberrantes, certaines avec des valeurs très élevées. Le nombre de ces données et leur étendue varient passablement en fonction des différentes variables. Hormis pour les variables numéro 22, 45, 46 et 51, la médiane des RSD de toutes les variables est inférieure à 10%. Pour une majorité de ces variables (29 contre 6), la médiane est même inférieure à 5%. Bien que les variables numéro 10, 12, 13, 21, 22, 31, 40, 45, 46, 47 et 51 présentent une importante dispersion des valeurs qui est appréciable par l'écart interquartile (longueur de la boîte), les autres variables, soit la majorité, possèdent des dispersions tout à fait acceptables.

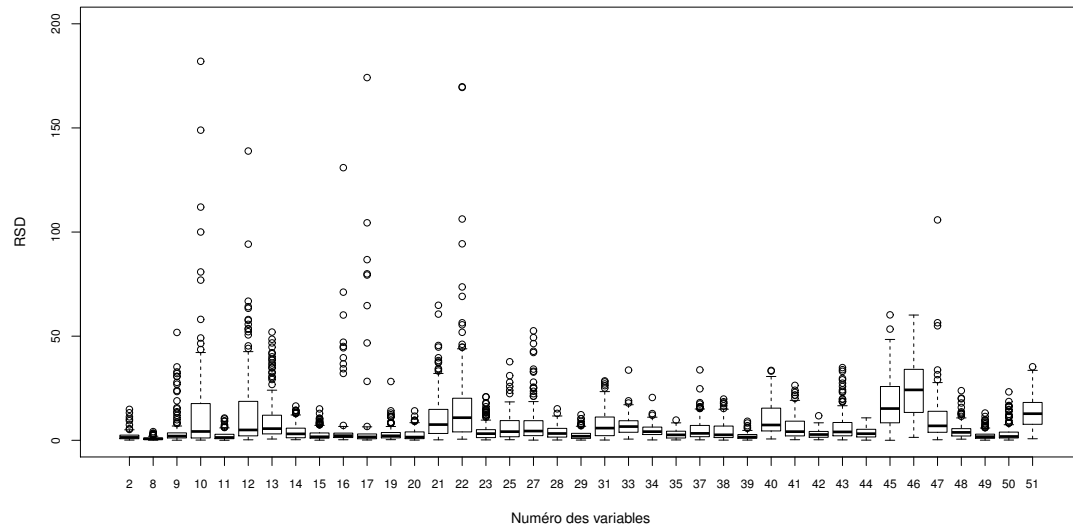


FIGURE 10.6 – Diagramme en boîte des RSD pour les données IRMS, avec la représentation des données aberrantes et l'axe y réduit à 200 ; n=6240.

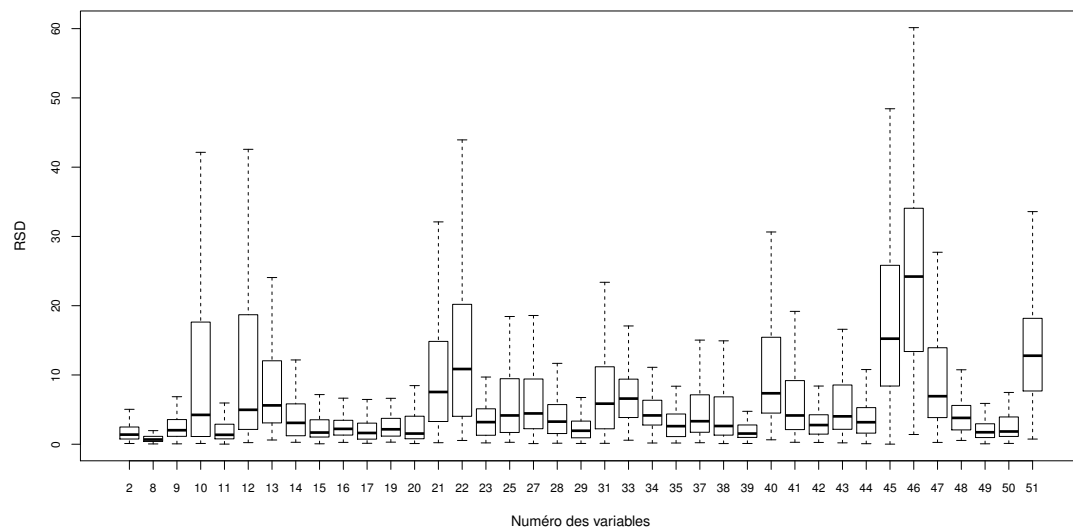


FIGURE 10.7 – Diagramme en boîte des RSD pour les données IRMS, sans la représentation des données aberrantes ; n=6240.

10.2.1 Discussion

De manière générale, les données obtenues par la composante IRMS de la méthode analytique présentent une très bonne répétabilité pour l'analyse d'échantillons d'essence non altérée. Les résultats obtenus montrent toutefois que la répétabilité des mesures de certaines variables est moins bonne ; ces variables devront, par conséquent, certainement être éliminées pour l'évaluation des autres hypothèses de travail.

Par analogie à ce qui a été discuté pour l'évaluation de la répétabilité de la GC-MS (voir le point 10.1), l'évaluation de la répétabilité de la composante IRMS faite ci-dessus permet également d'apprécier une certaine forme de robustesse de cette composante tout au long de la durée des analyses menées dans cette recherche.

Sur la base des éléments présentés et discutés ci-dessus, il est possible de démontrer que la composante IRMS de la méthodologie d'analyse mise en place fournit des données répétables pour une majorité des variables d'intérêt et qu'elle est robuste.

Si l'on compare la répétabilité des résultats obtenue pour les données IRMS avec celle obtenue pour les données MS, les performances sont moins bonnes pour les données IRMS. Ceci n'est pas surprenant vu les caractéristiques de ces deux méthodes ; l'IRMS est effectivement moins robuste que la MS et, par conséquent, les données finales sont influencées par un plus grand nombre de paramètres. Ces paramètres sont notamment :

- l'étape de conversion des composés en gaz qui est réalisée dans le réacteur de combustion. Ce réacteur doit être réoxygéné à intervalles réguliers pour garantir une conversion optimale et répétable des composés. Si cette oxygénation commence à être insuffisante elle aura forcément des répercussions sur les résultats ;
- le domaine de linéarité de l'IRMS. La concentration des différents composés de l'essence étant très variable, il est par conséquent difficile d'assurer que l'ensemble des composés d'intérêt soit dans ce domaine de linéarité ;
- la séparation chromatographique des composés d'intérêt. Comme nous l'avons vu, ce facteur est très déterminant afin d'acquérir des mesures isotopiques précises. Bien que la méthode ait été développée et optimisée afin d'obtenir la meilleure résolution des composés, il n'est pas possible d'exclure que certains composés souffrent tout de même d'une résolution insuffisante.
- la correction des mesures isotopiques par rapport aux standards de référence internationaux. Quelle que soit la stratégie de correction utilisée, elle pourra avoir une influence sur la précision des valeurs isotopiques corrigées.

Bien que des mesures aient été prises pour évaluer ces problématiques et essayer de les éliminer au maximum, il n'est pas possible de garantir que l'un de ces paramètres ou une combinaison des ces derniers ait pu influencer les valeurs $\delta^{13}C$ de certaines données. Les variables qui ont été identifiées comme les moins répétables au point 10.2 sont les variables numéro 10, 12, 13, 21, 22, 31, 40, 45, 46, 47 et 51. En étudiant plus attentivement ces variables, par exemple au travers de la figure 9.7, il est possible de relever, qu'à l'exception de la variable numéro 13, toutes ces variables correspondent à des composés de faible intensité et qui potentiellement peuvent présenter une résolution critique. Par conséquent, les problèmes de répétabilité relevés pour les données IRMS sont certainement, en grande partie, liés au domaine de linéarité de l'IRMS et/ou de la séparation chromatographique de certains composés.

10.3 Synthèse et discussion générales

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont montré que les deux composantes de la méthodologie d'analyse mise en place, à savoir les composantes MS et IRMS, fournissent des données répétables et sont robustes. Par conséquent, il est possible de montrer que l'ensemble de la méthodologie d'analyse par GC-(MS/C-IRMS) mise en place dans le cadre de cette recherche est valide.

Les résultats obtenus ont également montré que les performances de la MS sont supérieures à celles de l'IRMS. Cette constatation était attendue et elle s'explique par le fait que la MS est plus robuste que l'IRMS vu que les données obtenues avec cette dernière technique sont influencées par un plus grand nombre de paramètres. Parmi les paramètres identifiés, le domaine de linéarité de l'IRMS et la séparation chromatographique des composés d'intérêt sont ceux qui semblent expliquer majoritairement la différence de performance entre les deux techniques.

Par conséquent, lors de l'évaluation des hypothèses 3.2, 3.3 et 3.4, une sélection des variables IRMS devra être réalisée.

La validité de la méthode mentionnée ci-dessus repose essentiellement sur l'évaluation de la répétabilité des données obtenues et de la robustesse des techniques. Toutefois, cette validité est corroborée par plusieurs éléments qui ont été précédemment présentés dans cette recherche, il s'agit notamment de :

- la détermination du domaine de linéarité de l'IRMS qui a été réalisée au point 8.1.3. Cette détermination a permis d'adapter la concentration des échantillons analysés afin de garantir au maximum que les intensités des composés d'intérêt des échantillons se trouvent dans le domaine de linéarité de l'IRMS ;
- la mise en place d'un ensemble de contrôles au point 8.1.4 afin de garantir le bon fonctionnement de l'ensemble de l'appareil GC-(MS/C-IRMS). Plus particulièrement, l'évaluation des performances de l'ensemble de l'appareil a pu être assurée au travers des cartes de contrôle produites tout au long des analyses menées lors de cette recherche (voir le point 9.1.2). Ces cartes de contrôle permettent de montrer que la méthodologie d'analyse était suffisamment précise et exempte de biais ;
- des résultats obtenus lors de la phase d'optimisation de la méthode réalisée au point 8.2. Cette phase d'optimisation a permis d'identifier un certain nombre de facteurs pouvant affecter les performances (sensibilité, sélectivité, répétabilité et exactitude) de la méthode et de déterminer les conditions d'analyse optimales afin de garantir les meilleures performances possibles.

Ainsi, l'ensemble de ces considérations permet de valider l'hypothèse 3.1 à savoir que la méthodologie d'analyse mise en place est valide.

L'évaluation des performances de la méthode présentée ci-dessus repose sur un nombre conséquent d'échantillons d'essence, à savoir 160 échantillons analysés chacun à trois reprises. Par conséquent, cette partie de la recherche répond au besoin fondamental d'une évaluation des performances globales de la méthodologie analytique mise en place et en particulier de la composante IRMS [Benson et al. 2006, Gentile et al. 2011]. En effet, à notre connaissance, une évaluation méthodique et aussi approfondie de cette composante n'a encore jamais été entreprise à ce jour dans le domaine de l'analyse d'échantillons d'essence. L'évaluation faite dans cette recherche permet aussi de fournir des données fondamentales pour la composante MS qui, bien que plus populaire que l'IRMS, ne dispose pas pour autant de nombreuses études approfondies.

De plus, cette étape indispensable permet d'asseoir sur une base solide l'ensemble des résultats qui vont être présentés et discutés aux hypothèses suivantes.

Chapitre 11

Evaluation de l'hypothèse 3.2 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS

L'évaluation de cette hypothèse cherche à vérifier que l'analyse par GC-MS et par GC-IRMS permet de différencier des échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service. Son évaluation est principalement réalisée au travers d'une étude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons d'essence dont l'échantillonnage a été présenté au point 7.2.

Cette évaluation a été effectuée aussi bien avec les données MS qu'avec les données IRMS.

11.1 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-MS

Vu les résultats obtenus au point 10.1, il n'est pas nécessaire d'effectuer, au préalable, une sélection des variables. Ainsi, l'ensemble des données MS (aire des 51 composés d'intérêt, voir la figure 9.6) à disposition pour les 160 échantillons d'essence des séries de prélèvements a-d (voir le point 7.2) a été normalisé en utilisant les deux normalisations identifiées au point 9.2.3 comme permettant potentiellement de s'affranchir des effets dus à l'évaporation, à savoir :

- la normalisation selon a/b ;
- la normalisation selon $a/a + b$;

avec a et b qui sont les aires de toutes les paires de pics successifs.

Ces deux normalisations sont évaluées en comparaison à la normalisation par rapport à la somme des aires de tous les composés qui a montré les meilleurs résultats au point 10.1.

11.1.1 Evaluation des différentes normalisations

Afin d'évaluer les différentes normalisations mentionnées ci-dessus, un diagramme en boîte représentant la dispersion des valeurs des 480 analyses (chacun des 160 échantillons analysé trois fois) pour chaque variable a été réalisé pour chacune des trois normalisations, voir les figures 11.1, 11.2 et 11.3.

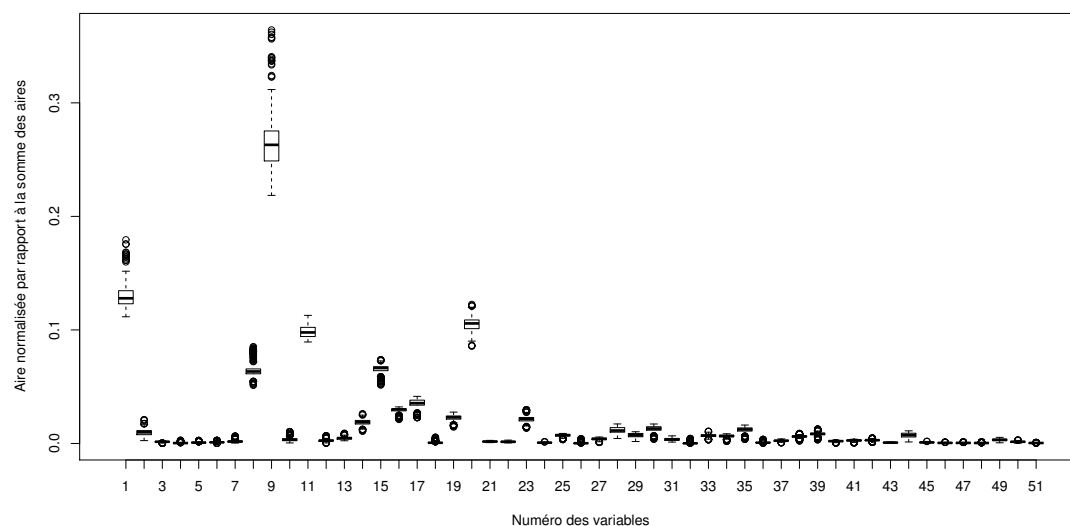


FIGURE 11.1 – Diagramme en boîte des valeurs pour les données MS normalisées par rapport à la somme des aires, avec la représentation des données aberrantes ; $n=24480$.

De manière générale, les représentations de la dispersion des valeurs montrent des profils de distribution des valeurs différents pour chacune des normalisations étudiées. En englobant les valeurs identifiées comme aberrantes, ces profils varient respectivement entre 0 et 0.4, entre 0 et environ 600 et entre 0 et 1 pour les normalisations par rapport à la somme des aires, selon a/b et selon $a/a + b$. Logiquement ces profils de distribution sont directement liés aux relations mathématiques impliquées dans les différentes normalisations. Ainsi, le profil de distribution de la normalisation par rapport à la somme des aires est représentatif du profil des chromatogrammes d'essence. Celui de la normalisation selon a/b met en évidence les rapports de variables pour lesquels des différences importantes d'intensité existent entre ces variables. Finalement, celui de la normalisation selon $a/a + b$ permet de s'affranchir des différences importantes d'intensité pouvant exister entre les paires de pics consécutifs.

La normalisation selon $a/a + b$ est celle qui présente le plus grand nombre de données identifiées comme aberrantes et ceci pour la majorité des variables. Ainsi, c'est la normalisation qui montre la plus grande dispersion générale des données. Les deux autres normalisations montrent des dispersions limitées à un nombre restreint de variables.

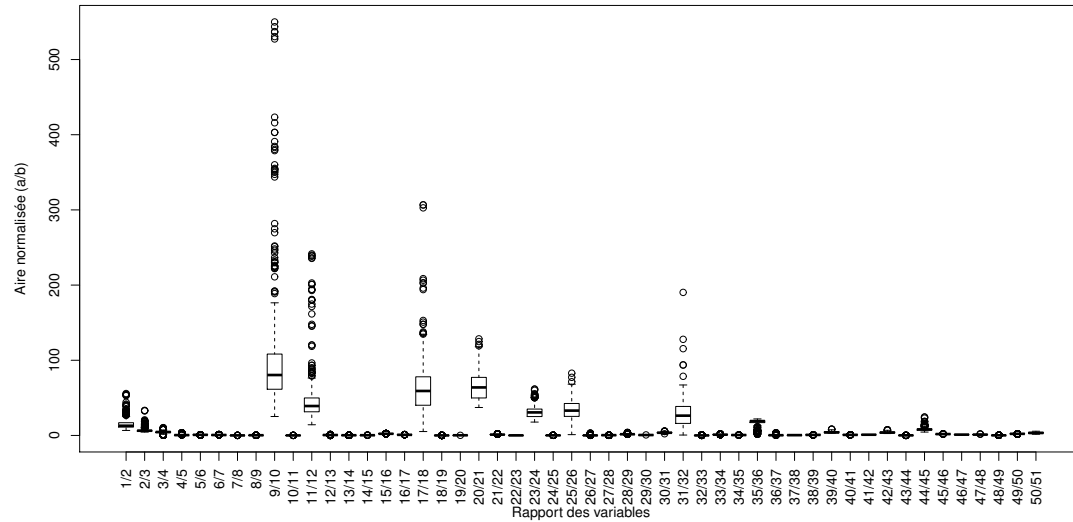


FIGURE 11.2 – Diagramme en boîte des valeurs pour les données MS normalisées selon a/b , avec la représentation des données aberrantes ; $n=24000$.

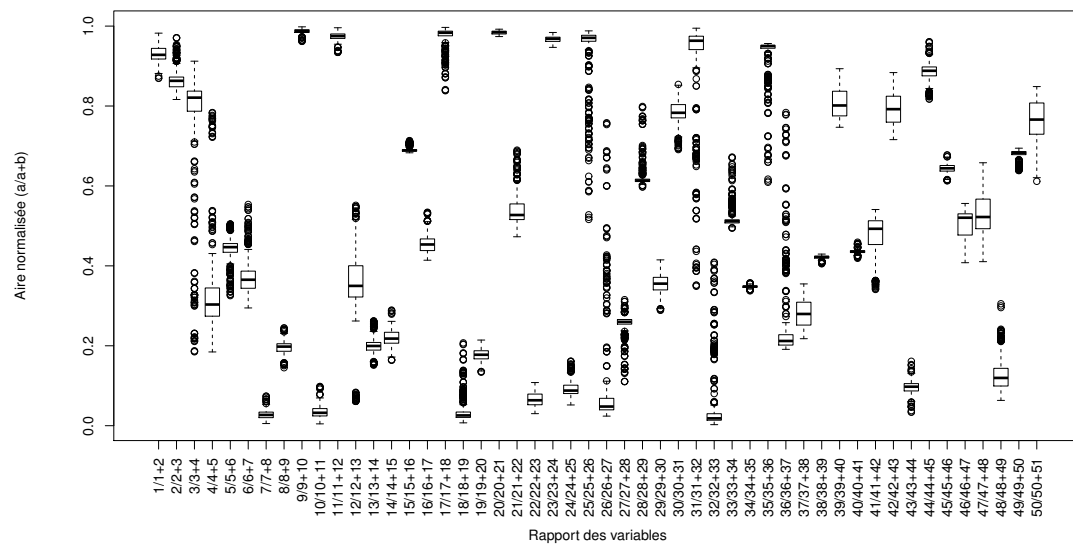


FIGURE 11.3 – Diagramme en boîte des valeurs pour les données MS normalisées selon $a/a + b$, avec la représentation des données aberrantes ; $n=24000$.

11.1.2 Etude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité

La possibilité de différencier entre eux les échantillons d'essence a été évaluée en recourant à une mesure de similarité, à savoir les coefficients de corrélation de Pearson (voir le point 9.2.4). Les valeurs de ces coefficients ont été calculées pour l'intra et pour l'intervariabilité des échantillons pour les trois normalisations précédemment mentionnées. L'intra et l'intervariabilité ont été évaluées en comparant deux à deux respectivement les trois répliques de chaque échantillon ainsi que le premier réplica de chacun des 160 échantillons. Ces valeurs ont été calculées séparément pour chacune des séries de données a à d puis pour les quatre séries confondues (voir le point 7.2).

La capacité des différentes méthodes de normalisation à différencier les échantillons d'essence sur la base des distributions des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson obtenus respectivement pour l'intra et l'intervariabilité a été évaluée à l'aide de courbes ROC (voir le point 9.2.4). Les courbes ROC obtenues pour chacune des normalisations sont représentées sur les figures 11.4, 11.5 et 11.6.

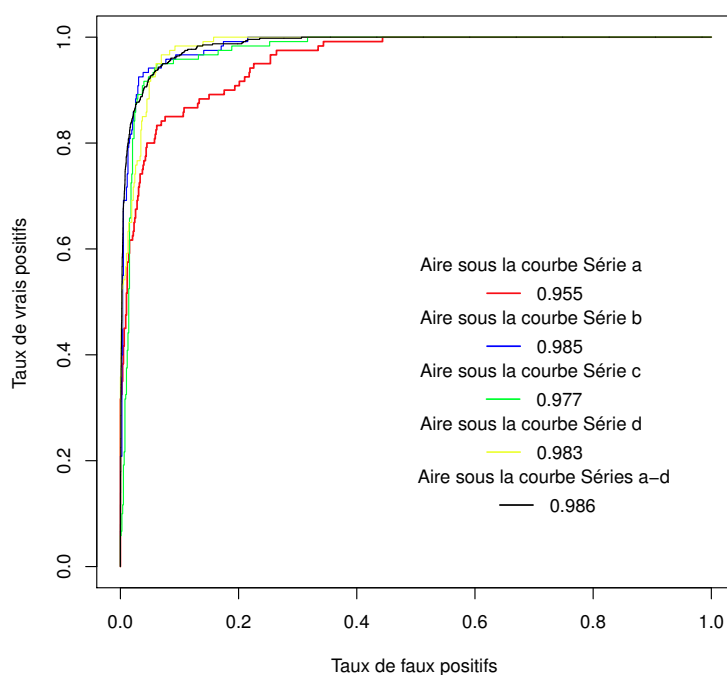


FIGURE 11.4 – Courbes ROC, obtenues pour les différentes séries d'échantillons, pour les données MS normalisées par rapport à la somme des aires.

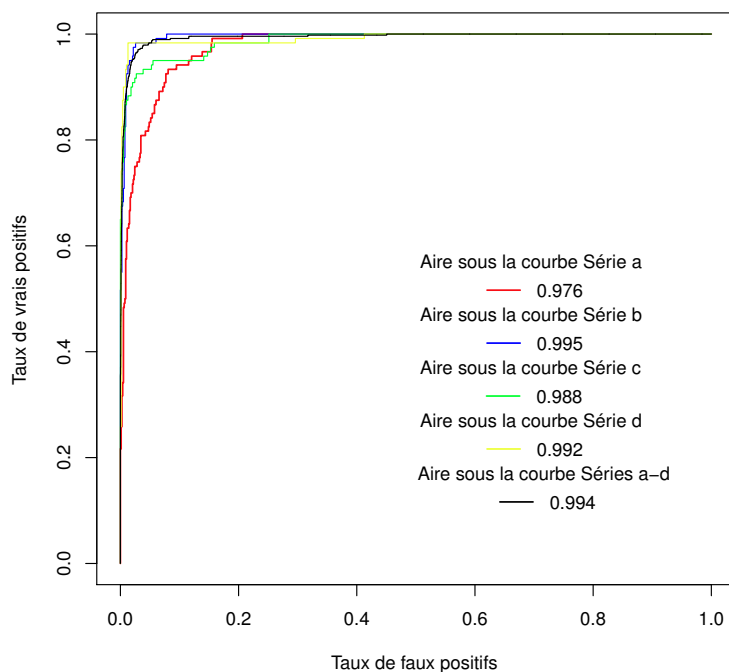


FIGURE 11.5 – Courbes ROC, obtenues pour les différentes séries d'échantillons, pour les données MS normalisées selon a/b .

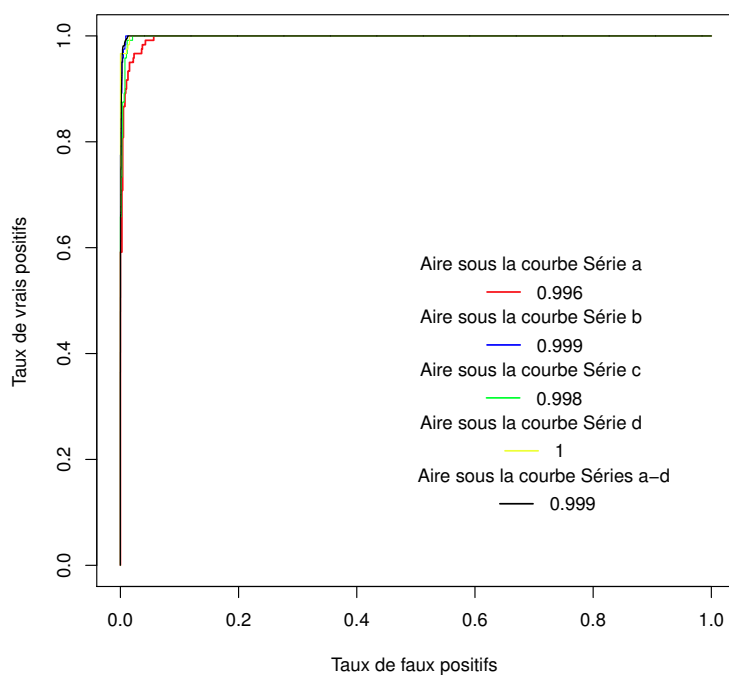


FIGURE 11.6 – Courbes ROC, obtenues pour les différentes séries d'échantillons, pour les données MS normalisées selon $a/a + b$.

Les figures 11.4, 11.5 et 11.6 montrent que, quel que soit le nombre de séries d'échantillons considéré (séparément ou en combinaison) et par conséquent le nombre d'échantillons, les différentes méthodes de normalisation évaluées, combinées aux mesures des coefficients de corrélation de Pearson, permettent une très bonne différenciation des échantillons d'essence non altérée.

La meilleure différenciation des échantillons est toutefois possible avec la normalisation selon $a/a + b$. Ceci est visible au travers des valeurs d'aires sous les courbes qui ont été obtenues et sur la figure 11.7. Pour l'ensemble des échantillons des séries a à d, cette normalisation, combinée aux mesures des coefficients de corrélation de Pearson, présente une efficacité quasi parfaite avec une aire sous la courbe ROC de 0.999. Ceci signifie que la probabilité de différencier les échantillons liés (intravariabilité) des échantillons non liés (intervariabilité) est quasi maximale (99,9%).

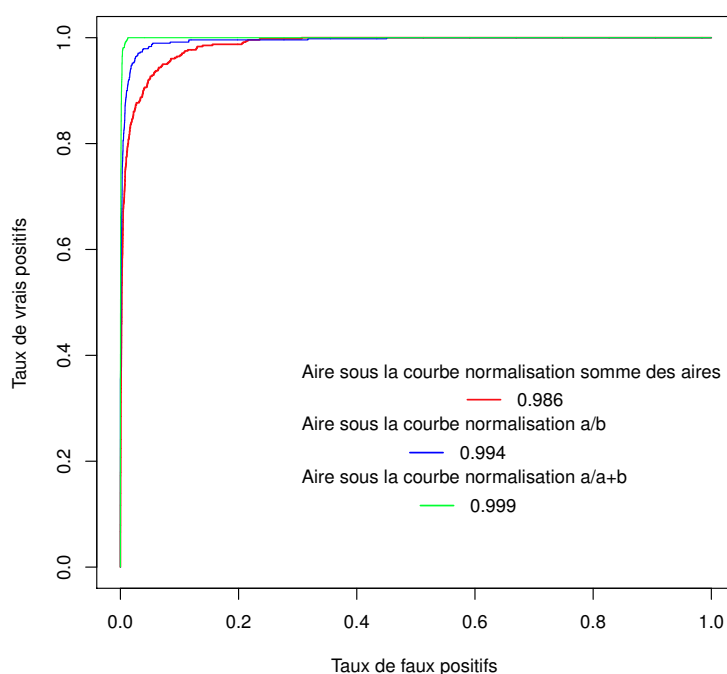


FIGURE 11.7 – Courbes ROC, obtenues pour les différentes normalisations, pour l'ensemble des données MS des échantillons d'essence non altérée.

Le tableau 11.1 présente les performances qu'il est possible d'obtenir avec la normalisation selon $a/a + b$, en fixant divers seuils de décision (coefficient de Pearson (r)*100).

Seuil de décision ($r \cdot 100$)	Taux de vrais positifs (%)	Taux de faux positifs (%)
99,96	100	1,9
99,97	100	1,2
99,98	98,5	0,7
99,99	94,2	0,3

TABLE 11.1 – Performances obtenues avec la normalisation selon $a/a + b$ à divers seuils de décision (coefficient de Pearson (r) * 100).

Evaluation de la répétabilité de la GC-MS pour la normalisation selon $a/a + b$

Comme nous venons de le voir, la meilleure différenciation des échantillons est obtenue avec la normalisation selon $a/a + b$. Cette normalisation n'a pas été utilisée pour évaluer la répétabilité des données obtenues par la composante MS de la méthode analytique (voir le point 10.1). Afin de vérifier que les données MS normalisées selon cette méthode sont également valides, l'évaluation de la répétabilité effectuée au point 10.1 a été répétée. Ainsi, les données MS (aire des 51 composés d'intérêt, voir la figure 9.6) des 160 échantillons d'essence des séries de prélèvements a-d (voir le point 7.2) ont été normalisées selon $a/a + b$. La RSD entre les trois répliques de chacun des 160 échantillons a ensuite été calculée pour chacun des 50 rapports de variables (composés d'intérêt). Finalement, des diagrammes en boîte représentant la dispersion des valeurs des 160 RSD pour chaque rapport de variables ont été réalisés, voir les figures 11.8 et 11.9.

La figure 11.8 montre que des données aberrantes sont identifiées pour cette normalisation ; leur nombre et leur étendue est relativement similaire à ce qui a été obtenu pour la normalisation par rapport à la somme des aires (voir la figure 10.1). La distribution des valeurs des RSD est également proche de celle obtenue pour la normalisation par rapport à la somme des aires et la médiane des RSD de chaque rapport de variables est inférieure à 5%. De manière générale, la normalisation évaluée ici fournit des valeurs de médianes et des dispersions de valeurs moins élevées que celles obtenues pour la normalisation par rapport à la somme des aires.

Ainsi, en comparaison aux normalisations évaluées au point 10.1, la normalisation selon $a/a + b$ démontre une meilleure répétabilité des données acquises par la composante MS de la méthode analytique pour des échantillons d'essence non altérée. L'excellente répétabilité obtenue avec cette méthode de normalisation permet notamment d'expliquer les résultats présentés au point 11.1.2 quant à la différenciation des échantillons d'essence non altérée.

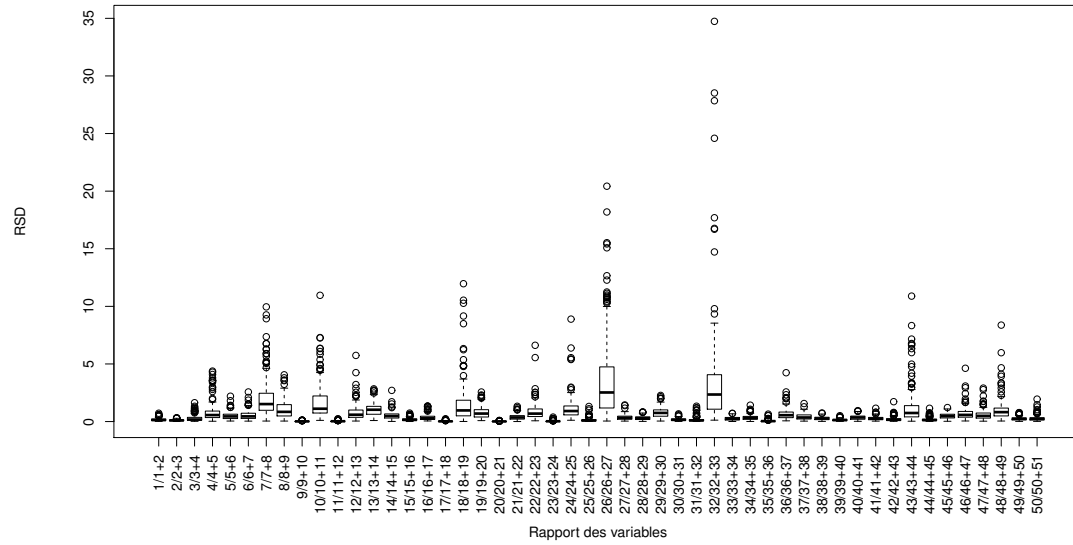


FIGURE 11.8 – Diagramme en boîte des RSD pour les données MS normalisées selon $a/a + b$, avec la représentation des données aberrantes ; $n=8000$.

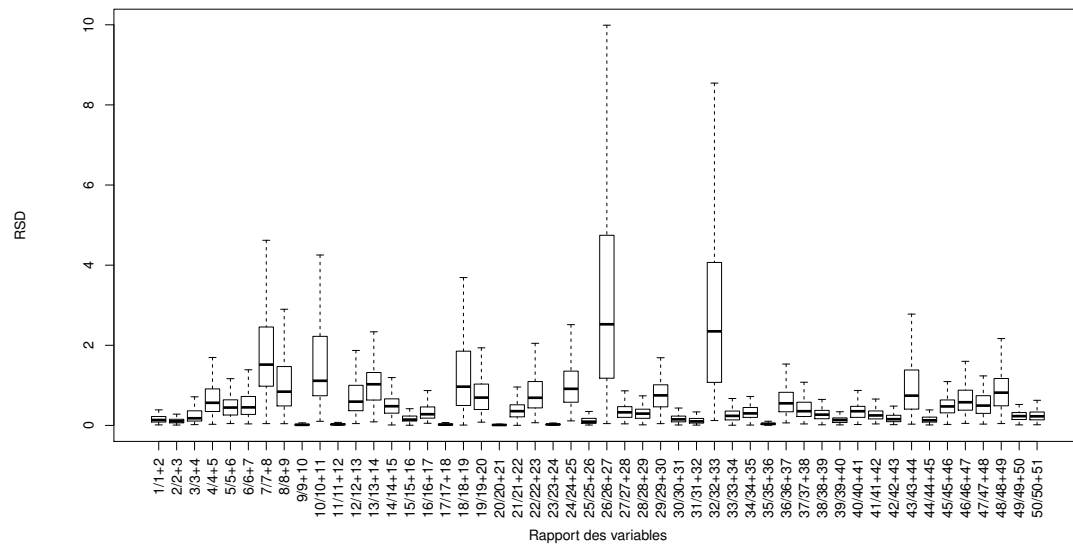


FIGURE 11.9 – Diagramme en boîte des RSD pour les données MS normalisées selon $a/a + b$, sans la représentation des données aberrantes ; $n=8000$.

Synthèse et discussion

L'étude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons d'essence non altérée a été réalisée en normalisant les données selon trois procédures différentes (par rapport à la somme des aires, selon a/b et selon $a/a + b$) puis en recourant à une mesure de similarité (coefficient de corrélation de Pearson).

De manière générale, ces trois combinaisons de traitement des données ont montré une très bonne différenciation entre les échantillons liés (intravariabilité) et les échantillons non liés (intervariabilité). L'utilisation de la normalisation des données selon $a/a + b$, associée à la mesure de similarité, est cependant celle qui permet la meilleure différenciation entre les échantillons. L'efficacité de la différenciation entre les échantillons avec cette normalisation est quasi parfaite, ceci aussi bien lorsque les séries de données a à d sont considérées séparément ou de manière groupée. Sur la base des performances obtenues avec cette normalisation, il est possible de montrer qu'en fixant un seuil de décision à, par exemple, 99,97 (coefficient de Pearson (r) * 100) :

- la probabilité de lier deux échantillons d'essence alors qu'ils sont effectivement liés est de 100% (taux de vrais positifs) ;
- la probabilité de lier deux échantillons d'essence alors qu'ils ne sont pas liés est de 1,2% (taux de faux positifs).

Ces résultats permettent de démontrer que les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS. Plus précisément ces résultats montrent qu'il est possible de différencier quasi parfaitement :

- les deux qualités d'essence distribuées par une même station-service, lorsque les échantillons sont prélevés le même jour ou à des dates différentes ;
- l'essence distribuée par deux stations-service différentes (pour une même qualité d'essence), lorsque les échantillons sont prélevés le même jour ou à des dates différentes.

Par conséquent, ces résultats soutiennent fortement l'hypothèse validée au point 6.2, à savoir qu'à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service un mélange d'essence présentant une grande variabilité est créé.

Vu que la normalisation selon $a/a + b$ est celle qui permet la meilleure différenciation entre les échantillons, cette normalisation sera utilisée pour les prochains éléments étudiés dans ce chapitre et pour l'évaluation des hypothèses 3.3 et 3.4 aux chapitres 12 et 13.

11.1.3 Détermination des variables les plus discriminantes

Afin de déterminer quels sont les rapports de variables les plus discriminants pour les 160 échantillons observés ci-dessus (séries de prélèvements a-d), une analyse en composante principale (voir le point 9.2.4) a été réalisée avec le premier réplica de chacun des 160 échantillons. Ceci a été effectué avec les données normalisées selon $a/a + b$, la normalisation qui a fourni les meilleurs résultats (voir le point 11.1.2).

Le nombre significatif de composantes principales a été déterminé en utilisant le graphique représentant la variance associée à chaque composante qui est illustré sur la figure 11.10. Les composantes présentant une variance supérieure à 1 sont conservées.

La figure 11.10 montre que le nombre significatif de composantes principales est de cinq. Ainsi, les loadings, qui sont les facteurs poids associés à chaque rapport de variables, ont été examinés pour les cinq premières composantes principales. Les rapports

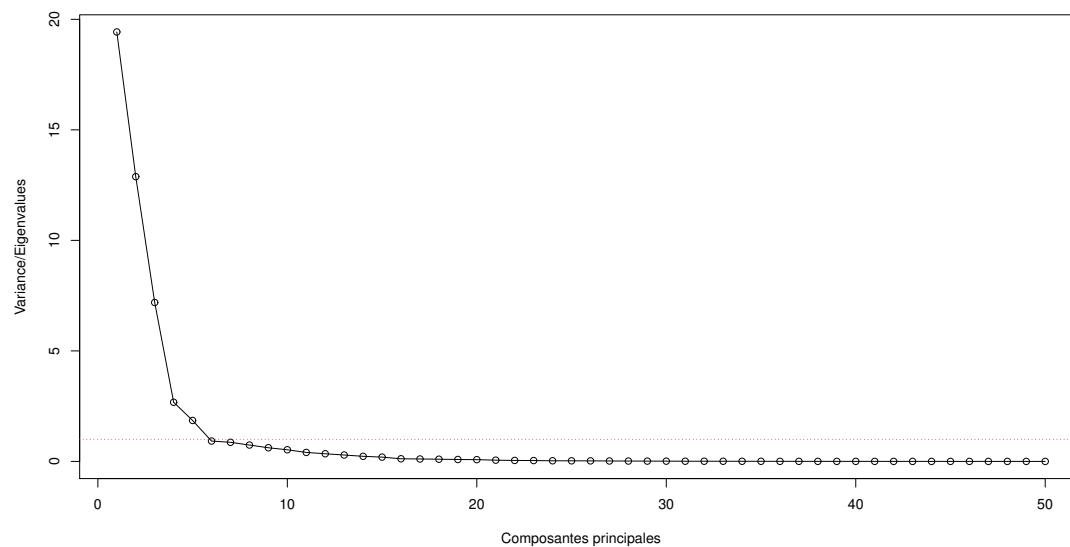


FIGURE 11.10 – Graphique représentant la variance associée à chaque composante pour les données MS normalisées selon $a/a + b$.

de variables possédant un loading proche de zéro ont une faible influence sur la composante principale considérée. Au contraire, les rapports de variables dont le loading a une valeur absolue élevée ont une influence importante sur la composante.

La figure 11.11 présente les loadings associés aux différents rapports de variables pour les cinq composantes principales significatives. Le contenu de ce tableau est illustré sur la figure 11.12 où les loadings sont tracés en fonction des différents rapports de variables pour ces composantes principales.

Rapport des variables	Composante 1	Composante 2	Composante 3	Composante 4	Composante 5
1/1+2	-0.072	-0.106	0.293	-0.121	-0.181
2/2+3	0.191	-0.020	-0.018	-0.180	0.056
3/3+4	-0.216	0.010	-0.075	0.046	0.036
4/4+5	0.182	0.007	0.181	0.027	0.031
5/5+6	0.152	0.145	0.026	0.146	-0.059
6/6+7	-0.128	-0.171	0.079	-0.162	-0.051
7/7+8	0.091	0.099	-0.303	0.095	0.055
8/8+9	0.138	0.143	-0.011	-0.173	0.176
9/9+10	-0.093	-0.109	0.294	-0.080	-0.069
10/10+11	0.092	0.100	-0.303	0.089	0.033
11/11+12	-0.073	-0.073	0.324	-0.058	-0.083
12/12+13	-0.006	-0.069	-0.344	0.096	0.006
13/13+14	0.166	0.100	0.111	-0.153	0.013
14/14+15	0.094	0.223	0.099	-0.002	0.191
15/15+16	0.006	-0.046	0.128	0.165	-0.577
16/16+17	0.142	0.168	0.112	-0.121	0.079
17/17+18	-0.220	0.002	0.024	0.056	0.036
18/18+19	0.215	-0.024	-0.090	-0.024	-0.073
19/19+20	0.061	0.243	0.012	-0.054	0.228
20/20+21	-0.011	-0.257	0.039	0.121	-0.051
21/21+22	0.030	-0.177	-0.189	-0.197	0.098
22/22+23	-0.030	0.264	0.011	0.029	-0.147
23/23+24	0.012	-0.251	-0.074	-0.002	-0.055
24/24+25	0.055	0.183	0.188	-0.051	0.158
25/25+26	-0.217	0.044	0.002	0.077	0.071
26/26+27	0.217	-0.055	-0.027	-0.055	-0.089
27/27+28	-0.215	0.012	0.081	-0.086	0.066
28/28+29	0.195	-0.074	-0.121	-0.036	-0.145
29/29+30	0.026	0.234	0.067	0.128	-0.006
30/30+31	-0.171	-0.150	-0.089	-0.020	0.032
31/31+32	-0.212	0.068	0.051	0.044	0.084
32/32+33	0.215	-0.058	-0.042	-0.046	-0.084
33/33+34	0.216	-0.033	-0.058	-0.036	-0.118
34/34+35	-0.082	-0.047	-0.139	-0.356	-0.110
35/35+36	-0.210	0.062	0.074	0.044	0.111
36/36+37	0.209	-0.077	-0.070	-0.030	-0.102
37/37+38	-0.026	0.268	0.009	-0.088	-0.093
38/38+39	-0.109	0.116	-0.222	-0.026	-0.251
39/39+40	0.111	-0.203	0.085	0.151	0.193
40/40+41	0.137	0.014	-0.002	-0.074	-0.036
41/41+42	-0.162	0.128	-0.118	-0.102	-0.213
42/42+43	0.018	-0.250	0.002	0.057	0.199
43/43+44	0.130	0.130	0.093	0.244	-0.174
44/44+45	-0.126	-0.039	-0.162	-0.368	0.126
45/45+46	-0.106	0.024	-0.142	0.287	0.002
46/46+47	-0.099	0.126	-0.023	0.290	0.069
47/47+48	-0.045	0.209	-0.077	-0.174	-0.196
48/48+49	0.173	-0.084	0.086	0.245	0.151
49/49+50	-0.175	0.035	-0.155	0.138	-0.032
50/50+51	-0.051	0.249	0.044	-0.134	-0.041

FIGURE 11.11 – Loadings associés aux différents rapports de variables pour les cinq premières composantes principales; les loadings possédant une valeur absolue élevée (supérieure à 0.2) sont surlignés en vert.

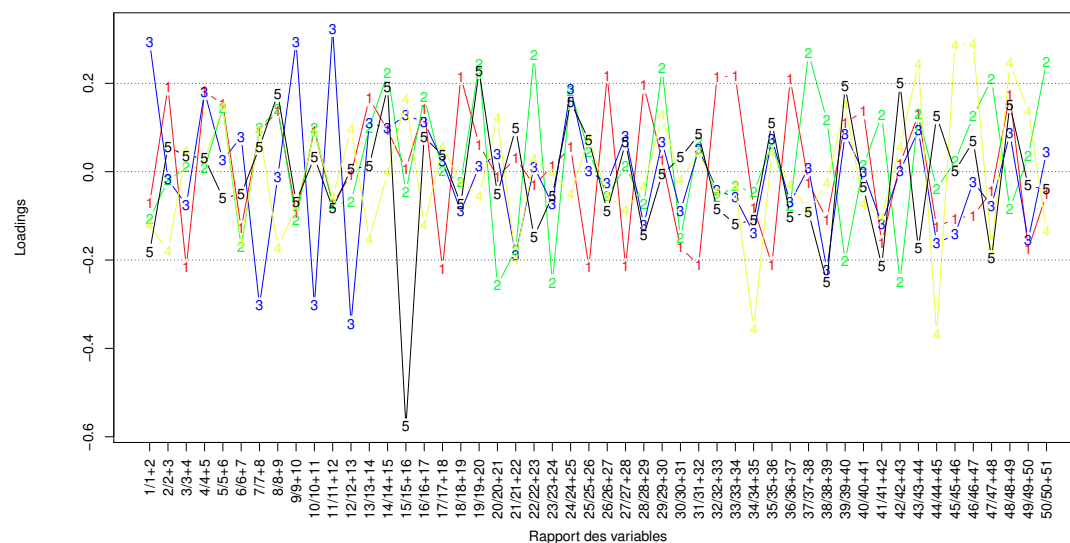


FIGURE 11.12 – Représentation graphique des loadings en fonction des différents rapports de variables pour les cinq premières composantes principales ; les chiffres indiqués sur les tracés correspondent aux composantes.

L'examen des figures 11.11 et 11.12 met en évidence les rapports de variables dont le loading a une valeur absolue élevée (supérieure à 0.2) pour chacune des composantes principales considérées. Ainsi, les rapports de variables qui contribuent principalement à différencier les échantillons d'essence entre eux, lors d'analyse par MS, sont les suivants :

- 3/3+4, 17/17+18, 18/18+19, 25/25+26, 26/26+27, 27/27+28, 31/31+32, 32/32+33, 33/33+34, 35/35+36 et 36/36+37 pour la première composante principale ;
- 14/14+15, 19/19+20, 20/20+21, 22/22+23, 23/23+24, 29/29+30, 37/37+38, 39/39+40, 42/42+43, 47/47+48 et 50/50+51 pour la deuxième composante principale ;
- 1/1+2, 7/7+8, 9/9+10, 10/10+11, 11/11+12, 12/12+13 et 38/38+39 pour la troisième composante principale ;
- 34/34+35, 43/43+44, 44/44+45, 45/45+46, 46/46+47 et 48/48+49 pour la quatrième composante principale ;
- 15/15+16, 19/19+20, 38/38+39 et 41/41+42 pour la cinquième composante principale.

Par conséquent, les autres rapports, à savoir 2/2+3, 4/4+5, 5/5+6, 6/6+7, 8/8+9, 13/13+14, 16/16+17, 21/21+22, 24/24+25, 28/28+29, 30/30+31, 40/40+41 et 49/49+50, ont moins d'influence sur la différenciation des échantillons.

Synthèse et discussion

L'analyse en composante principale réalisée ci-dessus a montré que le nombre significatif de composantes principales est de cinq. Par conséquent, l'examen des facteurs poids (loadings) associés à chaque variable a été mené pour les cinq premières composantes principales. Cet examen a montré qu'une majorité (37 sur 50) des rapports de variables contribuent à différencier les échantillons d'essence non altérée. Les treize rapports de variables restant ont une influence plus faible sur la différenciation des échantillons. Parmi ces rapports moins influents, huit concernent des composés qui éluent dans la première moitié du chromatogramme ; les composés impliqués sont essentiellement des alcanes ramifiés et des aromatiques. Les cinq rapports restants impliquent des composés plus lourds qui sont des aromatiques et des aromatiques bicycliques (dérivés d'indane et de naphthalène). Ainsi, parmi les composés d'intérêt (variables) considérés, il n'est pas possible d'identifier une gamme de volatilité et/ou une classe chimique qui contribue de manière plus importante à différencier les échantillons.

Si on considère individuellement chacune des variables entrant dans ces rapports de variables les moins influents, il est possible de mettre en évidence que seule la variable numéro 6 n'est impliquée dans aucun des rapports de variables les plus discriminants. Par conséquent, seule une variable parmi 51 n'est impliquée dans aucun des rapports de variables qui ont le plus d'influence sur la différenciation des échantillons.

11.1.4 Examen de la corrélation entre les échantillons au sein des différentes séries de prélèvements

Afin d'identifier au sein de chacune des séries de prélèvements a-d (les corrélations entre les prélèvements effectués le même jour sont ainsi considérées) quels échantillons sont les plus corrélés, une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4) a été effectuée avec le premier réplica de chaque échantillon. Ainsi, un dendrogramme de groupe a été construit pour chacune des séries de prélèvements a-d ; ceux-ci sont illustrés sur les figures 11.13 à 11.20. Afin de sélectionner les échantillons les plus corrélés, un seuil (ligne rouge sur les dendrogrammes) a été fixé à une distance de 0,00015. Ce seuil correspond à un seuil de décision fixé à 99,97 (coefficient de Pearson (r)*100) qui permet une excellente distinction entre des échantillons liés et des échantillons non liés (voir le tableau 11.1).

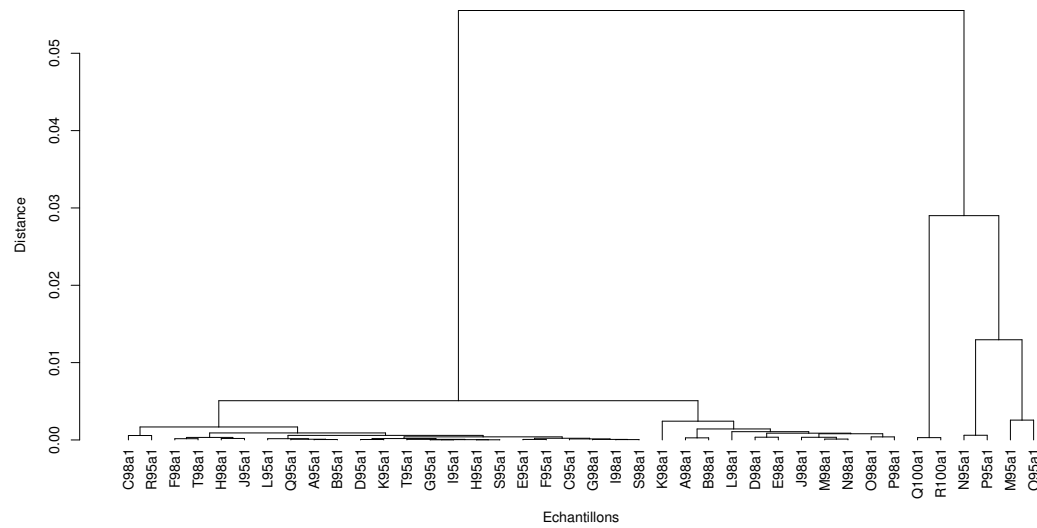


FIGURE 11.13 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série a analysés par MS.

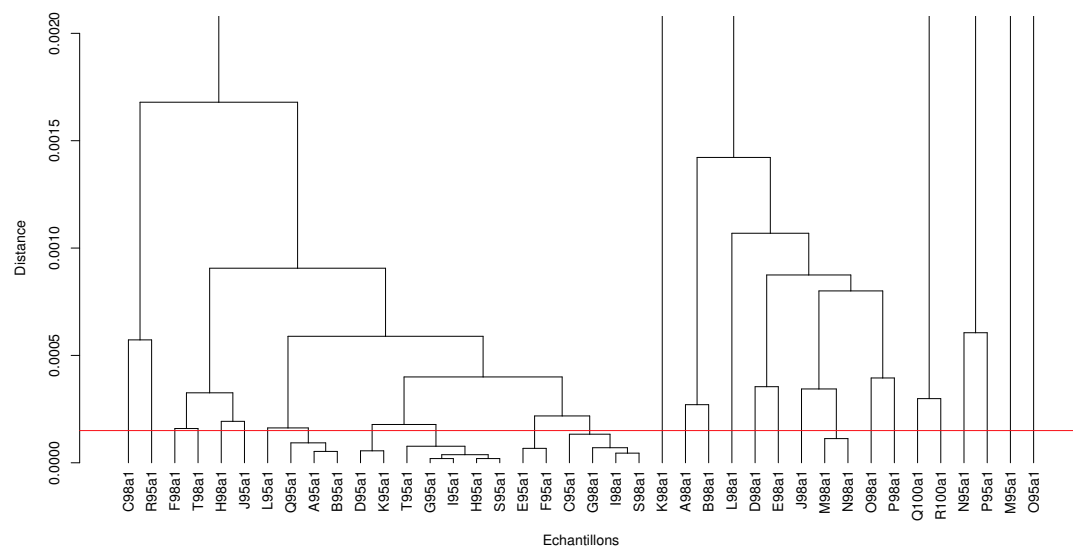


FIGURE 11.14 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série a analysés par MS, avec l'axe y réduit ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

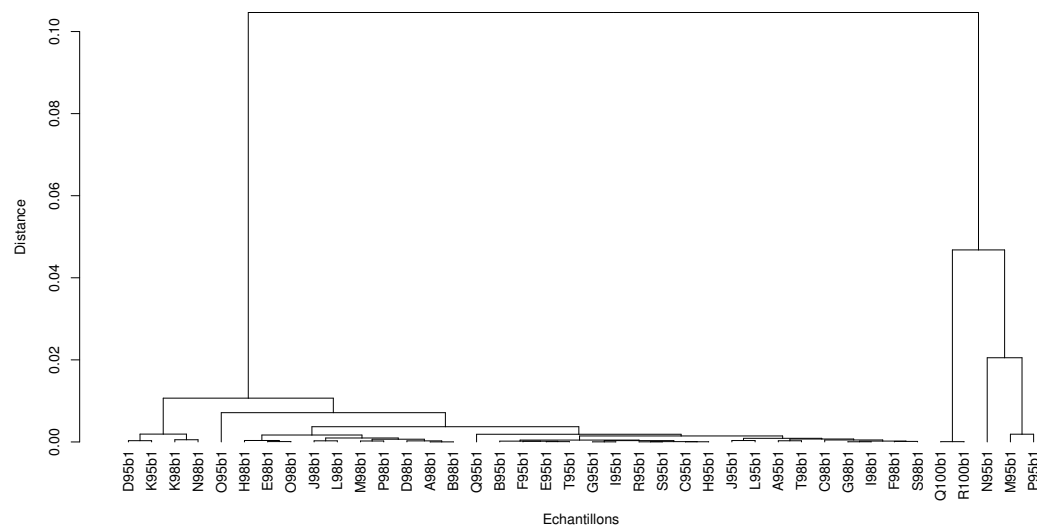


FIGURE 11.15 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série b analysés par MS.

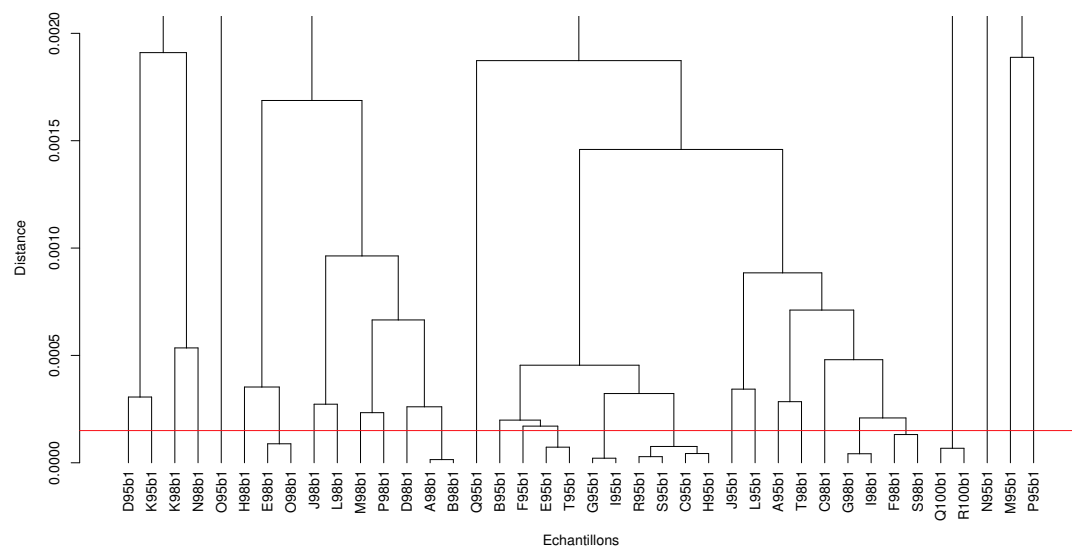


FIGURE 11.16 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série b analysés par MS, avec l'axe y réduit ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

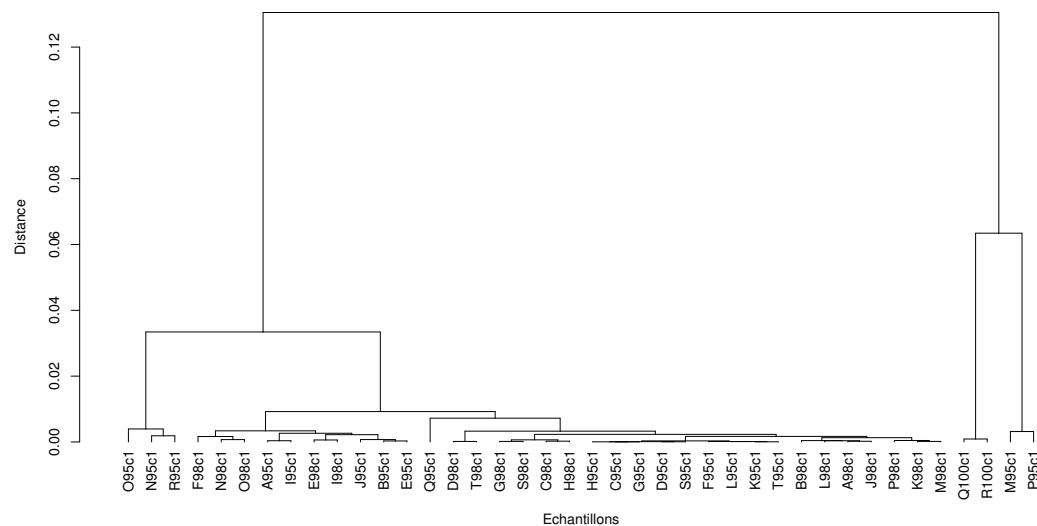


FIGURE 11.17 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série c analysés par MS.

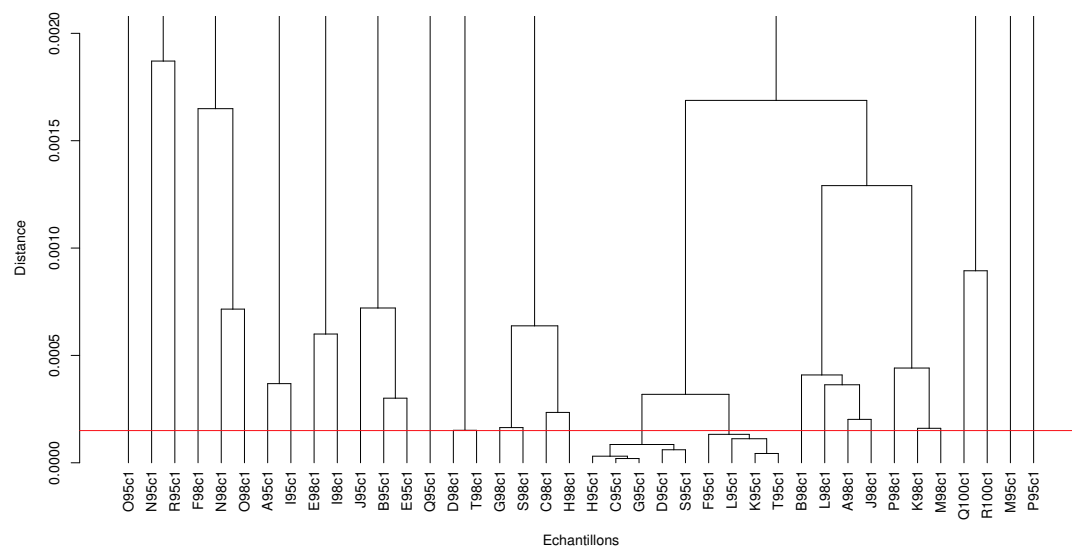


FIGURE 11.18 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série c analysés par MS, avec l'axe y réduit ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

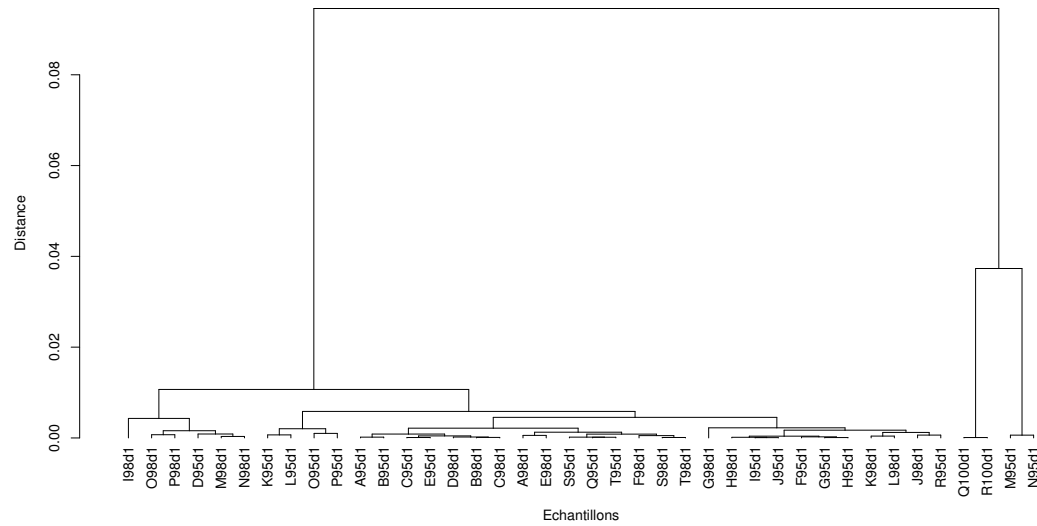


FIGURE 11.19 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série d analysés par MS.

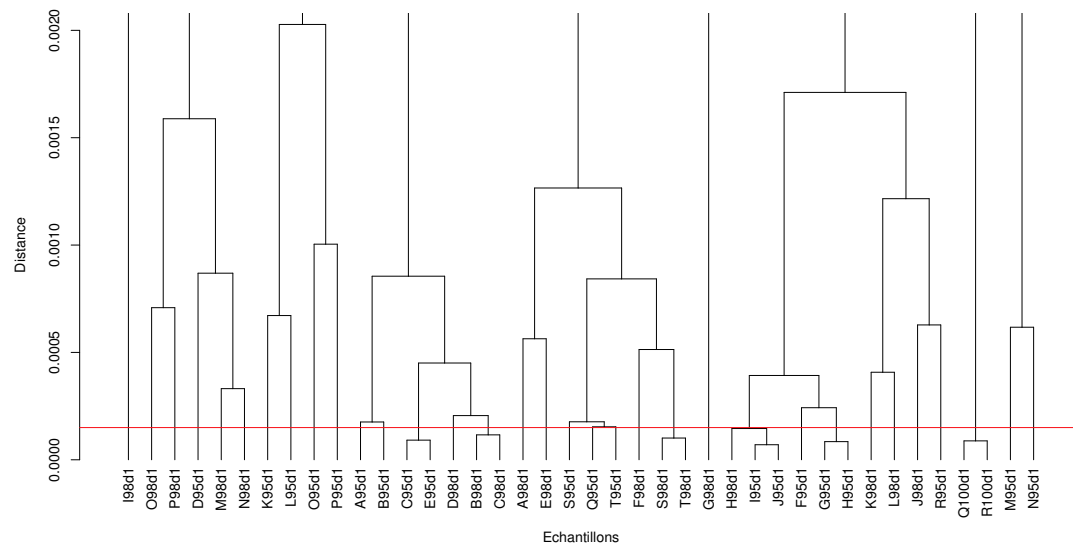


FIGURE 11.20 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série d analysés par MS, avec l'axe y réduit ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

L'examen des figures 11.13 à 11.20 montre que les échantillons suivants sont ceux qui sont le plus corrélés entre eux :

- *Q95a1*, *A95a1* et *B95a1* ;
- *D95a1* et *K95a1* ;
- *T95a1*, *G95a1*, *I95a1*, *H95a1* et *S95a1* ;
- *E95a1* et *F95a1* ;
- *C95a1*, *G98a1*, *I98a1* et *S98a1* ;
- *M98a1* et *N98a1* ;
- *E98b1* et *O98b1* ;
- *A98b1* et *B98b1* ;
- *E95b1* et *T95b1* ;
- *G95b1* et *I95b1* ;
- *R95b1*, *S95b1*, *C95b1* et *H95b1* ;
- *G98b1* et *I98b1* ;
- *F98b1* et *S98b1* ;
- *Q100b1* et *R100b1* ;
- *D98c1* et *T98c1* ;
- *H95c1*, *C95c1*, *G95c1*, *D95c1* et *S95c1* ;
- *F95c1*, *L95c1*, *K95c1* et *T95c1* ;
- *C95d1* et *E95d1* ;
- *B98d1* et *C98d1* ;
- *S98d1* et *T98d1* ;
- *H98d1*, *I95d1* et *J95d1* ;
- *G95d1* et *H95d1* ;
- *Q100d1* et *R100d1* ;
- pour toutes les séries de prélèvements (a à d), il est également possible de voir de manière générale que les échantillons des stations et qualité *Q100*, *R100*, *N95*, *P95*, *M95* et *O95* (seulement pour la série a) se détachent nettement des autres échantillons.

Synthèse et discussion

L'analyse de groupement hiérarchique menée ci-dessus montre qu'un certain nombre d'échantillons, prélevés le même jour, sont fortement corrélés. Chacune des corrélations mises en évidence a été examinée en terme de marque et de situation géographique des stations dans lesquelles les échantillons corrélés ont été prélevés (voir le tableau 7.2 et la figure 7.1). Les constatations relatives aux échantillons fortement corrélés sont décrites ci-dessous. La localisation des stations dans lesquelles certains de ces échantillons ont été prélevés est représentée sur la figure 11.21.

De manière générale, il est intéressant de relever qu'hormis pour deux corrélations, l'ensemble des relations mises en évidence concerne des échantillons d'essence de la même qualité et que des corrélations existent pour les deux qualité distribuées.

Les échantillons *A95a1* et *B95a1* proviennent de deux stations Agip distantes d'environ 6 km. L'échantillon *Q95a1*, qui est corrélé avec les deux précédents, a été prélevé dans une station Shell située à mi-chemin des deux stations précédentes (voir les stations indiquées en bleu sur la figure 11.21). Comme nous l'avons vu au point 4.4, des contrats de stockage et de manutention existent entre Shell et Agip au sein de la société Sogep SA à Vernier. Les deux stations Agip mentionnées ci-dessus ont été mises en relation une seconde fois par l'intermédiaire des échantillons *A98b1* et *B98b1*.

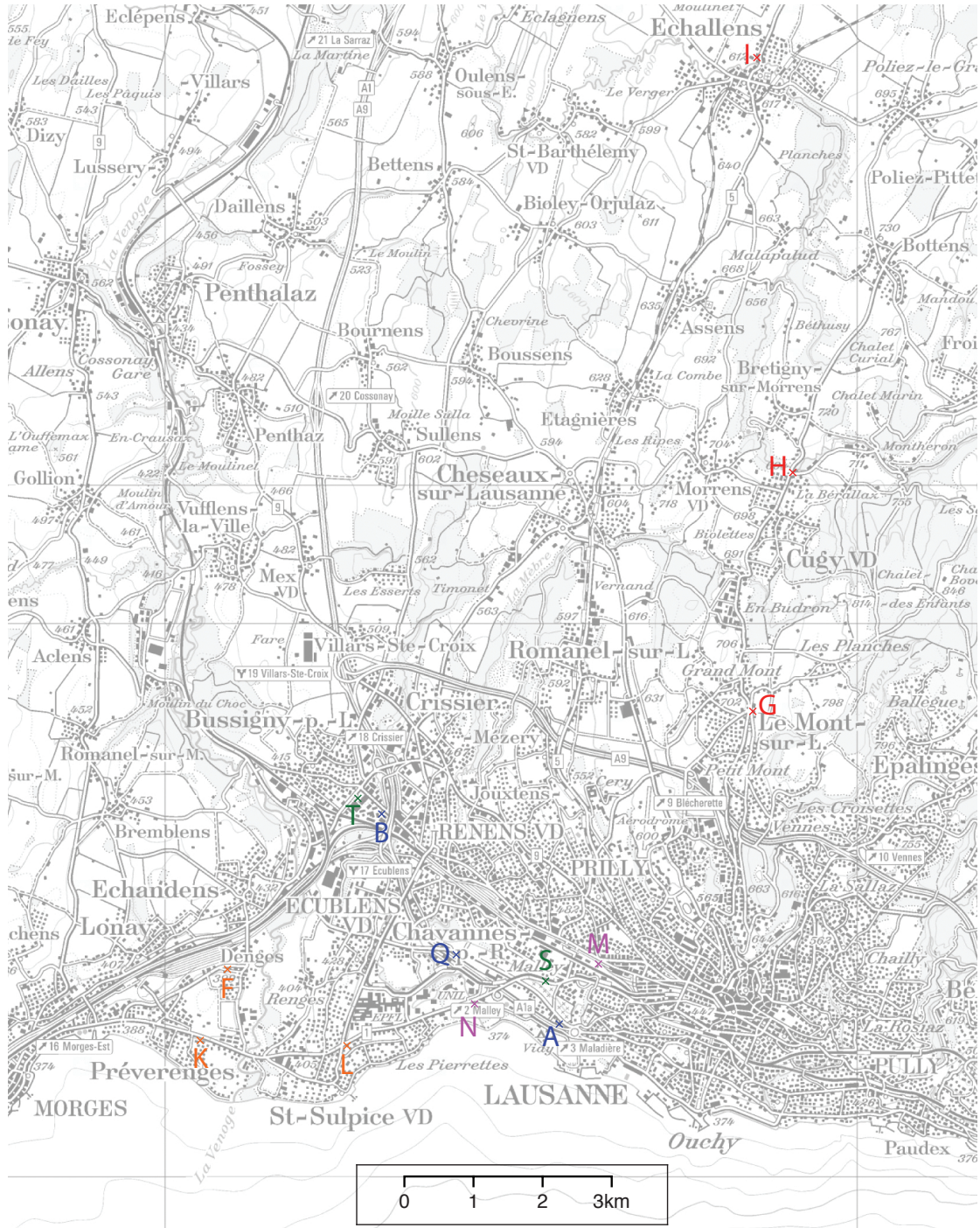


FIGURE 11.21 – Localisation des stations dans lesquelles certains des échantillons fortement corrélés ont été prélevés.

Les échantillons *G95a1*, *I95a1* et *H95a1* proviennent de trois stations Avia qui ont la particularité d'être situées sur l'axe routier reliant Le Mont-sur-Lausanne à Echallens (voir les stations indiquées en rouge sur la figure 11.21). Des relations entre d'autres échantillons prélevés dans ces mêmes stations ont également été relevées ; il s'agit respectivement des corrélations entre les échantillons *G98a1* et *I98a1*, *G95b1* et *I95b1*, *G98b1* et *I98b1*, *H95c1* et *G95c1*, *H98d1* et *I95d1* ainsi qu'entre *G95d1* et *H95d1*.

Les paires d'échantillons *T95a1* et *S95a1* ainsi que *S98d1* et *T98d1* ont été prélevées dans deux stations Tamoil distantes d'environ 6 km (voir les stations indiquées en vert sur la figure 11.21).

Les échantillons *M98a1* et *N98a1* ont respectivement été prélevés dans des stations Coop et Esso distantes d'environ 2 km (voir les stations indiquées en violet sur la figure 11.21). Mise à part cette proximité géographique, aucun lien n'est connu entre ces deux marques. Il en est de même pour les échantillons *R95b1* et *S95b1* distribués par des stations Shell et Tamoil distantes d'environ 2 km et pour les échantillons *D98c1* et *T98c1* vendus par des stations Agrola et Tamoil distantes d'environ 600 mètres. Ces deux dernières stations sont très proches puisqu'elle sont implantées sur la même rue à Bussigny-près-Lausanne.

Les échantillons *Q100b1* et *R100b1* ainsi que *Q100d1* et *R100d1* proviennent de deux stations Shell qui sont géographiquement proches l'une de l'autre, à savoir environ 2,5 km.

Les échantillons *C95c1* et *D95c1* ont été prélevés dans deux stations Agrola distantes d'environ 5 km. Les échantillons *C95d1* et *E95d1* proviennent également de deux stations Agrola, mais celles-ci sont toutefois relativement éloignées (environ 20 km) et ne sont pas situées sur un axe direct.

Les échantillons *L95c1* et *K95c1* proviennent de deux stations BP distantes d'environ 2 km le long de la route cantonale reliant Morges à Lausanne. Ces échantillons sont corrélés à l'échantillon *F95c1* prélevé dans une station Avia située à environ 2 et 3 km respectivement des stations *K* et *L* (voir les stations indiquées en orange sur la figure 11.21). Mise à part cette proximité géographique, aucun lien n'est connu entre les marques BP et Avia.

Aucun lien évident de marque et/ou de proximité géographique immédiate n'a été identifié pour les autres relations mises en évidence.

La plupart des liens discutés ci-dessus ont montré une relation de marque et/ou de proximité géographique entre les stations d'où provenaient les échantillons prélevés le même jour. Par conséquent, il est possible de formuler les hypothèses suivantes pour expliquer les différentes corrélations mises en évidence entre ces échantillons :

1. ces corrélations sont le résultat aléatoire de la variabilité de la composition des essences dans les stations-service ;
2. elles sont dues à la livraison de la même essence lors de livraisons effectuées durant la même tournée par un même camion ;
3. elles sont dues à la livraison de la même essence ou d'une essence très similaire à partir d'un même dépôt.

La première hypothèse n'est soutenue par aucun élément concret si ce n'est le peu de corrélations pour lesquelles aucun lien évident de marque et/ou de proximité géographique immédiate n'a pu être identifié.

Les deuxième et troisième hypothèses peuvent chacune être soutenue par l'ensemble des liens discutés ci-dessus où une relation de marque et/ou de proximité géographique

a pu être mise en avant. Sur la base des éléments présentés au point 4.4, il ressort cependant que le contenu de la citerne d'un camion sert normalement à approvisionner une seule station, parfois deux. Cet élément tend à privilégier la troisième hypothèse bien que le scénario de la deuxième hypothèse puisse se présenter. Les nombreux liens mis en évidence entre des échantillons provenant des trois stations Avia situées sur l'axe routier reliant Le Mont-sur-Lausanne à Echallens semble en être un excellent exemple. Ainsi, si ce scénario semble réalisable, il apparaît indispensable que les conditions suivantes soient réunies : deux stations de même marque, très proches géographiquement et/ou implantées le long d'un axe routier direct.

L'examen de la corrélation générale mise en évidence entre les échantillons des stations et qualités $Q100$, $R100$, $N95$, $P95$, $M95$ et $O95$ (seulement pour la série a) montre que ces échantillons proviennent de stations de marques Shell (Q et R), Esso (N), Migrol (O et P) et Coop (M). Comme nous l'avons vu au point 4.4, la société Sogep SA à Vernier exploite une joint-venture entre Esso et Shell et a des contrats de stockage et de maintenance avec Migrol ; aucun lien n'est par contre connu entre ces marques et Coop. De plus, les stations Shell situées en Suisse romande s'approvisionnent généralement en essence à partir des dépôts Sogep à Vernier. Ainsi, les liens généraux mis en évidence entre les échantillons prélevés dans ces stations soutiennent le fait que l'essence qui y est distribuée provient de dépôts communs de la société Sogep SA à Vernier. Ceci est corroboré par des constatations faites lors de la vérification de l'intégration des composés réalisée durant la phase d'extraction des données MS (voir le point 9.2.2). Effectivement, les échantillons des stations et qualité $Q100$, $R100$, $N95$, $P95$, $M95$ et $O95$ présentaient des caractéristiques différentes de tous les autres échantillons ; ces échantillons sont principalement caractérisés par une abondance relative plus importante des composés numéro 4, 18, 26, 32, 33, 36, 42 et 48 (voir la figure 9.6). L'ensemble de ces éléments soutient la troisième hypothèse formulée ci-dessus.

Ainsi, les corrélations mises en évidence entre divers échantillons d'essence prélevés le même jour s'expliquent principalement par le fait que l'essence livrée dans les stations concernées doit provenir d'un même dépôt, dans lequel la composition de l'essence est identique ou très similaire. Comme mentionné ci-dessus, bien que plus rare, il est également possible que la même essence soit livrée dans deux stations différentes lors de la tournée commune effectuée par un camion.

Les résultats obtenus au point 11.1.2 ont permis de fortement soutenir l'hypothèse selon laquelle à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service un mélange d'essence présentant une grande variabilité est créé. Les fortes corrélations mises en évidence ici montrent qu'il est toutefois possible d'observer une composition très proche pour des échantillons provenant de stations différentes. Il est toutefois important de relativiser le nombre de ces corrélations par rapport au nombre d'échantillons comparés (4 séries de 40 échantillons, représentant 780 corrélations possibles par série).

Ainsi, l'ensemble de ces éléments démontre que si deux échantillons provenant de stations différentes sont fortement corrélés, cette corrélation s'explique par un historique de livraisons très similaire. Cet historique comporte notamment la provenance de l'essence (par exemple dépôts communs tels que ceux existants à Vernier), les dates de livraison et les quantités livrées.

11.2 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-IRMS

11.2.1 Etude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité

Etude avec les 39 variables initiales

Dans un premier temps, cette étude est évaluée en conservant les 39 variables initiales (valeurs $\delta^{13}C$), bien que les résultats obtenus au point 10.2 aient montré qu'une sélection des variables IRMS devrait certainement être réalisée. Comme pour les données MS, la possibilité de différencier entre eux les échantillons d'essence a été évaluée en recourant à une mesure de similarité, à savoir les coefficients de corrélation de Pearson (voir le point 9.2.4). Les valeurs de ces coefficients ont été calculées pour l'intra et pour l'intervariabilité des échantillons. L'intra et l'intervariabilité ont été évaluées en comparant deux à deux respectivement les trois répliques de chaque échantillon ainsi que le premier réplica de chacun des 160 échantillons. Ces valeurs ont été calculées séparément pour chacune des séries de données a à d puis pour les quatre séries confondues (voir le point 7.2).

La capacité à différencier les échantillons d'essence sur la base des distributions des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson obtenus respectivement pour l'intra et l'intervariabilité a été évaluée à l'aide de courbes ROC (voir le point 9.2.4). Les courbes ROC obtenues pour les différentes séries de prélèvements sont représentées sur la figure 11.22.

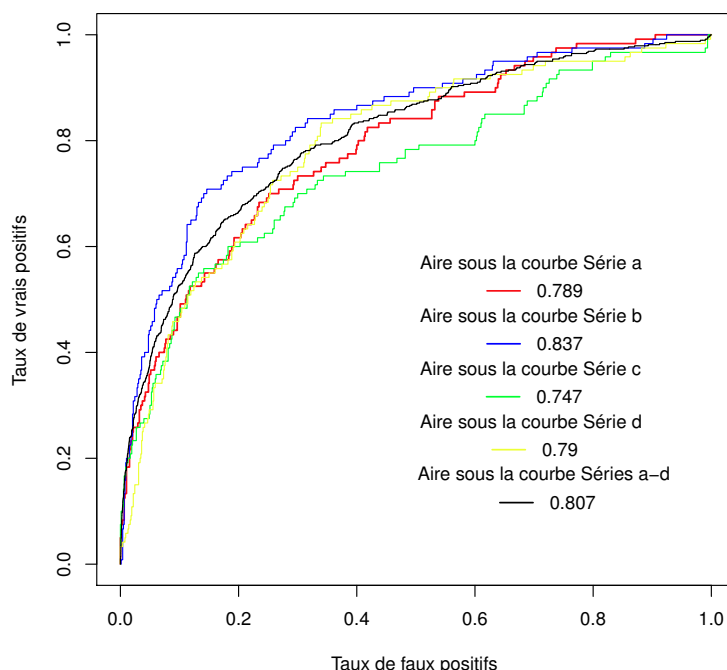


FIGURE 11.22 – Courbes ROC, obtenues pour les différentes séries d'échantillons, pour les données IRMS évaluées par les coefficients de corrélation de Pearson.

La figure 11.22 montre que, quelle que soit la série d'échantillons, la possibilité de différencier les échantillons entre eux n'est pas optimale et est notamment nettement moins bonne que pour les données MS (voir le point 11.1.2). Afin de voir si ces résultats sont dus à la qualité des données IRMS ou à la mesure de similarité employée, une autre mesure de similarité, la distance euclidienne (voir le point 9.2.4), a été testée sur les données IRMS. Cette mesure a été appliquée de la même manière que les coefficients de corrélation de Pearson (voir ci-dessus). Les courbes ROC obtenues avec cette mesure de similarité pour les différentes séries de prélèvements sont représentées sur la figure 11.23.

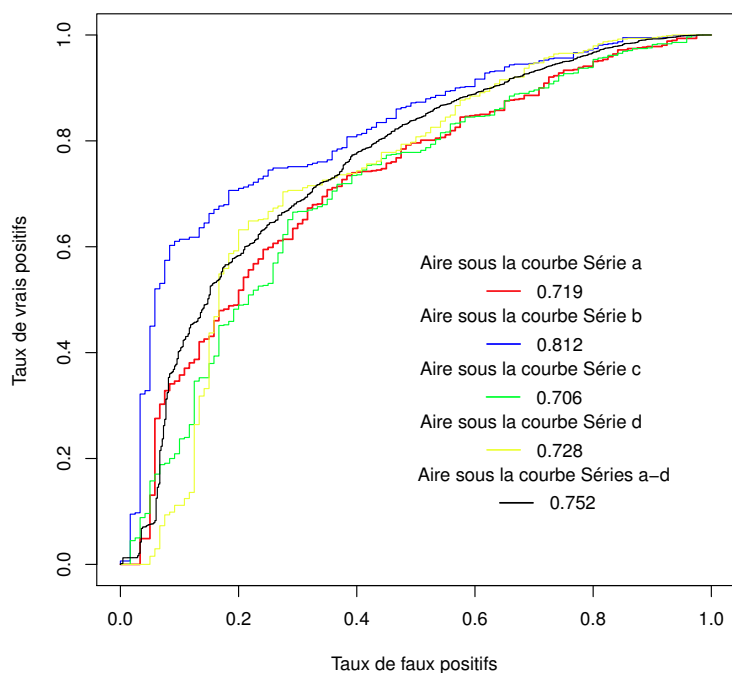


FIGURE 11.23 – Courbes ROC, obtenues pour les différentes séries d'échantillons, pour les données IRMS évaluées par la distance euclidienne.

Les résultats obtenus avec cette seconde mesure de similarité sont encore moins satisfaisants que ceux obtenus avec les coefficients de corrélation de Pearson. Ainsi, comme cela avait déjà été relevé au point 10.2, pour les données IRMS une sélection préalable des variables permettant au mieux de différencier les échantillons d'essence non altérée est nécessaire.

Etude avec une sélection des 39 variables initiales

Dans un premier temps, afin d'évaluer si certaines variables sont corrélées, une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4) a été effectuée avec l'ensemble des données des séries de prélèvements a-d pour les 39 variables initiales. Les corrélations (deux à deux) entre les variables ont été mesurées au moyen du coefficient de corrélation de Pearson. Le dendrogramme de groupe obtenu est représenté sur la figure 11.24. Afin d'identifier les éventuelles variables les plus corrélées, un seuil (ligne rouge sur le dendrogramme) a été fixé à une distance de 0,1.

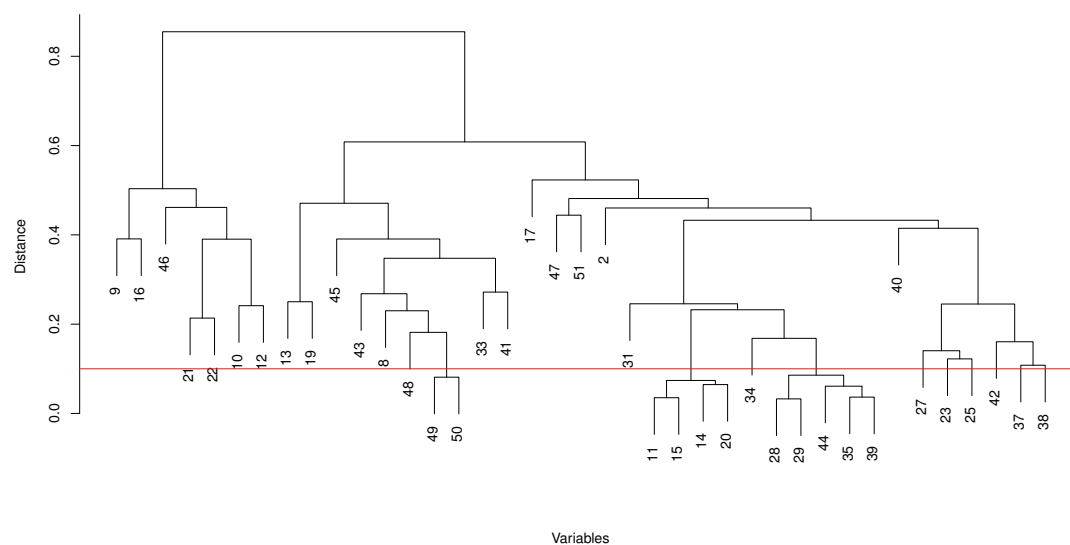


FIGURE 11.24 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les 39 variables des données IRMS des séries de prélèvements a-d.

Sur la base du seuil fixé, il est possible de montrer que les variables suivantes sont fortement corrélées entre elles :

- les variables 49 et 50 ;
- les variables 11, 15, 14 et 20 ;
- les variables 28, 29, 44, 35 et 39.

En parallèle, le tri des variables a été réalisé sur la base des diagrammes en boîte représentant la dispersion des valeurs des RSD pour chaque variable (voir les figures 10.5, 10.6 et 10.7). Dans un premier temps, les variables dont l'écart interquartile (boîte) comprend des valeurs de RSD supérieures à 10% et/ou dont la médiane des RSD est supérieure à 5% ont été écartées. Sur la base de ces critères, les variables 10, 12, 13, 21, 22, 31, 33, 40, 45, 46, 47 et 51 ont été éliminées. Dans un second temps, les variables présentant un grand nombre de données aberrantes et/ou une dispersion importante de ces données ont également été écartées. Ainsi, les variables 9, 16, 17, 25, 27 et 43 ont été mises de côté. Finalement, la variable 48 a également été écartée car l'étude des données a montré que pour cette variable des données étaient régulièrement manquantes. Ceci s'explique par le fait que le pic de ce composé est de faible intensité et mal résolu et qu'il est par conséquent pas ou mal intégré lors de l'extraction des données. Il est intéressant de relever qu'il en est de même pour les variables 45 à 47 écartées précédemment. En mettant en parallèle les variables éliminées et la représentation four-

nie par le dendrogramme 11.24, il est possible de constater que l'élimination de certaines variables n'est pas trop préjudiciable puisque qu'elles sont plus ou moins corrélées avec certaines variables conservées, il s'agit notamment des variables suivantes :

- 13 partiellement corrélée avec la variable 19 ;
- 25 et 27 liées à la variable 23 ;
- 31 moyennement corrélée notamment avec les variables 11, 14, 15 et 20 ;
- 33 avec la variable 41 ;
- 43 et 48 qui sont partiellement liées aux variables 49 et 50.

La possibilité de différencier les échantillons d'essence a été réévaluée en recourant aux coefficients de corrélation de Pearson en considérant les 20 variables sélectionnées, soit les variables 2, 8, 11, 14, 15, 19, 20, 23, 28, 29, 34, 35, 37, 38, 39, 41, 42, 44, 49 et 50. Les courbes ROC ainsi obtenues pour les différentes séries de prélèvements sont représentées sur la figure 11.25.

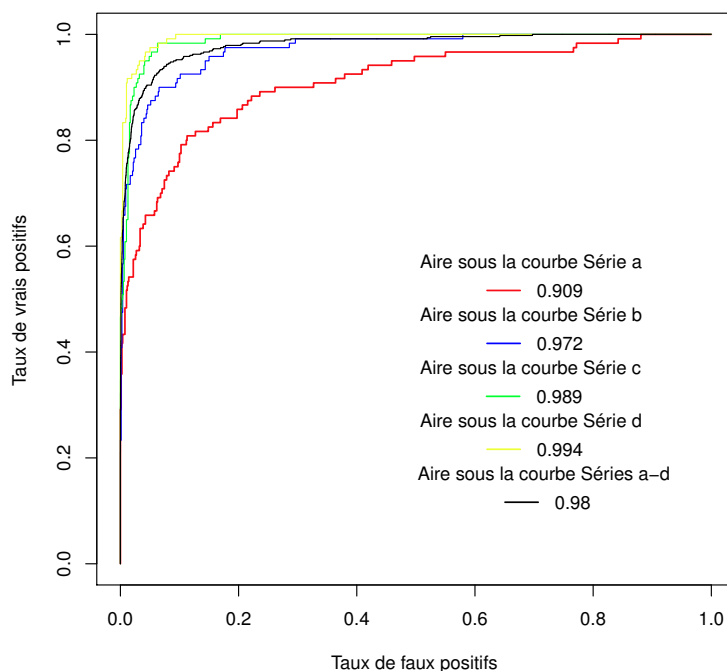


FIGURE 11.25 – Courbes ROC, obtenues pour les différentes séries d'échantillons, pour les données IRMS épurées (20 variables) évaluées par les coefficients de corrélation de Pearson.

La figure 11.25 montre qu'une très bonne différenciation de l'ensemble des échantillons liquides non altérés est possible une fois les données IRMS épurées. En effet, l'aire sous la courbe ROC obtenue est de 0.98, ce qui signifie que la probabilité de différencier les échantillons liés (intravariabilité) des échantillons non liés (intervariabilité) est de 98,0%.

Le tableau 11.2 présente les performances qu'il est ainsi possible d'obtenir en fixant divers seuils de décision (coefficient de Pearson (r) * 100).

Seuil de décision ($r*100$)	Taux de vrais positifs (%)	Taux de faux positifs (%)
75	95,2	9,7
80	90,4	5,1
90	84,6	2,2
95	68,5	0,7

TABLE 11.2 – Performances obtenues à divers seuils de décision (coefficient de Pearson (r) * 100).

Synthèse et discussion

Tout d'abord, l'étude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons d'essence non altérée a été réalisée sur la base des coefficients de corrélation de Pearson, en conservant les 39 variables initiales. Cette première étude a montré une différenciation entre les échantillons liés (intravariabilité) et les échantillons non liés (intervariabilité) peu satisfaisante; l'aire sous la courbe ROC pour l'ensemble des échantillons est de 0.807. Le recours à une seconde mesure de similarité (distance euclidienne) a fourni des résultats encore moins bons; l'aire sous la courbe ROC pour l'ensemble des échantillons est de 0.752. Ces résultats montrent que les mauvaises performances obtenues ne sont pas liées à la mesure de similarité employée mais qu'elles doivent plutôt être causées par la qualité des données IRMS. Par conséquent et comme déjà pressenti au point 10.2, une sélection des variables a été réalisée pour les données IRMS. Cette sélection a réduit le nombre de variables de 39 à 20. Une nouvelle évaluation de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons basée sur les coefficients de corrélation de Pearson a été menée avec les 20 variables sélectionnées. Les performances obtenues sont nettement améliorées puisque l'aire sous la courbe ROC mesurée pour l'ensemble des échantillons est de 0.98.

Ainsi, après une sélection préalable des variables, les résultats obtenus montrent une très bonne différenciation entre les échantillons liés (intravariabilité) et les échantillons non liés (intervariabilité). L'efficacité de la différenciation entre les échantillons est très bonne, ceci aussi bien lorsque les séries de données a à d sont considérées séparément ou de manière groupée. Sur la base des performances obtenues, il est possible de montrer qu'en fixant un seuil de décision à, par exemple, 80 (coefficient de Pearson (r) * 100) :

- la probabilité de lier deux échantillons d'essence alors qu'ils sont effectivement liés est de 90,4% (taux de vrais positifs);
- la probabilité de lier deux échantillons d'essence alors qu'ils ne sont pas liés est de 5,1% (taux de faux positifs).

Ces résultats permettent de démontrer que les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-IRMS. Plus précisément ces résultats montrent qu'il est possible de différencier avec une bonne efficacité :

- les deux qualités d'essence distribuées par une même station-service, lorsque les échantillons sont prélevés le même jour ou à des dates différentes ;
- l'essence distribuée par deux stations-service différentes, lorsque les échantillons sont prélevés le même jour ou à des dates différentes.

En comparaison avec les résultats obtenus pour les données MS (voir le point 11.1.2), la différenciation sur la base des données IRMS est toutefois moins bonne. Néanmoins, les résultats fournis par les données IRMS contribuent également à soutenir l'hypothèse validée au point 6.2, à savoir qu'à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service un mélange d'essence présentant une grande variabilité est créé.

Vu qu'une sélection des variables des données IRMS a été nécessaire pour cette étude, cette sélection sera également utilisée pour les prochains éléments étudiés dans ce chapitre et pour l'évaluation des hypothèses 3.3 et 3.4 aux chapitres 12 et 13.

11.2.2 Détermination des variables les plus discriminantes

Afin de déterminer, parmi les 20 variables sélectionnées, lesquelles sont les plus discriminantes pour les 160 échantillons analysés (séries de prélèvements a-d), une analyse en composante principale (voir le point 9.2.4) a été réalisée pour l'ensemble des données avec le premier réplica de chaque échantillon.

Le nombre significatif de composantes principales a été déterminé en utilisant le graphique représentant la variance associée à chaque composante qui est illustré sur la figure 11.26. Les composantes présentant une variance supérieure à 1 sont conservées.

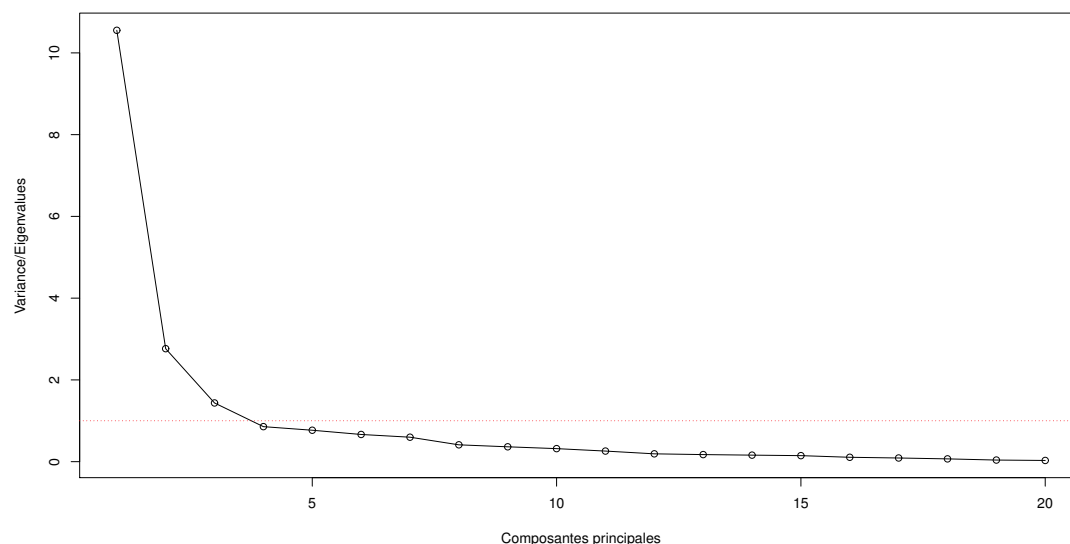


FIGURE 11.26 – Graphique représentant la variance associée à chaque composante pour les données IRMS.

La figure 11.26 montre que le nombre significatif de composantes principales est de trois. Ainsi, les loadings (facteurs poids associés à chaque variable) ont été examinés pour les trois premières composantes principales. Les variables possédant un loading proche de zéro ont une faible influence sur la composante principale considérée. Au contraire, les variables dont le loading a une valeur absolue élevée ont une influence importante sur la composante.

La figure 11.27 présente les loadings associés aux différentes variables pour les trois composantes principales significatives. Le contenu de ce tableau est illustré sur la figure 11.28 où les loadings sont tracés en fonction des différentes variables pour ces composantes principales.

Variable	Composante 1	Composante 2	Composante 3
2	-0.118	0.083	-0.450
8	-0.183	-0.067	0.505
11	-0.228	-0.302	-0.107
14	-0.231	-0.272	-0.061
15	-0.238	-0.308	-0.146
19	-0.186	0.023	0.362
20	-0.259	-0.253	-0.095
23	-0.227	-0.018	-0.155
28	-0.270	-0.055	-0.140
29	-0.279	-0.091	0.021
34	-0.229	-0.063	0.182
35	-0.287	0.062	-0.038
37	-0.202	0.326	-0.275
38	-0.181	0.418	-0.130
39	-0.265	-0.103	0.158
41	-0.124	0.438	0.053
42	-0.224	0.183	-0.089
44	-0.269	0.038	-0.066
49	-0.198	0.181	0.374
50	-0.177	0.305	0.125

FIGURE 11.27 – Loadings associés aux différentes variables pour les trois premières composantes principales ; les loadings possédant une valeur absolue élevée (supérieure à 0.2) sont surlignés en vert.

L'examen des figures 11.27 et 11.28 met en évidence les variables dont le loading a une valeur absolue élevée (supérieure à 0.2) pour chacune des composantes principales considérées. Ainsi, les variables qui contribuent principalement à différencier les échantillons d'essence entre eux, lors d'analyse par IRMS, sont les suivantes :

- 11, 14, 15, 20, 23, 28, 29, 34, 35, 37, 39, 42 et 44 pour la première composante principale ;
- 11, 14, 15, 20, 37, 38, 41 et 50 pour la deuxième composante principale ;
- 2, 8, 19, 37 et 49 pour la troisième composante principale.

Il est intéressant de relever que l'ensemble des 20 variables sélectionnées au point 11.2.1 contribue à la différenciation des échantillons.

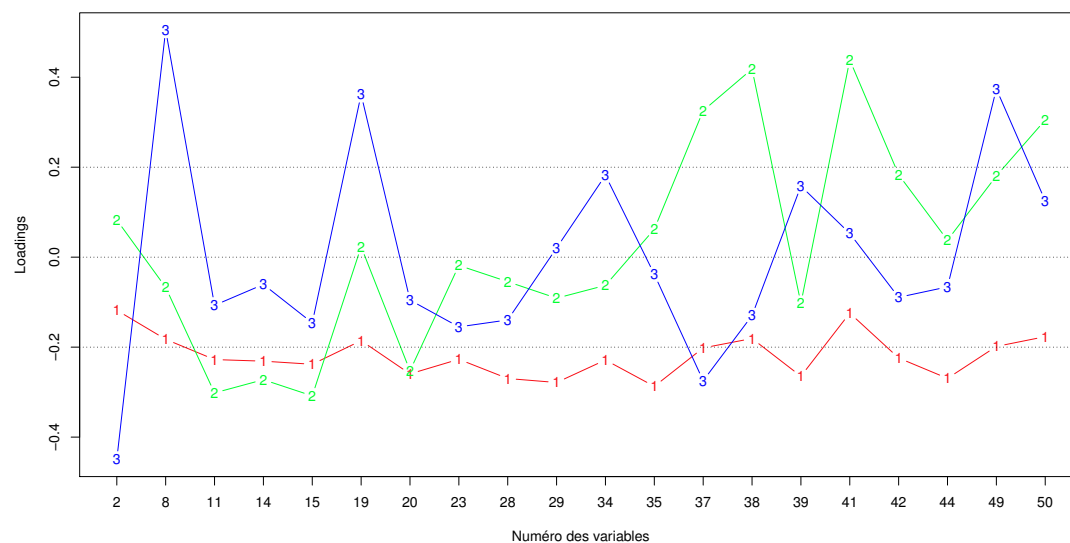


FIGURE 11.28 – Représentation graphique des loadings en fonction des différentes variables pour les trois premières composantes principales ; les chiffres indiqués sur les tracés correspondent aux composantes.

Synthèse et discussion

L'analyse en composante principale réalisée ci-dessus a montré que le nombre significatif de composantes principales est de trois. Par conséquent, l'examen des facteurs poids (loadings) associés à chaque variable a été mené pour les trois premières composantes principales. Cet examen a montré que l'ensemble des 20 variables sélectionnées précédemment contribue à différencier les échantillons d'essence non altérée.

Ce constat n'est pas forcément surprenant puisque les 20 variables sont issues d'une sélection préalable des variables dont le but était précisément de retenir les variables permettant de différencier au mieux les échantillons d'essence non altérée. De plus, l'évaluation d'une éventuelle corrélation entre les variables menée lors de cette sélection n'a pas révélé de corrélation "généralisée" entre les 20 variables retenues.

11.2.3 Examen de la corrélation entre les échantillons au sein des différentes séries de prélèvements

Afin d'identifier au sein de chacune des séries de prélèvements a-d (les corrélations entre les prélèvements effectués le même jour sont ainsi considérées) quels échantillons sont les plus corrélés, une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4) a été effectuée avec le premier réplica de chaque échantillon. Ainsi, un dendrogramme de groupe a été construit pour chacune des séries de prélèvements a-d ; ceux-ci sont illustrés sur les figures 11.29 à 11.32. Afin de sélectionner les échantillons les plus corrélés, un seuil (ligne rouge sur les dendrogrammes) a été fixé à une distance de 0,05. Ce seuil correspond à un seuil de décision fixé à 90 (coefficient de Pearson (r) * 100) qui permet ainsi de minimiser les faux positifs (voir le tableau 11.2).

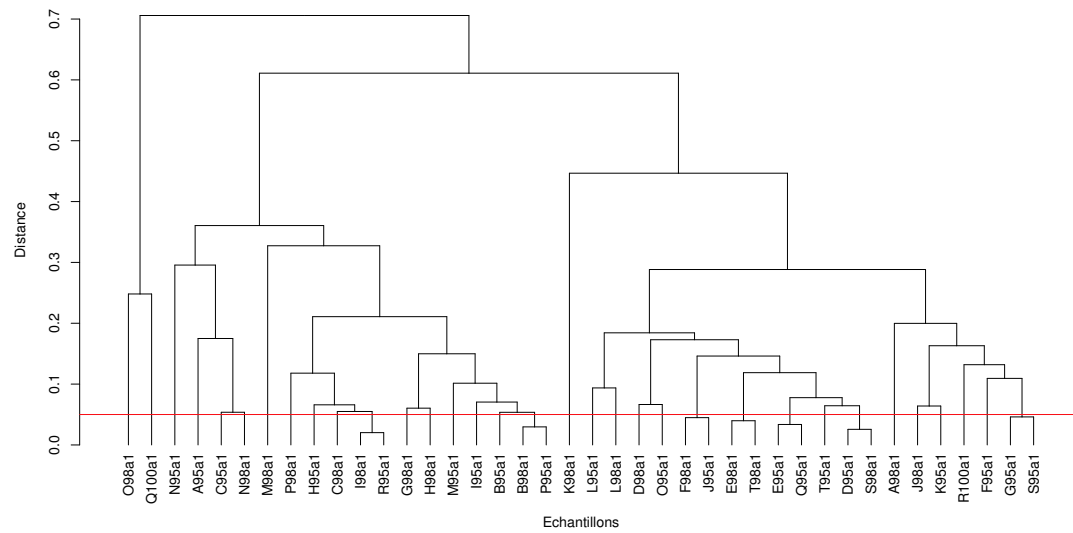


FIGURE 11.29 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série a analysés par IRMS.

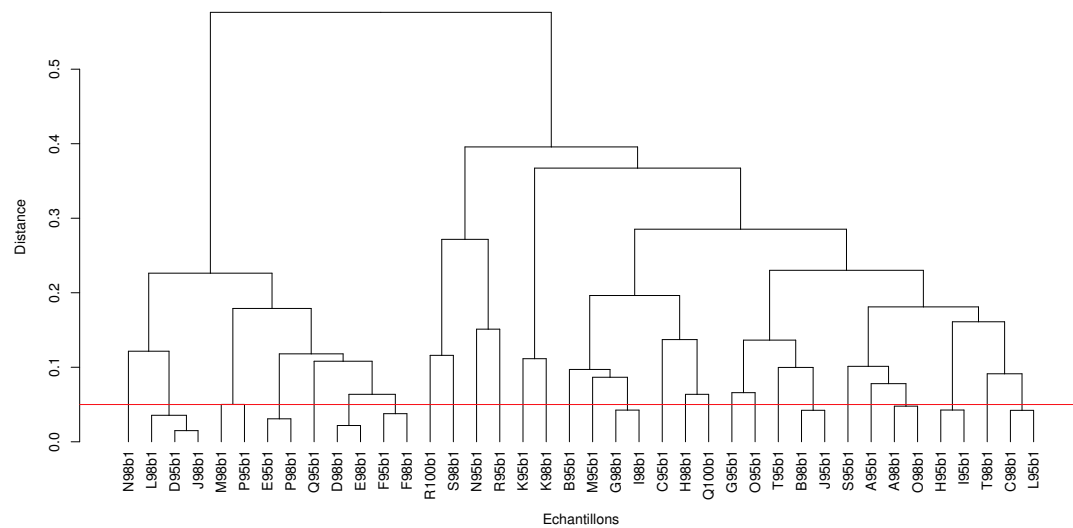


FIGURE 11.30 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série b analysés par IRMS.

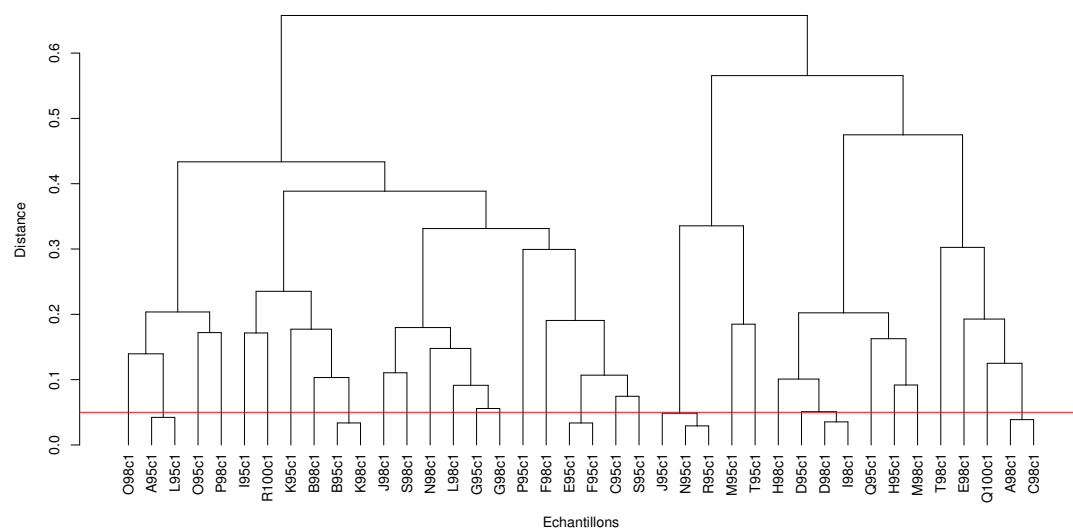


FIGURE 11.31 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série c analysés par IRMS.

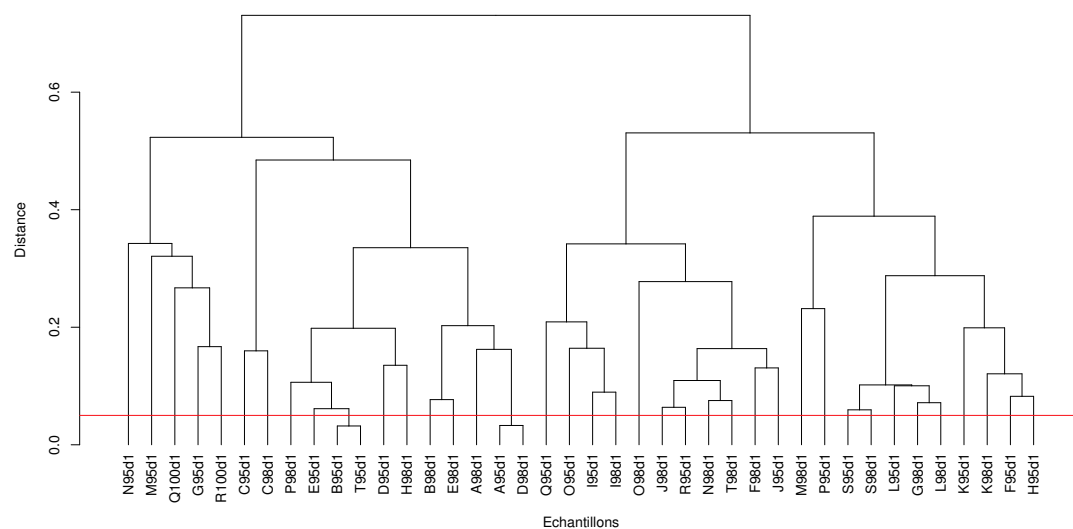


FIGURE 11.32 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons de la série d analysés par IRMS.

L'examen des figures 11.29 à 11.32 montre que les échantillons suivants sont ceux qui sont le plus corrélés entre eux :

- *I98a1* et *R95a1* ;
- *B98a1* et *P95a1* ;
- *F98a1* et *J95a1* ;
- *E98a1* et *T98a1* ;
- *E95a1* et *Q95a1* ;
- *D95a1* et *S98a1* ;
- *G95a1* et *S95a1* ;
- *L98b1*, *D95b1* et *J98b1* ;
- *E95b1* et *P98b1* ;
- *D98b1* et *E98b1* ;
- *F95b1* et *F98b1* ;
- *G98b1* et *I98b1* ;
- *B98b1* et *J95b1* ;
- *A98b1* et *O98b1* ;
- *H95b1* et *I95b1* ;
- *C98b1* et *L95b1* ;
- *A95c1* et *L95c1* ;
- *B95c1* et *K98c1* ;
- *E95c1* et *F95c1* ;
- *J95c1*, *N95c1* et *R95c1* ;
- *D98c1* et *I98c1* ;
- *A98c1* et *C98c1* ;
- *B95d1* et *T95d1* ;
- *A95d1* et *D98d1*.

Synthèse et discussion

L'analyse de groupement hiérarchique menée ci-dessus a montré qu'un certain nombre d'échantillons, prélevés le même jour, sont fortement corrélés. Comme pour les données MS, chacune des corrélations mise en évidence a été examinée en terme de marque et de situation géographique des stations dans lesquelles les échantillons corrélés ont été prélevés (voir le tableau 7.2 et la figure 7.1). Les constatations relatives aux échantillons fortement corrélés sont décrites ci-dessous. La localisation des stations dans lesquelles certains de ces échantillons ont été prélevés est représentée sur la figure 11.33.

De manière générale, il est intéressant de relever que les corrélations mises en évidence concernent à la fois des échantillons d'essence de la même qualité et des échantillons d'essence de qualité différente.

Les échantillons *L98b1* et *J98b1* proviennent de deux stations BP distantes d'environ 5 km (voir les stations indiquées en bleu sur la figure 11.33).

Les échantillons *D98b1* et *E98b1* ont été prélevés dans deux stations Agrola distantes d'environ 14 km (voir les stations indiquées en vert sur la figure 11.33).

Les échantillons *F95b1* et *F98b1* correspondent aux deux qualités d'essence prélevées, le même jour, dans la station Avia de Denges.

Les échantillons *G98b1* et *I98b1* proviennent de deux stations Avia situées respectivement au Mont-sur-Lausanne et à Echallens ; elles sont distantes d'environ 12 km. L'échantillon *I95b1*, provenant également de la station Avia d'Echallens, est corrélé à l'échantillon *H95b1* qui a été prélevé dans une station Avia située à Cugy. Ces trois stations Avia ont la particularité d'être situées sur l'axe routier reliant Le Mont-sur-

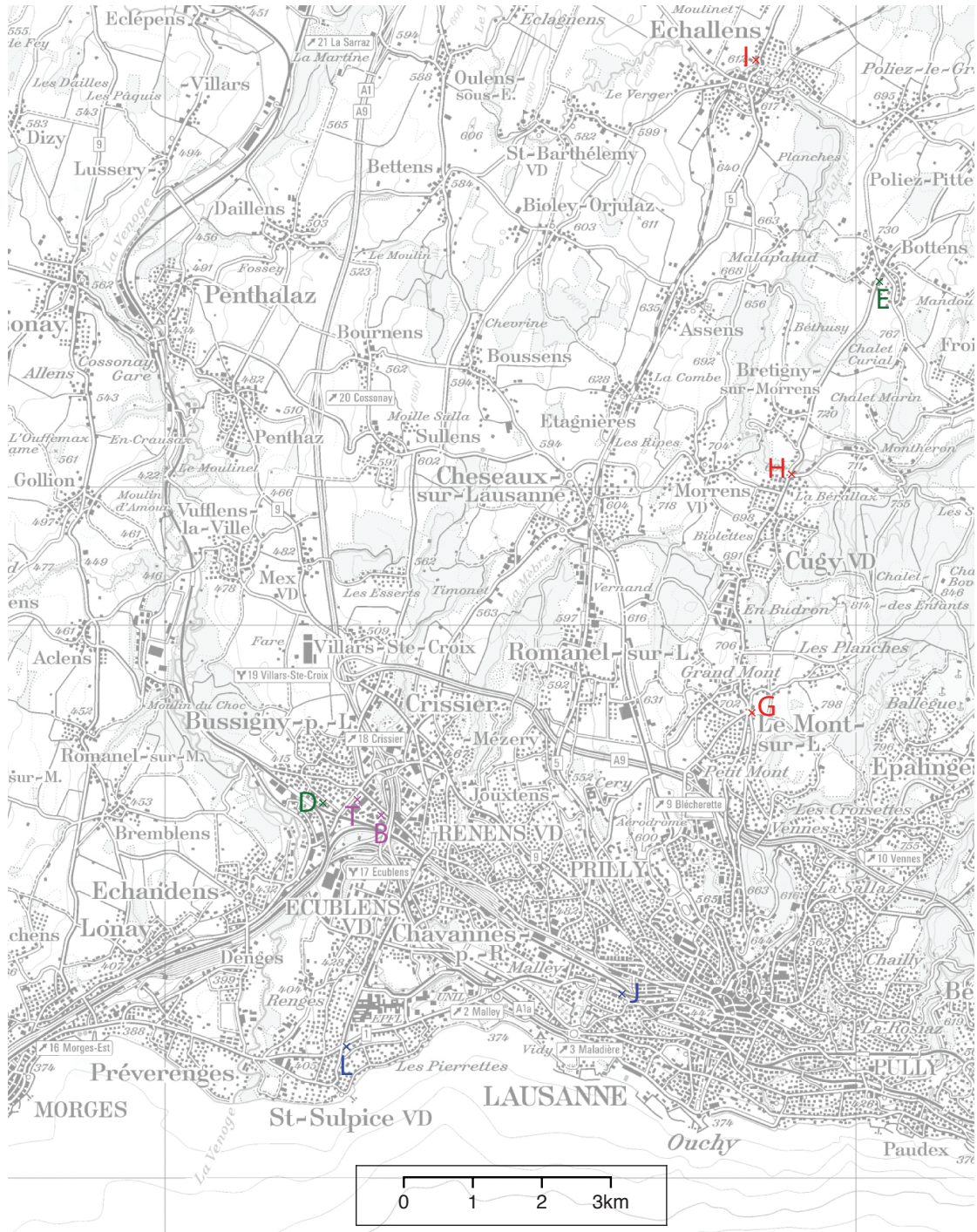


FIGURE 11.33 – Localisation des stations dans lesquelles certains des échantillons fortement corrélés ont été prélevés.

Lausanne à Echallens (voir les stations indiquées en rouge sur la figure 11.33).

Les échantillons *B95d1* et *T95d1* ont respectivement été prélevés dans des stations Agip et Tamoil distantes d'environ 500 m (voir les stations indiquées en violet sur la figure 11.33). Mise à part cette proximité géographique immédiate, aucun lien n'est connu entre ces deux marques.

Aucun lien évident de marque et/ou de proximité géographique immédiate n'a été identifié pour les autres relations mises en évidence.

Contrairement aux corrélations révélées par les données MS (voir le point 11.1.4), des relations évidentes de marque et/ou de proximité géographique immédiate n'ont été trouvées que pour une minorité des liens mis en évidence sur la base des données IRMS. Ainsi, il est plus compliqué de formuler et de discuter des hypothèses permettant d'expliquer les différentes corrélations. Par conséquent, aucune hypothèse supplémentaire ne peut être avancée par rapport à celles proposées au point 11.1.4. Par contre, les résultats obtenus ici ne vont pas à l'encontre des hypothèses discutées au point 11.1.4.

Il est également intéressant de relever que parmi les corrélations mises en évidence sur la base des données MS et IRMS, seule une corrélation est commune aux deux techniques ; il s'agit de la corrélation entre les échantillons *G98b1* et *I98b1*. Le fait que ces deux échantillons soient liés par les résultats MS et IRMS soutient fortement les deux hypothèses suivantes :

- la même essence a été livrée dans ces stations, soit lors d'une même tournée effectuée par un camion, soit à partir d'un même dépôt ;
- les cuves des stations étaient quasiment vides avant ces livraisons si bien que la création d'un nouveau mélange était limitée.

Malheureusement, aucune donnée sur l'historique des livraisons (dates de livraison, quantité livrée, etc.) n'a pu être obtenue auprès des différentes stations dans lesquelles des prélèvements ont été effectués lors de cette recherche. Par conséquent, il est impossible de confronter ces hypothèses à de telles données.

L'ensemble de ces éléments montre que les compositions moléculaire (MS) et isotopique (IRMS) des échantillons d'essence ne sont pas corrélées et qu'elles fournissent, par conséquent, des informations différentes. Ceci permet de confirmer que l'IRMS représente une technique complémentaire à la MS ; comme relevé au point 6.3.

11.3 Synthèse et discussion générales

Les résultats obtenus dans ce chapitre reposent sur un échantillonnage conséquent et représentatif du marché de la région lausannoise (voir le chapitre 7) et sur une méthodologie d'analyse valide (voir le chapitre 10). Par conséquent, ces résultats sont fiables.

Les résultats obtenus ont montré que la GC-MS et la GC-IRMS permettent de différencier des échantillons d'essence non altérée. Ceci pour des échantillons prélevés le même jour ou à des dates différentes, pour des échantillons de qualité différente provenant de la même station ou pour des échantillons provenant de différentes stations. Pour la GC-MS, les meilleures performances sont obtenues lorsque les données sont normalisées selon $a/a + b$. La majorité des rapports de variables (37 sur 50) contribuent de manière significative à la différenciation entre les échantillons.

Pour la GC-IRMS, il a été nécessaire d'effectuer une sélection parmi les 39 variables initiales afin d'améliorer les performances de la technique. Les 20 variables finalement retenues contribuent à la différenciation des échantillons.

La comparaison des performances de ces deux techniques a montré que celles de la GC-MS sont supérieures à celle de la GC-IRMS. Cette différence s'explique essentiellement par la robustesse de la méthode qui est meilleure et qui a déjà été discutée au point 10.3.

Ainsi, il est possible de valider l'hypothèse 3.2 à savoir que les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS. La capacité de la MS étant toutefois plus élevée que celle de l'IRMS.

Les résultats obtenus ici confirment ceux obtenus par différentes recherches menées sur des échantillons d'essence soit par GC-MS [Mann 1987*a*, Sandercock et Du Pasquier 2003, Sandercock et Du Pasquier 2004*a*, Sandercock et Du Pasquier 2004*b*, Gassner 2004], soit par GC-IRMS [Smallwood et al. 2002, O'Sullivan et Kalin 2008, Heo et al. 2012]. Cette recherche a notamment l'avantage de présenter les résultats obtenus simultanément par ces deux techniques pour les mêmes échantillons. Ainsi, il est aisé de comparer les performances des deux techniques. De plus, l'échantillonnage conséquent et représentatif du marché de la région lausannoise permet d'assurer la fiabilité des résultats et d'apporter des explications pour les échantillons qui sont fortement corrélés.

En effet, l'examen des corrélations entre les échantillons prélevés le même jour, sur la base des données MS, a permis de mettre en évidence une relation de marque et/ou de proximité géographique entre les stations d'où provenaient les échantillons fortement corrélés. Plusieurs hypothèses ont été énoncées afin de tenter d'expliquer ces relations. La confrontation des résultats obtenus avec les informations à disposition sur l'échantillonnage et le marché de distribution a permis de privilégier l'hypothèse selon laquelle l'essence livrée dans les stations concernées doit provenir d'un même dépôt, dans lequel la composition de l'essence est identique ou très similaire. Il n'est pas possible d'exclure également que, dans certains cas plus rares, la même essence soit livrée dans deux stations différentes lors de la tournée commune effectuée par un camion. Ainsi, si deux stations ont un historique de livraison (provenance de l'essence (dépôt), dates de livraison et quantités livrées) très similaire, il est alors possible d'observer une composition très proche pour des échantillons provenant de ces stations. Par conséquent, ces résultats montrent que la composition moléculaire (MS) des échantillons d'essence reflète certaines caractéristiques du marché de distribution.

L'examen des corrélations mises en évidence par les données IRMS a montré qu'il est plus difficile d'identifier d'éventuelles relations de marque et/ou de proximité géographique entre les stations dans lesquelles les échantillons ont été prélevés. Par conséquent, il est difficile de relier des informations du marché de distribution aux corrélations révélées sur la base de la composition isotopique (IRMS) des échantillons.

Ceci démontre que les informations fournies par ces deux techniques ne sont pas corrélées et que, par conséquent, l'IRMS représente une technique complémentaire à la MS.

Finalement, l'ensemble des éléments discutés dans ce chapitre corrobore totalement l'hypothèse de grande variabilité validée au point 6.2 et contribue, par conséquent, à démontrer la condition d'unicité énoncée par Kwan [Kwan 1977]. A ce stade, il est possible de montrer que l'essence distribuée par diverses stations sur un même jour ou à

des dates différentes présente une composition quasi unique. Ce caractère unique pourra être affiné après l'évaluation de l'hypothèse 3.3 (voir le chapitre 12).

11.4 Perspectives futures

Les résultats obtenus dans ce chapitre démontrent notamment que la composition moléculaire (MS) des échantillons d'essence reflète certaines caractéristiques du marché de distribution. Cette constatation se base notamment sur des informations liées au marché de distribution qui sont relativement lacunaires. Par conséquent, il pourrait être intéressant de se concentrer sur une sélection réduite de stations pour lesquelles des informations concernant l'historique de livraison pourraient être obtenues. La combinaison de ces informations avec de nouveaux résultats d'analyse pour ces stations permettrait ainsi de réévaluer les hypothèses présentées dans ce travail. Dans ce travail, comme dans toutes les recherches en lien avec ce sujet, la stratégie d'échantillonnage adoptée consistait à prélever de l'essence dans une sélection de stations-service. Une autre stratégie pourrait être testée en se focalisant sur les camions livrant les stations. Par exemple, il serait ainsi possible de prélever de l'essence dans plusieurs stations livrées par le même camion lors d'une livraison commune ou dans plusieurs stations livrées le même jour à partir du même dépôt. Cette approche permettrait sans doute d'obtenir des informations complémentaires.

Un grand nombre d'échantillons ont été analysés pour évaluer l'hypothèse traitée dans ce chapitre. Par conséquent, un grand nombre de données (MS et IRMS) sont à disposition. Différents traitements de ces données pourraient être effectués afin d'évaluer diverses questions, telles que notamment :

- tester d'autres méthodes de prétraitement des données MS afin de voir leur répercussion sur les résultats ;
- tester d'autres méthodes chimométriques pour le traitement des données MS et IRMS afin d'évaluer leur influence sur les résultats ;
- tester des méthodes chimométriques supervisées pour le traitement des données MS et IRMS afin d'estimer s'il est possible de différencier les échantillons d'essence prélevés en fonction :
 - de leur qualité (d'indice d'octane 95 et 98 ou 100) ;
 - de leur marque ;
 - de la saison à laquelle ils ont été collectés.

Concernant les différenciations discutées ci-dessus, hormis la corrélation générale mise en évidence entre certains échantillons provenant de stations Shell, Esso, Migrol et Coop (voir le point 11.1.4), aucun élément évident qui laisse penser que de telles distinctions sont possibles n'a été révélé lors de cette recherche. Toutefois, le recours à des méthodes chimométriques supervisées pourrait permettre de mettre en évidence de telles distinctions comme cela a déjà été montré pour la qualité de l'essence [Doble et al. 2003, Sandercock et Du Pasquier 2004b] et pour la saison à laquelle les prélèvements ont été effectués [Doble et al. 2003].

Il était initialement prévu dans cette recherche de mesurer à la fois la composition isotopique en carbone ($\delta^{13}C$) et celle en hydrogène (δ^2H). Pour des questions de temps, seules les valeurs $\delta^{13}C$ ont pu être mesurées. Il pourrait être intéressant de réaliser une étude visant à mesurer les valeurs δ^2H des composés de l'essence afin de comparer le potentiel des résultats à ceux obtenus dans cette recherche. Suivant ces résultats,

la possibilité de combiner les mesures des valeurs $\delta^{13}C$ et δ^2H pourrait être évaluée. L'étude de O'Sullivan et Kalin a notamment montré que la composition isotopique en hydrogène présente une plus grande variation que celle en carbone [O'Sullivan et Kalin 2008]. Toutefois, il est à relever que la mesure des valeurs δ^2H est moins précise que celle des valeurs $\delta^{13}C$, ce qui pourrait atténuer quelque peu le potentiel de l'analyse isotopique de l'hydrogène.

Chapitre 12

Evaluation de l'hypothèse 3.3 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS

L'évaluation de cette hypothèse cherche à vérifier que l'analyse par GC-MS et par GC-IRMS permet de différencier des échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages de la cuve d'une station-service. Elle vise ainsi à montrer l'extrême variabilité qui découle des mélanges survenant dans les cuves des stations. Son évaluation est réalisée au travers d'une étude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons d'essence dont l'échantillonnage a été présenté au point 7.3.

Cette évaluation a été effectuée aussi bien avec les données MS qu'avec les données IRMS.

12.1 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-MS

Vu les résultats obtenus au point 10.1, il n'est pas nécessaire d'effectuer, au préalable, une sélection des variables. Ainsi, l'ensemble des données MS (aire des 51 composés d'intérêt, voir le tableau 9.6) à disposition pour les 17 échantillons d'essence prélevés pour cette partie de la recherche (voir le point 7.3) ont été normalisées selon $a/a + b$, la normalisation qui a fourni les meilleurs résultats au point 11.1.2.

La possibilité de différencier les échantillons d'essence prélevés après des remplissages successifs des cuves, pour une même station et une qualité d'essence donnée, a été évaluée en recourant à une mesure de similarité, à savoir les coefficients de corrélation de Pearson (voir le point 9.2.4). Les valeurs de ces coefficients ont été calculées pour l'intra et pour l'intervariabilité des échantillons. L'intravariabilité a été évaluée en comparant deux à deux les trois répliques de chaque échantillon. L'intervariabilité a été évaluée en comparant deux à deux les différents répliques de chacun des prélèvements successifs (par exemple $A95t1$ avec $A95t2$ et $A95t2$ avec $A95t3$). Ces valeurs ont été calculées séparément pour

chacune des séries de données (chaque qualité pour chaque station), voir le point 7.3.

Vu la faible quantité de valeurs à disposition pour l'intra et l'intervariabilité, les courbes ROC ne sont pas le meilleur moyen de mettre en évidence une éventuelle distinction des échantillons. Ainsi, il a été choisi d'établir des diagrammes en boîte représentant la dispersion des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson de l'intra et de l'intervariabilité pour chaque qualité d'essence prélevée dans chacune des trois stations étudiées. Ces dispersions des valeurs sont illustrées sur les figures 12.1 et 12.2, en parallèle aux dispersions de l'intra et de l'intervariabilité pour l'ensemble des séries de prélèvements a-d (voir le point 7.2).

Hormis pour les deux prélèvements successifs réalisés dans la station *A* pour la qualité d'essence SP98 (*A98t*), l'ensemble des paires de prélèvements successifs effectués dans le cadre de cette étude sont différenciables sur la base des données MS. Bien que différenciables, les valeurs d'intra et d'intervariabilité sont toutefois assez proches à l'exception des prélèvements effectués dans la station *N*. Aucune différence majeure n'est observable entre les deux qualités d'essence (SP95 et 98).

Sur la base de ces résultats, il est possible de faire l'hypothèse que la possibilité de différencier deux prélèvements successifs réalisés dans une même station (avant et après un remplissage de sa cuve) est directement corrélée à la quantité d'essence livrée lors du remplissage. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les résultats obtenus pour les prélèvements successifs *A98t* et *N95t* si :

- une très faible quantité d'essence a été mise dans la cuve de la station *A* lors du remplissage survenu entre les deux prélèvements successifs réalisés dans cette station. Ainsi, la faible quantité d'essence livrée n'a que faiblement modifié la composition de l'essence encore présente dans la cuve.
- la cuve de la station *N* était quasiment vide lors des remplissages intervenus dans cette station et des grandes quantités d'essence ont été livrées. Ainsi, à chaque remplissage, la grande quantité d'essence livrée a fortement modifié la composition de l'essence encore présente dans la cuve.

Comme mentionné précédemment, l'information de la quantité d'essence livrée lors des différents remplissages n'a pas pu être obtenue auprès des différentes stations dans lesquelles des prélèvements ont été effectués. Par conséquent, il est impossible de confronter l'hypothèse formulée ci-dessus à de telles informations.

L'évolution de la discrimination entre plusieurs prélèvements successifs a également été évaluée. Cette évolution a été observée pour les stations et les qualités d'essence pour lesquelles plus de deux prélèvements successifs ont pu être effectués. Il s'agit donc des qualités SP95 des stations *A*, *N* et *R*. Pour ce faire, la moyenne des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson a été calculée entre les répliques du premier prélèvement et ceux respectivement du deuxième, du troisième et du quatrième prélèvement (stations *N* et *R* uniquement). Les moyennes obtenues ont été mises en parallèle à la moyenne des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson obtenus pour les trois répliques du premier prélèvement (intravariabilité). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12.1.

Pour les trois stations, les résultats obtenus montrent que la discrimination entre deux prélèvements augmente avec le temps écoulé entre les prélèvements et donc avec le nombre de remplissages des cuves entre les prélèvements. Cette évolution est plus marquée pour les prélèvements réalisés dans la station *N*.

L'hypothèse formulée plus haut permettrait également d'expliquer les résultats obtenus ici.

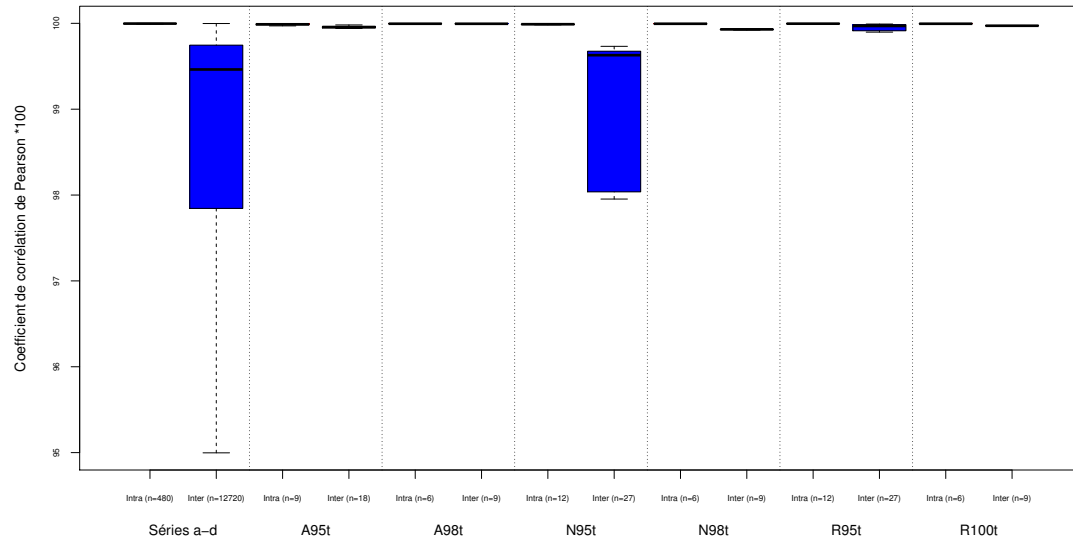


FIGURE 12.1 – Diagramme en boîte représentant la dispersion des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson de l'intra et de l'intervariabilité pour les données MS des prélèvements réalisés après des remplissages successifs.

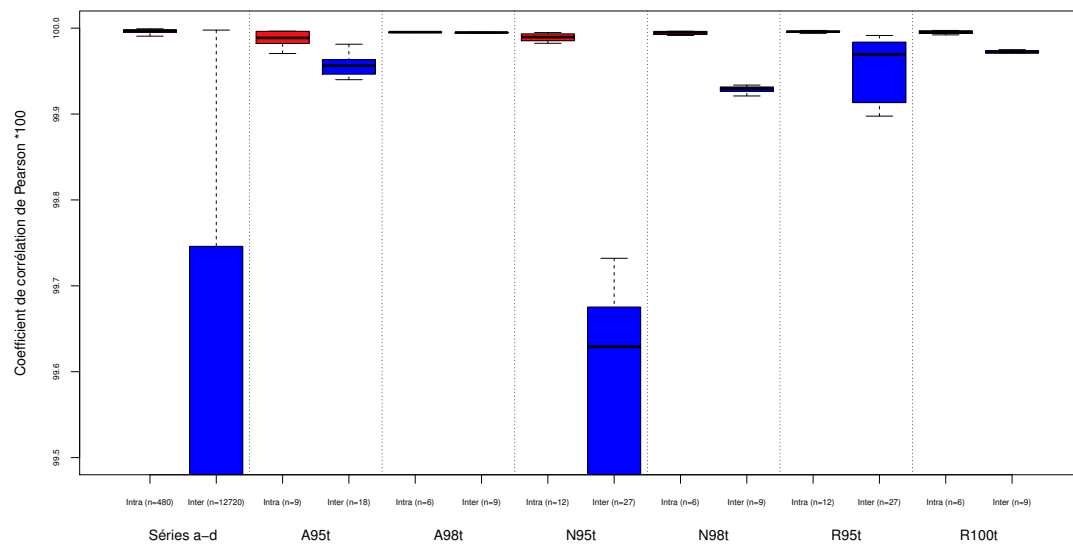


FIGURE 12.2 – Diagramme en boîte représentant la dispersion des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson de l'intra et de l'intervariabilité pour les données MS des prélèvements réalisés après des remplissages successifs ; agrandissement de la partie supérieure du diagramme.

	Station A	Station N	Station R
Intravariabilité à t_1	99,99	99,99	100
Intervariabilité entre t_1 et t_2	99,96	98,01	99,97
Intervariabilité entre t_1 et t_3	99,90	96,39	99,94
Intervariabilité entre t_1 et t_4	/	95,72	99,79

TABLE 12.1 – Moyenne des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson (r) * 100, pour les données MS.

12.1.1 Synthèse et discussion

L'étude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages de la cuve d'une station-service, a montré, qu'à l'exception de deux prélèvements successifs, il est possible de différencier toutes les paires de prélèvements successifs récoltés lors de cette recherche.

Cette discrimination est d'autant plus importante que le temps augmente entre les prélèvements effectués dans une même station. Cela s'explique par les remplissages successifs des cuves de la station intervenus entre les prélèvements.

Ces résultats démontrent que les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages de la cuve d'une station-service, sont différenciables par GC-MS.

Par conséquent et comme pour les résultats obtenus au point 11.1.2, les résultats obtenus ci-dessus soutiennent fortement l'hypothèse validée au point 6.2, à savoir qu'à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service un mélange d'essence présentant une grande variabilité est créé.

Les résultats obtenus au point 12.1 soutiennent l'hypothèse selon laquelle la possibilité de différencier deux prélèvements successifs réalisés dans une même station (avant et après un remplissage de sa cuve) est directement corrélée à la quantité d'essence livrée lors du remplissage. Toutefois, en raison d'un manque d'informations relatives à l'historique des livraisons dans les stations, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

12.2 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-IRMS

Pour les données IRMS, la possibilité de différencier les échantillons d'essence prélevés après des remplissages successifs des cuves a été évaluée de la même manière que pour les données MS. Les données IRMS (valeurs $\delta^{13}C$) des 20 variables sélectionnées au point 11.2.1 pour les 17 échantillons d'essence prélevés pour cette partie de la recherche (voir le point 7.3) ont été prises en considération. Puis, les valeurs des coefficients de corrélation de Pearson ont été calculées pour l'intra et pour l'intervariabilité des échantillons de la même manière qu'au point 12.1.

Le diagramme en boîte représentant la dispersion des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson de l'intra et de l'intervariabilité pour chaque qualité d'essence prélevée dans chacune des trois stations étudiées est illustré sur la figure 12.3, en parallèle aux dispersions de l'intra et de l'intervariabilité pour l'ensemble des séries de prélèvements a-d (voir le point 7.2).

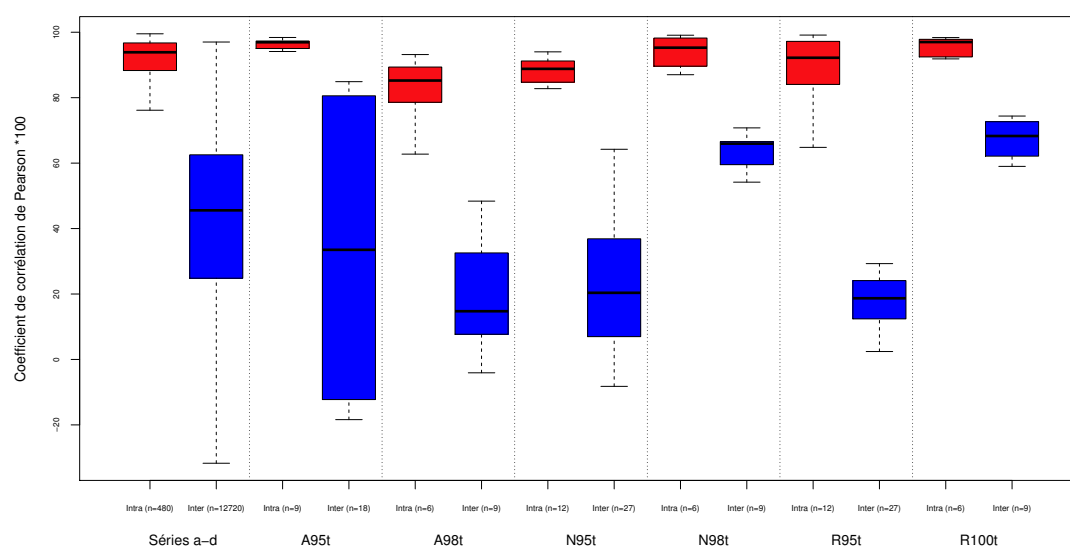


FIGURE 12.3 – Diagramme en boîte représentant la dispersion des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson de l'intra et de l'intervariabilité pour les données IRMS des prélèvements réalisés après des remplissages successifs.

La figure 12.3 montre qu'il est possible, sur la base des résultats d'analyse par IRMS, de différencier l'ensemble des paires de prélèvements successifs effectués dans le cadre de cette recherche. Aucune différence majeure n'est observable entre les deux qualités d'essence (SP95 et 98).

L'évolution de la discrimination entre plusieurs prélèvements successifs a été évaluée sur le même principe que pour les données MS (voir le point 12.1). La moyenne des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson a été calculée entre les répliques du premier prélèvement et ceux respectivement du deuxième, du troisième et du quatrième prélèvement (stations *N* et *R* uniquement) pour les échantillons d'essence SP95 prélevés dans les stations *A*, *N* et *R*. Les moyennes obtenues ont été mises en parallèle à la moyenne des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson obtenus pour les trois

réplicas du premier prélèvement (intravariabilité). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 12.2.

	Station A	Station N	Station R
Intravariabilité à t_1	97,12	92,72	98,34
Intervariabilité entre t_1 et t_2	79,70	7,07	13,18
Intervariabilité entre t_1 et t_3	-36,37	2,71	79,73
Intervariabilité entre t_1 et t_4	/	19,31	-2,40

TABLE 12.2 – Moyenne des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson (r) * 100, pour les données IRMS.

Pour les trois stations, les résultats obtenus montrent que la discrimination est déjà fortement marquée entre les deux premiers prélèvements. Contrairement à ce qui a été observé avec les données MS (voir le point 12.1), cette discrimination n'augmente pas forcément avec le temps écoulé entre les prélèvements et donc avec le nombre de remplissages des cuves entre les prélèvements. Par exemple pour la station N , le prélèvement effectué à t_3 est moins fortement différencié du prélèvement réalisé à t_1 que ne l'est celui prélevé à t_2 .

12.2.1 Synthèse et discussion

L'étude conjointe de l'intra et de l'intervariabilité des échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages de la cuve d'une station-service, a montré qu'il est possible de différencier toutes les paires de prélèvements successifs récoltés lors de cette recherche. Cette discrimination est déjà fortement marquée entre les deux premiers prélèvements effectués dans chacune des stations et elle n'augmente pas forcément avec le temps écoulé entre les prélèvements réalisés au sein d'une même station.

Ces résultats démontrent que les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages de la cuve d'une station-service, sont différenciables par GC-IRMS.

En comparaison aux résultats obtenus avec les données MS (voir le point 12.1), la différenciation entre les différentes paires de prélèvements successifs obtenue sur la base des données IRMS est plus marquée qu'avec les données MS. De plus, les deux prélèvements successifs $A98t$ qui n'avaient pas pu être différenciés sur la base des données MS, ont pu être différenciés avec les données IRMS. L'évolution de la discrimination entre plusieurs prélèvements successifs est également différente entre les deux techniques. L'évolution est régulière avec les données MS alors qu'elle ne l'est pas pour les données IRMS.

Ainsi, les résultats fournis par les données IRMS contribuent également à soutenir fortement l'hypothèse validée au point 6.2, selon laquelle, à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service un mélange d'essence présentant une grande variabilité est créé.

12.3 Synthèse et discussion générales

Les résultats obtenus ont montré que la GC-MS et la GC-IRMS permettent de différencier des échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages de la cuve d'une station-service.

La comparaison des performances de ces deux techniques a montré que celles de la GC-IRMS sont légèrement supérieures à celles de la GC-MS. La GC-IRMS permet une distinction plus marquée entre les échantillons et elle a également permis de distinguer deux prélèvements qui n'avaient pas pu être différenciés par la GC-MS. Dès lors, il apparaît que les composition moléculaire (MS) et isotopique (IRMS) des échantillons d'essence ne sont pas influencées de la même manière par des remplissages successifs de la cuve d'une station. En effet, les résultats obtenus ici montrent que la composition isotopique est plus fortement modifiée que la composition moléculaire lorsque la cuve d'une station est remplie. Comme énoncé au point 11.2.3, cet élément démontre à nouveau que les informations fournies par ces deux techniques ne sont pas corrélées et que, par conséquent, l'IRMS représente une technique complémentaire à la MS.

Il a pu être fait l'hypothèse que l'importance de la modification de la composition moléculaire de l'essence lorsque la cuve d'une station est remplie est directement corrélée à la quantité d'essence livrée lors du remplissage. Plus la quantité livrée est importante, plus la modification de la composition moléculaire est marquée. A l'inverse, plus la quantité livrée est faible, plus la modification de cette composition est faible. Toutefois, il est à relever que cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée. En revanche, les données IRMS n'indiquent pas une éventuelle corrélation entre l'importance de la modification de la composition isotopique de l'essence et la quantité d'essence livrée lors d'un remplissage.

Ainsi, il est possible de valider l'hypothèse 3.3 à savoir que les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS. La capacité de l'IRMS étant toutefois légèrement plus élevée que celle de la MS.

Ces résultats confirment ceux obtenus par différentes recherches menées sur des échantillons d'essence analysés par GC-MS [Mann 1987*a*, Sandercock et Du Pasquier 2004*a*, Gassner 2004]. Par contre, à notre connaissance, l'analyse par GC-IRMS de prélèvements réalisés après des remplissages successifs des cuves d'une station n'a jamais été publiée.

Finalement, l'ensemble des éléments discutés dans ce chapitre corrobore totalement l'hypothèse de grande variabilité validée au point 6.2. Ainsi, les résultats obtenus dans cette recherche ne permettent pas de réfuter la condition d'unicité énoncée par Kwan [Kwan 1977]. Ces résultats, combinés à ceux discutés au point 11.3, démontrent qu'à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service la composition de l'essence distribuée par cette station est quasi unique. Ainsi, ces éléments pourvoient les fondements de l'inférence de source d'essence non altérée.

12.4 Perspectives futures

Dans ce chapitre, il est démontré que la composition chimique de l'essence distribuée dans une station-service est modifiée à chaque remplissage des cuves de la station. Ces résultats reposent sur un échantillonnage pour lequel un échantillon d'essence a été prélevé dans trois stations après plusieurs livraisons d'essence. Le délai entre la livraison et le moment où l'échantillon a été prélevé varie entre 0 (prélevé le même jour que la livraison) et 7 jours, voir le tableau 7.3. Il pourrait être intéressant de refaire une campagne de prélèvements en augmentant le nombre de prélèvements entre deux livraisons. Par exemple, un prélèvement pourrait être effectué au minimum une fois par jour sur une période de temps couvrant plusieurs livraisons successives. Ceci permettrait d'évaluer notamment combien de temps après la livraison et de quelle manière la composition de l'essence est modifiée, et à quel point la composition de l'essence distribuée est stable entre deux livraisons.

Idéalement, il serait également intéressant de pouvoir recueillir un échantillon directement à partir du camion qui livre l'essence. Ainsi, il serait possible de déterminer de quelle manière la composition de l'essence livrée est modifiée par la composition de l'essence restant dans la cuve au moment de la livraison. Le prélèvement d'un échantillon directement au camion avait initialement été envisagé dans cette étude, mais cela n'a pas pu être réalisé en raison des difficultés d'être informé à temps de la présence du camion dans une station.

L'évaluation de l'ensemble de ces éléments permettrait de connaître de manière plus précise l'évolution dans le temps de la composition de l'essence distribuée par une station-service. Cette évaluation apporterait des connaissances supplémentaires sur l'influence exacte des remplissages successifs des cuves d'une station sur la composition de l'essence ; cela permettrait d'affiner les hypothèses, en lien avec cette problématique, qui ont été formulées dans cette recherche.

Comme discuté au chapitre 11, il pourrait ici aussi être intéressant d'effectuer des mesures des valeurs δ^2H des composés de l'essence afin d'évaluer l'éventuel apport supplémentaire de ces mesures par rapport à celles des valeurs $\delta^{13}C$.

Chapitre 13

Evaluation de l'hypothèse 3.4 : L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS

L'évaluation de cette hypothèse cherche à déterminer les effets de l'évaporation sur la composition (moléculaire et isotopique) d'échantillons d'essence et l'influence sur la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS. Ainsi, cette évaluation vise à vérifier la condition de constance énoncée par Kwan (voir le point 6.4.2). Elle est principalement réalisée au travers d'analyses de groupement hiérarchique des échantillons d'essence dont l'échantillonnage a été présenté au point 7.4.

Cette évaluation a été effectuée aussi bien avec les données MS qu'avec les données IRMS.

13.1 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-MS

L'ensemble des données MS (aire des 51 composés d'intérêt, voir le tableau 9.6) à disposition pour les dix prélèvements d'essence chacun évaporé à différents taux (voir le point 7.4) ont été normalisées selon $a/a + b$, la normalisation qui a fourni les meilleurs résultats au point 11.1.2.

13.1.1 Evaluation avec les 50 rapports de variables initiaux

Dans un premier temps, cette étude a été réalisée en conservant les 50 rapports de variables initiaux (rapports $a/a + b$ des 51 composés), bien qu'il soit attendu que l'évaporation des échantillons ait une influence sur certains de ces rapports.

Afin d'évaluer la possibilité de différencier les échantillons d'essence malgré l'évaporation, une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4) a été effectuée

avec le premier réplica de chaque échantillon. Le dendrogramme de groupe obtenu est illustré sur les figures 13.1 et 13.2. Afin d'évaluer les résultats, un seuil (ligne rouge sur les dendrogrammes) a été fixé à une distance de 0,00015. Ce seuil correspond à un seuil de décision fixé à 99,97 (coefficient de Pearson (r) * 100) qui permet une excellente distinction entre des échantillons liés et des échantillons non liés (voir le tableau 11.1).

L'examen des figures 13.1 et 13.2 permet de montrer que :

- pour chacun des 10 prélèvements, les échantillons évaporés à 0, 25 et 50% sont groupés ensemble. Hormis pour les prélèvements *E95* et *C95*, tous les prélèvements sont classés dans des groupes différents ;
- les échantillons évaporés à 75 et 90% ne sont pas groupés avec les échantillons correspondant évaporés aux autres taux (0, 25 et 50%). Certains des échantillons évaporés à 75% sont toutefois classifiés à une distance proche du groupe formé par les échantillons correspondants évaporés à 0, 25 et 50% ; c'est notamment le cas pour les prélèvements *D95d*, *E98d* et *E95d*. Par contre, tous les échantillons évaporés à 90% sont placés à une distance importante des échantillons correspondants ; ils sont tous situés sur la droite du dendrogramme, sur une branche totalement distincte de tous les autres échantillons.

Synthèse et discussion

L'analyse de groupement hiérarchique réalisée, sur la base des 50 rapports de variables initiaux, a montré une excellente classification des échantillons jusqu'à un taux d'évaporation de 50%. Dès que le taux d'évaporation est plus élevé, les échantillons ne sont plus correctement classifiés ; cette mauvaise classification est peu marquée pour le taux d'évaporation de 75%, par contre elle est très prononcée pour le taux d'évaporation de 90%. Chacun des échantillons évaporés à 90% est plus proche des tous les autres échantillons évaporés à 90% que des autres taux d'évaporation (0, 25, 50 et 75%) de l'essence à partir de laquelle il a été évaporé. L'évaporation élevée induit donc une discrimination plus importante que l'intervariabilité liée aux différentes essences.

Les résultats obtenus ici montrent qu'il est nécessaire d'effectuer une sélection des rapports de variable afin de tenter d'améliorer la classification des différents échantillons, principalement pour les taux d'évaporation de 75 et 90%.

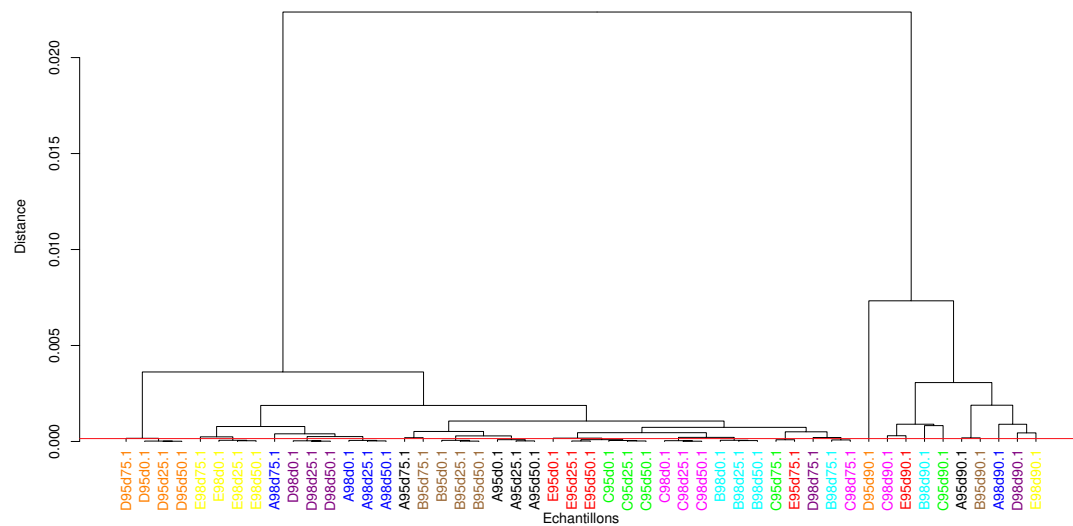


FIGURE 13.1 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés analysés par MS, construit sur la base de l'ensemble des 50 rapports de variables ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

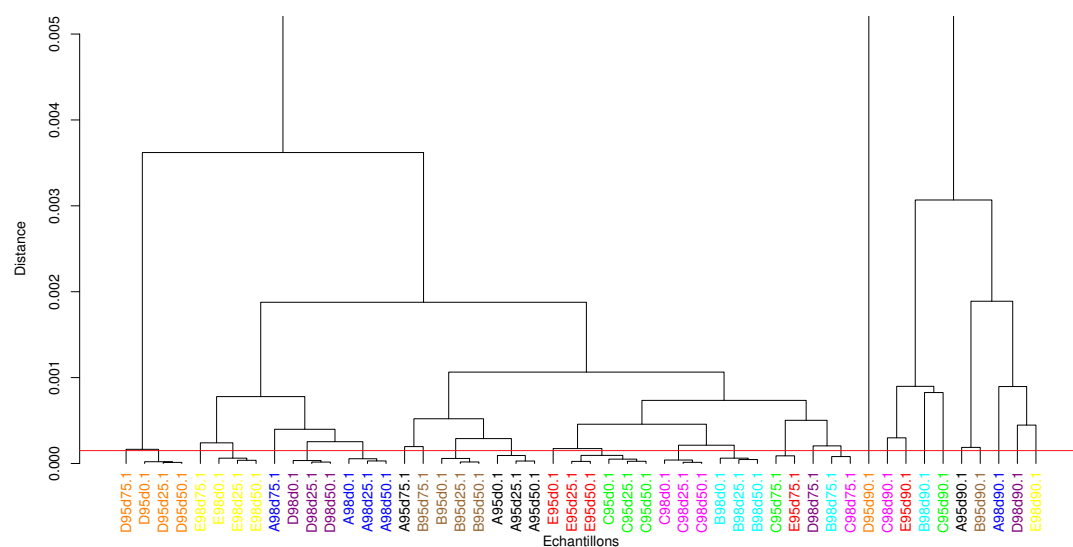


FIGURE 13.2 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés analysés par MS, construit sur la base de l'ensemble des 50 rapports de variables (avec l'axe y réduit) ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

13.1.2 Etude de l'influence de l'évaporation sur chacun des 50 rapports de variables initiaux

Pour opérer cette sélection des rapports de variables, il est nécessaire d'évaluer l'influence de l'évaporation sur chacun des 50 rapports de variables. Cette influence a été observée au travers de diagrammes en boîte représentant la dispersion des valeurs des RSD pour chaque rapport de variables. Cinq diagrammes en boîte ont été réalisés en prenant en compte pour chacun des 10 échantillons les résultats d'analyse pour les taux d'évaporation respectivement de 0%, de 0 et 25%, de 0 à 50%, de 0 à 75% et de 0 à 90% ; ces diagrammes sont illustrés sur les figures 13.3 à 13.7.

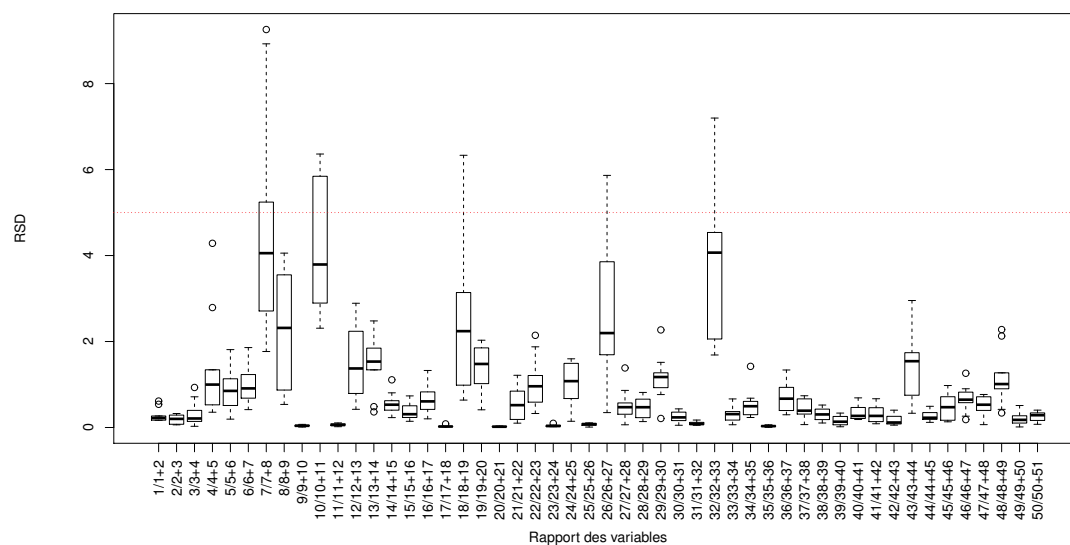


FIGURE 13.3 – Diagramme en boîte représentant, pour les données MS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 3 mesures) des rapports de variables pour les échantillons évaporés à 0% (non évaporés) ; $n=500$.

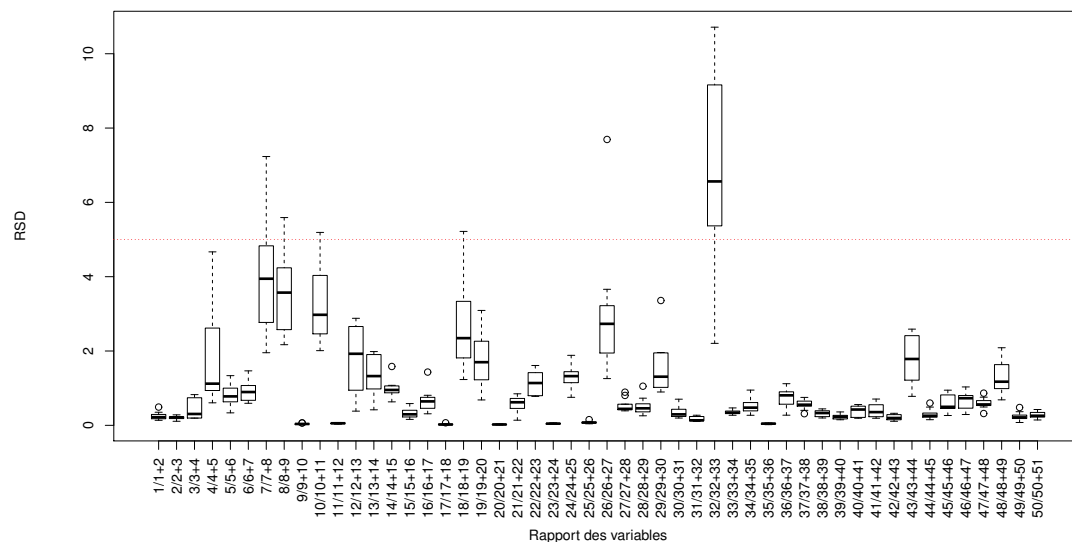


FIGURE 13.4 – Diagramme en boîte représentant, pour les données MS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 6 mesures) des rapports de variables pour les échantillons évaporés à 0 et 25% ; n=500.

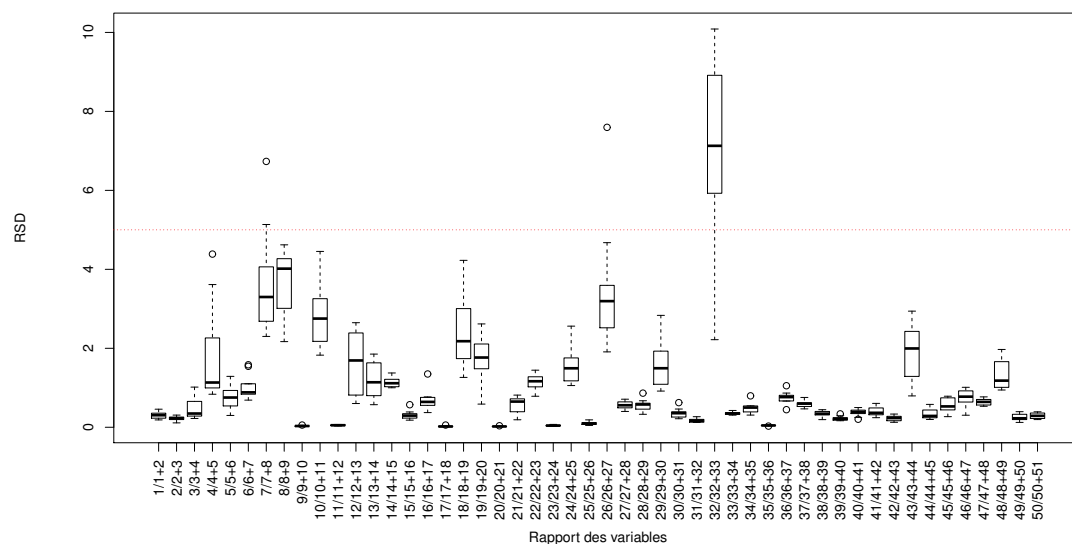


FIGURE 13.5 – Diagramme en boîte représentant, pour les données MS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 9 mesures) des rapports de variables pour les échantillons évaporés de 0 à 50% ; n=500.

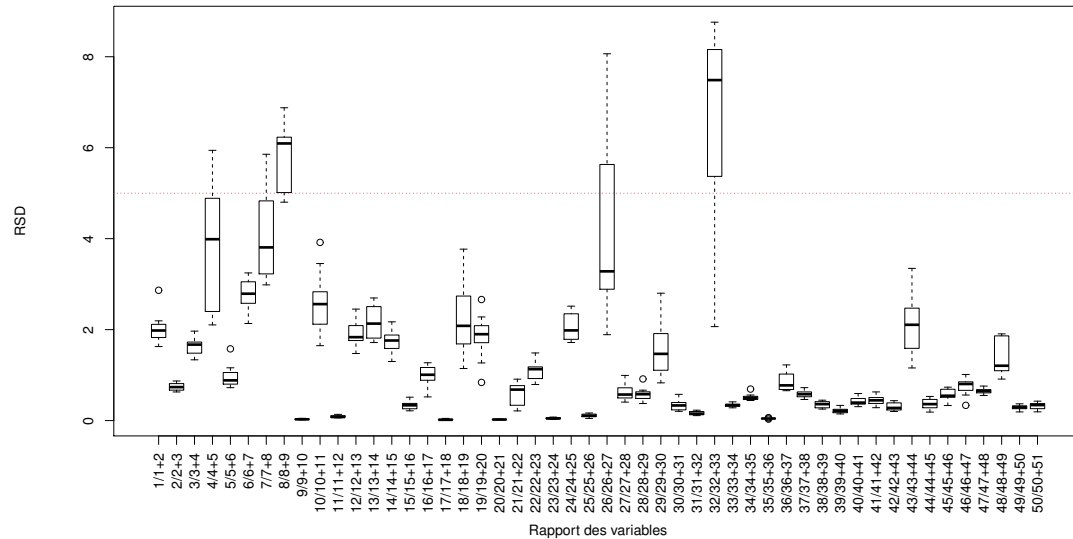


FIGURE 13.6 – Diagramme en boîte représentant, pour les données MS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 12 mesures) des rapports de variables pour les échantillons évaporés de 0 à 75% ; n=500.

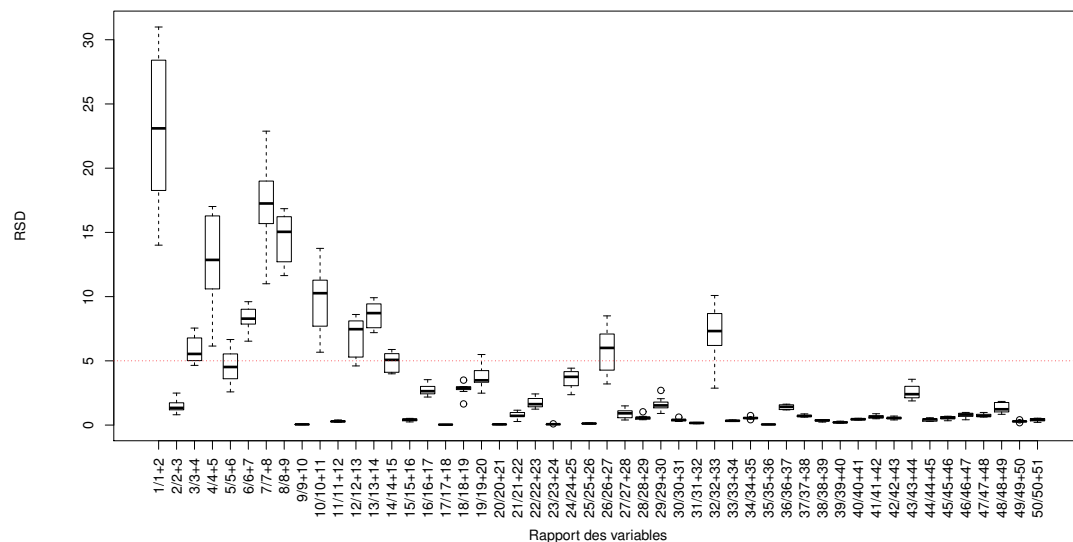


FIGURE 13.7 – Diagramme en boîte représentant, pour les données MS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 15 mesures) des rapports de variables pour les échantillons évaporés de 0 à 90% ; n=500.

En comparant entre eux les diagrammes en boîte 13.3 à 13.7, il est possible d'évaluer l'influence de l'évaporation sur la dispersion des valeurs des RSD pour les différents rapports de variables. En considérant un seuil à une valeur de 5% (voir le chapitre 10), les éléments suivants peuvent notamment être relevés :

- à un taux d'évaporation de 0% (non évaporé) (voir la figure 13.3), la médiane des RSD de chaque rapport de variables est inférieure à 5%. Toutefois, l'écart interquartile (boîte) des rapports de variables 7/7+8, 8/8+9, 10/10+11, 18/18+19, 26/26+27 et 32/32+33 est plus important que pour les autres rapports de variables et certains de ces rapports comprennent des valeurs de RSD supérieures à 5% ;
- en combinant les taux de 0 et 25% (voir la figure 13.4), la médiane des RSD pour le rapport 32/32+33 est supérieure à 5%. Les autres rapports de variables mentionnés ci-dessus présentent toujours un écart interquartile plus important auxquels viennent s'ajouter les rapports 4/4+5 et 12/12+13. Les diagrammes en boîte des autres rapports restent quasiment inchangés ;
- en considérant les taux de 0 à 50% (voir la figure 13.5), il n'y a pas de changement majeur par rapport à la combinaison des taux de 0 et 25% ;
- pour les taux de 0 à 75% (voir la figure 13.6), comme pour le rapport 32/32+33, la médiane des RSD du rapport 8/8+9 est supérieure à 5%. Les boîtes des rapports 1/1+2, 2/2+3, 3/3+4, 4/4+5, 6/6+7, 7/7+8, 8/8+9, 12/12+13, 13/13+14, 14/14+15, 16/16+17, 24/24+25 et 26/26+27 sont toutes plus hautes sur l'axe y que pour les taux de 0 à 50%. Les boîtes des autres rapports restent stables ;
- en considérant les taux de 0 à 90% (voir la figure 13.7), la médiane des RSD des rapports de variables 1/1+2, 3/3+4, 4/4+5, 5/5+6, 6/6+7, 7/7+8, 8/8+9, 10/10+11, 12/12+13, 13/13+14, 14/14+15, 24/24+25, 26/26+27 et 32/32+33 est proche ou supérieure à 5%. En plus de ces rapports, les boîtes des rapports 2/2+3, 16/16+17, 19/19+20, 22/22+23 et 43/43+44 sont plus hautes sur l'axe y que pour les taux de 0 à 75%. Les boîtes des autres rapports restent stables.

Les éléments relevés ci-dessus sont également visibles sur les figures 13.8 et 13.9 qui illustrent les valeurs moyennes des RSD de chacun des rapports de variables pour les différents taux d'évaporation considérés.

Ainsi, l'ensemble de ces examens montre que les rapports de variables suivants sont influencés par l'évaporation : 1/1+2, 2/2+3, 3/3+4, 4/4+5, 5/5+6, 6/6+7, 7/7+8, 8/8+9, 10/10+11, 12/12+13, 13/13+14, 14/14+15, 16/16+17, 18/18+19, 19/19+20, 22/22+23, 24/24+25, 26/26+27, 32/32+33 et 43/43+44. De plus, les rapports de variables suivants présentent une dispersion des valeurs assez étendues : 21/21+22, 27/27+28, 29/29+30 et 48/48+49.

Par contre, l'évaporation, même jusqu'à un taux de 90%, n'a pas d'influence particulière sur les 26 rapports de variables restants, à savoir les rapports : 9/9+10, 11/11+12, 15/15+16, 17/17+18, 20/20+21, 23/23+24, 25/25+26, 28/28+29, 30/30+31, 31/31+32, 33/33+34, 34/34+35, 35/35+36, 36/36+37, 37/37+38, 38/38+39, 39/39+40, 40/40+41, 41/41+42, 42/42+43, 44/44+45, 45/45+46, 46/46+47, 47/47+48, 49/49+50 et 50/50+51.

Les composés impliqués dans ces différents rapports de variables sont : le m/p-xylène, le méthyl-octane, l'o-xylène, le nonane, le 1-méthyl-3-éthylbenzène, le 1-méthyl-4-éthylbenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, le 5-méthylnonane, le 1,2,4-triméthylbenzène, un C₄-alkylbenzène (non identifié), le 1,2,3-triméthylbenzène, le 1-méthyl-4-isopropylbenzène, l'indane, un C₁₁-isoparaffine (non identifié), le 1-méthyl-3-propylbenzène, le 1-méthyl-4-propylbenzène, le 1,3-diméthyl-5-éthylbenzène, le 1-méthyl-2-propylbenzène, un C₁₂-isoparaffine (non identifié), le 1,4-diméthyl-2-éthylbenzène, le 1,3-diméthyl-4-

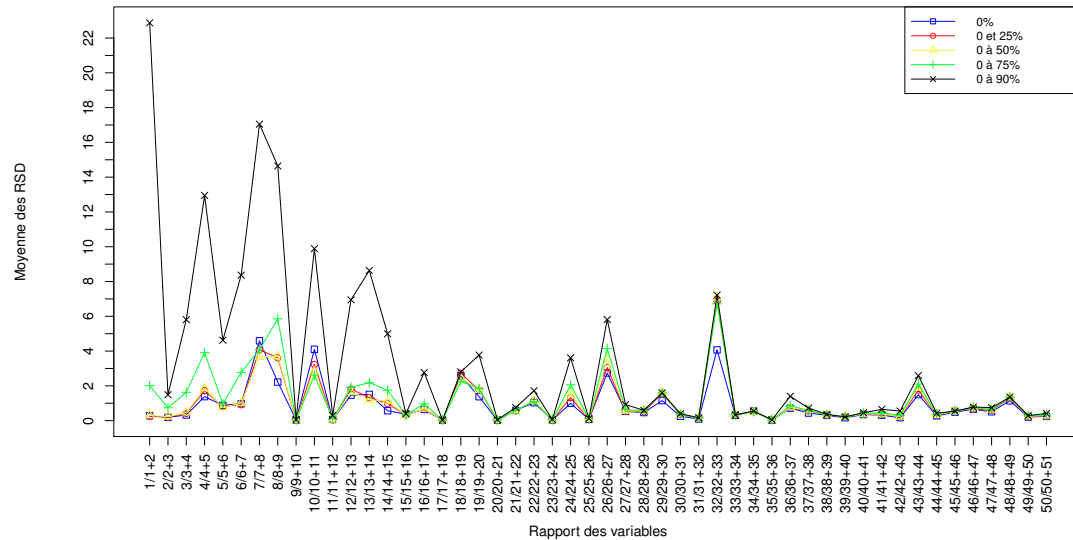


FIGURE 13.8 – Graphique représentant, pour les données MS, les valeurs moyennes des RSD des rapports de variables pour les différents taux d'évaporation considérés.

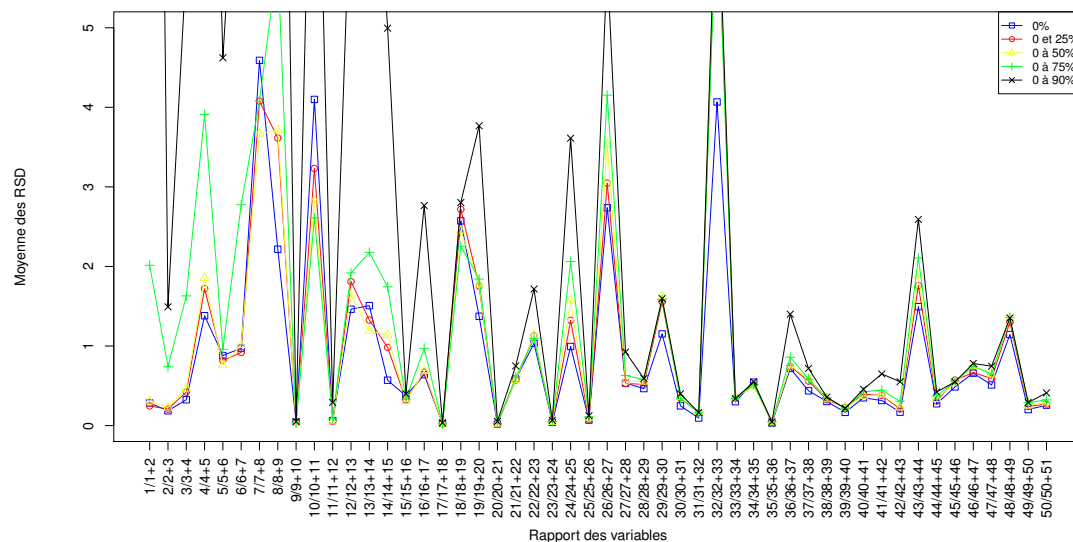


FIGURE 13.9 – Graphique représentant, pour les données MS, les valeurs moyennes des RSD des rapports de variables pour les différents taux d'évaporation considérés (avec l'axe y réduit).

éthylbenzène, le 1,2-diméthyl-4-éthylbenzène, un C12-isoparaffine (non identifié), le 1,2-diméthyl-3-éthylbenzène, le 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, le 1,2,3,5-tétraméthylbenzène, le 5-méthylindane, le 4-méthylindane, le 1,2,3,4-tétraméthylbenzène, quatre C₅-alkylbenzènes (non identifiés), le naphthalène, un C₆-alkylbenzène (non identifié), le 2-méthyl-naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et un C₂-alkyl-naphthalène (non identifié).

Synthèse et discussion

L'évaluation de l'influence de l'évaporation sur chacun des 50 rapports de variables a montré que 26 rapports de variables ne sont pas particulièrement influencés par les effets de l'évaporation même jusqu'à un taux de 90%. Les 24 autres rapports de variables sont directement influencés par l'évaporation.

Il est intéressant de relever que, comme cela était attendu, l'ensemble des rapports de variables impliquant les composés les plus volatils sont fortement influencés par l'évaporation. Hormis les rapports de variables 9/9+10 et 11/11+12, tous les rapports de variables comprenant des composés plus volatils que le 1-méthyl-3-éthylbenzène (composé 15, voir le tableau 9.6) sont fortement influencés par l'évaporation ; ceci est particulièrement visible sur la figure 13.8. Le 1-méthyl-3-éthylbenzène élu entre le nonane et le décane.

Environ la moitié des rapports de variables comprenant des composés dont la volatilité est située entre celle du 1-méthyl-3-éthylbenzène et celle du 1,3-diéthylbenzène (composé 27) sont influencés par l'évaporation. Le 1,3-diéthylbenzène élu entre le décane et l'undécane.

Finalement, la quasi totalité des rapports de variables impliquant des composés dont la volatilité est supérieure à celle du 1,3-diéthylbenzène ne sont pas influencés par l'évaporation.

Ainsi, en résumé il est possible de montrer que les rapports de variables impliquant des composés dont la volatilité est approximativement :

- inférieure à celle du 1-méthyl-3-éthylbenzène sont fortement influencés par l'évaporation. Cette gamme de volatilité contient quasiment tous les composés plus volatils que les C₃-alkylbenzènes ;
- comprise entre celle du 1-méthyl-3-éthylbenzène et celle du 1,3-diéthylbenzène sont moyennement influencés par l'évaporation. Cette plage de volatilité contient quasiment tous les composés dont la volatilité correspond à celle des C₃-alkylbenzènes ;
- supérieure à celle du 1,3-diéthylbenzène ne sont quasiment pas influencés par l'évaporation. Cette gamme de volatilité contient approximativement tous les composés moins volatils que les C₃-alkylbenzènes.

Ces résultats sont en accord avec ce qui avait été énoncé au point 6.4.6, à savoir que les composés d'intérêt pourraient être ceux qui sont plus lourds que le décane (C₁₀).

Ces résultats démontrent également que la normalisation selon $a/a + b$ permet en grande partie de s'affranchir des effets dus à l'évaporation puisque 26 rapports de variables, soit plus de la moitié des rapports de variables initiaux, restent stables malgré l'évaporation.

13.1.3 Evaluation avec les 26 rapports de variables sélectionnés

La possibilité de différencier les échantillons d'essence malgré l'évaporation est réévaluée ici en ne tenant compte que des 26 rapports de variables qui ne sont pas influencés par l'évaporation. Cette évaluation a également été réalisée au travers d'une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4) effectuée avec le premier réplica de chaque échantillon. Le dendrogramme de groupe obtenu est illustré sur la figure 13.10. Afin d'évaluer les résultats, un seuil (ligne rouge sur les dendrogrammes) a également été fixé à une distance de 0,00015. Ce seuil correspond à un seuil de décision fixé à 99,97 (coefficient de Pearson (r) * 100) qui permet une excellente distinction entre des échantillons liés et des échantillons non liés (voir le tableau 11.1).

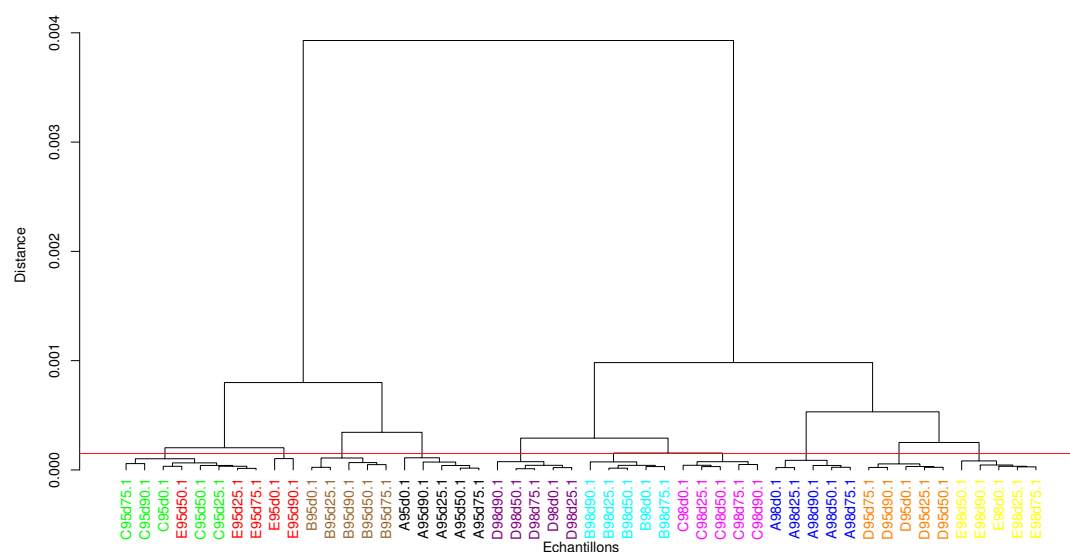


FIGURE 13.10 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés analysés par MS (premier réplica), construit sur la base des 26 rapports de variables sélectionnés ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

L'examen de la figure 13.10 montre que les échantillons évaporés sont tous correctement classés hormis les échantillons $E95d0$ et $E95d90$. Ces échantillons forment un groupe qui n'est pas directement relié aux échantillons $E95d25$, $E95d50$ et $E95d75$. Toutefois, ces trois échantillons, qui sont dans le même groupe que les échantillons $C95d$, sont situés dans le groupe le plus proche.

Afin d'évaluer si ces éléments peuvent être liés au réplica (le premier) utilisé pour construire le dendrogramme, un second dendrogramme a été réalisé avec le deuxième réplica de chaque échantillon ; ce second dendrogramme est présenté sur la figure 13.11.

Le second dendrogramme construit avec le deuxième réplica de chaque échantillon (voir la figure 13.11) montre que tous les échantillons $C95d$ et $E95d$ sont également groupés ensemble et que les échantillons $E95d0$ et $E95d90$ sont cette fois inclus dans ce groupe. Les autres échantillons sont également tous correctement classés. Il est à relever qu'avec un seuil à 0,00015, les échantillons $D98d$ et $B98d$ sont dans le même groupe. Toutefois, en fixant un seuil plus bas, il est possible de distinguer les échantillons $D98d$ des échantillons $B98d$.

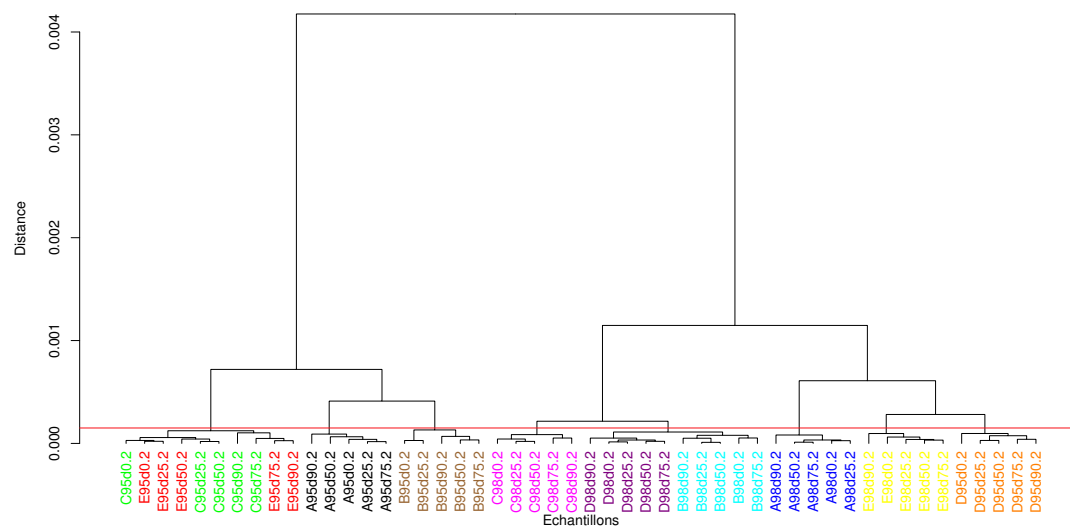


FIGURE 13.11 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés analysés par MS (deuxième réplique), construit sur la base des 26 rapports de variables sélectionnés ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

Synthèse et discussion

L'analyse de groupement hiérarchique réalisée sur la base des 26 rapports de variables sélectionnés a montré qu'il est possible, malgré l'évaporation des échantillons jusqu'à un taux de 90%, de classer correctement l'ensemble des échantillons. Bien que correctement classifiés, les échantillons *C95d* et *E95d* aux divers taux d'évaporation sont classés dans un même groupe. Cette classification n'est pas étonnante puisque l'examen de la corrélation entre les échantillons réalisé au point 11.1.4 avait montré que ces échantillons sont fortement corrélés.

Ces résultats permettent ainsi de démontrer que l'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS.

Impact de la sélection des variables sur la différenciation des échantillons

Les résultats obtenus ci-dessus ont montré qu'il est possible, après une sélection des rapports de variables, de classer correctement des échantillons d'essence évaporée avec l'échantillon non évaporé correspondant. Nous pouvons nous demander si cette sélection des rapports de variables a un impact sur la différenciation des échantillons provenant de différentes sources. Afin d'évaluer cet éventuel impact, la possibilité de différencier les échantillons d'essence non altérée étudiée au point 11.1.2 sur la base des 50 rapports de variables initiaux a été répétée en n'utilisant que les 26 rapports de variables sélectionnés au point 13.1.2. Les valeurs des coefficients de corrélation de Pearson ont été calculées pour l'intra et pour l'intervariabilité des échantillons en utilisant la normalisation selon $a/a+b$ qui avait fourni la meilleure différenciation des échantillons (voir le point 11.1.2). La capacité à différencier les échantillons d'essence sur la base des distributions des valeurs des coefficients de corrélation de Pearson obtenus respectivement pour l'intra

et l'intervariabilité a également été évaluée à l'aide de courbes ROC, au travers des valeurs d'aires sous les courbes qui ont été obtenues. Les aires obtenues sur la base des 26 rapports de variables sélectionnés, pour chacune des séries de données a à d et pour les quatre séries confondues, sont présentées dans le tableau 13.1 en comparaison aux valeurs obtenues au point 11.1.2 avec les 50 rapports de variables initiaux (voir la figure 11.6).

Série de données	50 rapports de variables initiaux	26 rapports de variables sélectionnés
Série a	0.996	0.994
Série b	0.999	0.998
Série c	0.998	0.997
Série d	1	0.998
Séries a à d	0.999	0.999

TABLE 13.1 – Aires sous la courbe ROC obtenues, pour les différentes séries de données, sur la base respectivement des 50 rapports de variables initiaux et des 26 rapports de variables sélectionnés.

Les résultats indiqués dans le tableau 13.1 montrent que, en considérant les séries de données séparément, la capacité à différencier les échantillons est très légèrement inférieure lorsque que seuls les 26 rapports de variables sélectionnés sont pris en compte. Lorsque toutes les séries de données sont combinées, cette capacité à différencier est la même quel que soit le nombre de rapports de variables qui est retenu. La différenciation des échantillons reste excellente et, par conséquent, la sélection des rapports de variables effectuée n'affecte quasi pas la possibilité de différencier les échantillons d'essence non altérée.

13.1.4 Détermination des variables les plus discriminantes

Afin de déterminer quels sont les rapports de variables, parmi les 26 retenus ci-dessus, les plus discriminants pour les échantillons évaporés analysés (voir le point 7.4), une analyse en composante principale (voir le point 9.2.4) a été réalisée avec le premier réplica de chacun des 50 échantillons.

Le nombre significatif de composantes principales a été déterminé en utilisant le graphique représentant la variance associée à chaque composante qui est illustré sur la figure 13.12. Les composantes présentant une variance supérieure à 1 sont conservées.

La figure 13.12 montre que le nombre significatif de composantes principales est de cinq. Par conséquent, les loadings, qui sont les facteurs poids associés à chaque rapport de variables, ont été examinés pour les cinq premières composantes principales. Les rapports de variables possédant un loading proche de zéro ont une faible influence sur la

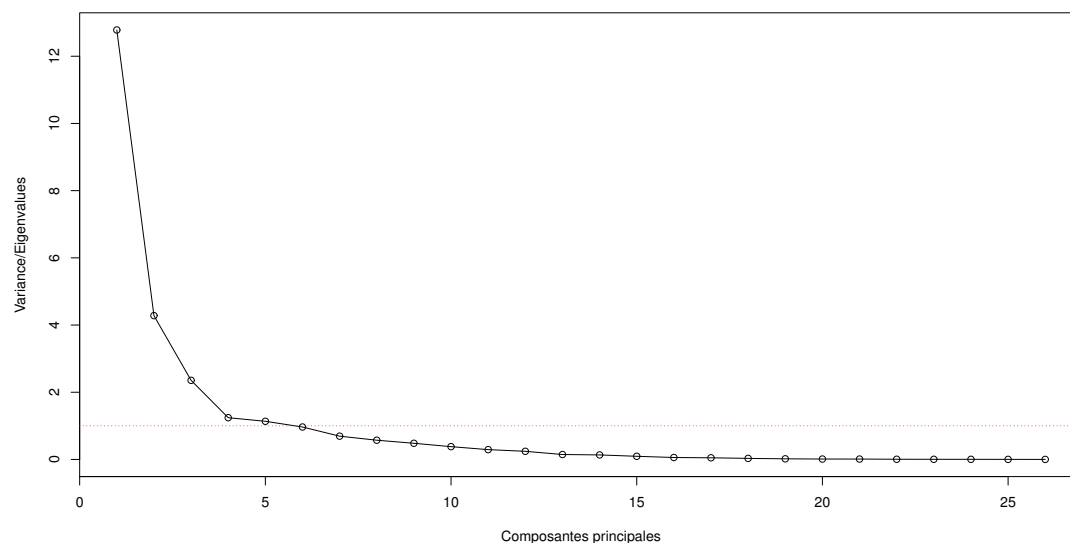


FIGURE 13.12 – Graphique représentant la variance associée à chaque composante pour les données MS normalisées selon $a/a + b$.

composante principale considérée. Au contraire, les rapports de variables dont le loading a une valeur absolue élevée ont une influence importante sur la composante.

La figure 13.13 présente les loadings associés aux différents rapports de variables pour les cinq composantes principales significatives. Le contenu de ce tableau est illustré sur la figure 13.14 où les loadings sont tracés en fonction des différents rapports de variables pour ces composantes principales.

L'examen des figures 13.13 et 13.14 met en évidence les rapports de variables dont le loading a une valeur absolue élevée (supérieure à 0.25) pour chacune des composantes principales considérées. Ainsi, les rapports de variables qui contribuent principalement à classer correctement les échantillons d'essence évaporée, lors d'analyse par MS, sont les suivants :

- 17/17+18, 23/23+24, 37/37+38, 39/39+40, 42/42+43, 47/47+48 et 50/50+51 pour la première composante principale ;
- 9/9+10, 11/11+12, 20/20+21, 28/28+29, 31/31+32, 35/35+36 et 36/36+37 pour la deuxième composante principale ;
- 15/15+16, 34/34+35, 38/38+39, 41/41+42, 44/44+45, 46/46+47 et 49/49+50 pour la troisième composante principale ;
- 15/15+16, 36/36+37, 40/40+41 et 44/44+45 pour la quatrième composante principale ;
- 11/11+12, 25/25+26, 30/30+31, 31/31+32, 40/40+41, 46/46+47 et 49/49+50 pour la cinquième composante principale.

Par conséquent, seuls les rapports 33/33+34 et 45/45+46 ont moins d'influence sur la classification des échantillons. Les composés impliqués dans ces différents rapports de variables sont : le 1,4-diméthyl-2-éthylbenzène, le 1,3-diméthyl-4-éthylbenzène et deux C_5 -alkylbenzènes (non identifiés).

Rapport des variables	Composante 1	Composante 2	Composante 3	Composante 4	Composante 5
9/9+10	-0.1936792	-0.2989646	-0.009082963	0.1850155	0.03101826
11/11+12	-0.1020843	-0.3235035	0.003124131	0.04130247	-0.4041222
15/15+16	-0.007345009	-0.1566777	-0.3116774	-0.5301157	-0.0486488
17/17+18	-0.2683781	0.0413393	0.07449857	0.0240879	0.1066724
20/20+21	-0.2188576	-0.2587382	-0.03265598	-0.01283608	-0.05289639
23/23+24	-0.2664487	-0.0649657	0.09578805	-0.1039019	0.03683141
25/25+26	-0.2197047	0.244031	0.03412706	-0.09823684	-0.2575303
28/28+29	0.004813991	-0.3464007	0.03826528	0.05407395	-0.10162
30/30+31	-0.2161356	-0.1359685	0.2469598	-0.09244018	0.2591541
31/31+32	-0.1693779	0.3149296	-0.07568194	-0.04440488	-0.3147154
33/33+34	0.2296658	-0.1520941	-0.1289914	-0.07146778	-0.07706881
34/34+35	-0.1371554	0.09382544	0.3812331	-0.06684858	0.1212305
35/35+36	-0.1794138	0.3032918	0.07919948	0.1942709	-0.1675823
36/36+37	0.05233464	-0.3790841	-0.01815537	-0.3318402	0.1167739
37/37+38	0.2653372	-0.04240837	-0.05835515	0.1634777	-0.1461664
38/38+39	0.1984203	0.002761922	0.3332912	-0.02394397	0.02120337
39/39+40	-0.2648248	0.01172144	-0.1622227	-0.0993405	-0.04673934
40/40+41	-0.1053545	-0.2425818	-0.05520457	0.477643	-0.3071868
41/41+42	0.2166963	0.08647827	0.3369158	-0.12112	0.07799852
42/42+43	-0.2654058	0.03133037	0.05160294	-0.1526017	-0.0306083
44/44+45	-0.1523338	-0.2273511	0.258486	0.2638482	0.1846562
45/45+46	0.2086472	-0.06280726	0.1534333	0.1317551	0.1749605
46/46+47	0.0995273	-0.122345	0.297881	-0.2257243	-0.3948377
47/47+48	0.2709009	0.01459042	-0.005156979	0.1243739	-0.07652952
49/49+50	0.02747275	-0.04038966	0.4557456	-0.1852316	-0.3761565
50/50+51	0.2678044	0.04481486	-0.04690458	-0.000198052	-0.1388226

FIGURE 13.13 – Loadings associés aux différents rapports de variables pour les cinq premières composantes principales ; les loadings possédant une valeur absolue élevée (supérieure à 0.25) sont surlignés en vert.

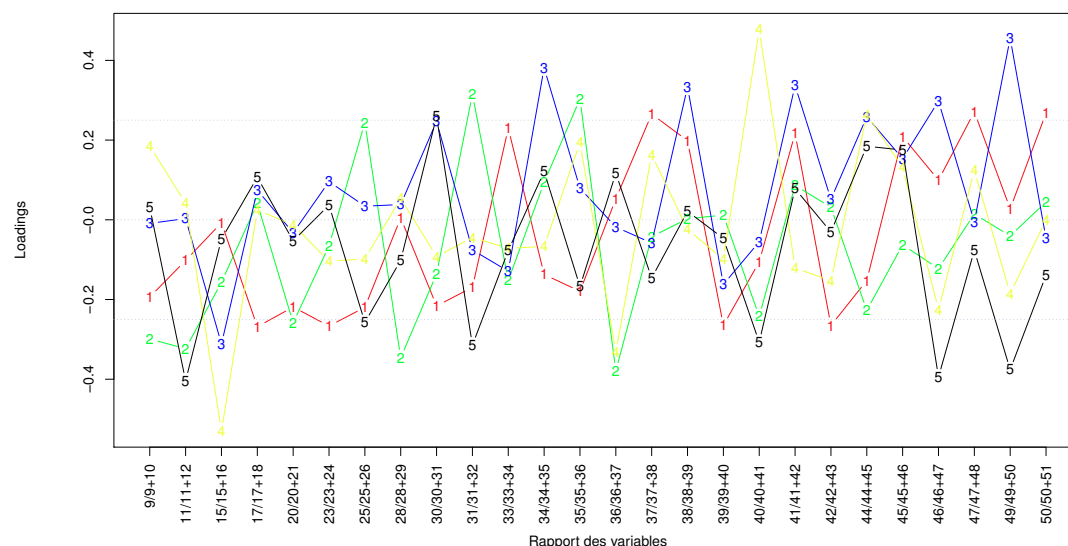


FIGURE 13.14 – Représentation graphique des loadings en fonction des différents rapports de variables pour les cinq premières composantes principales ; les chiffres indiqués sur les tracés correspondent aux composantes.

Synthèse et discussion

L'analyse en composante principale réalisée ci-dessus a montré que le nombre significatif de composantes principales est de cinq. Par conséquent, l'examen des facteurs poids (loadings) associés à chaque rapport de variables a été mené pour les cinq premières composantes principales. Cet examen a montré que la quasi totalité (24 sur 26) des rapports de variables contribuent à classer correctement les échantillons d'essence évaporée. Seuls deux rapports de variables ont une influence plus faible sur la classification des échantillons.

13.2 Evaluation de la différenciation des échantillons par GC-IRMS

Pour les données IRMS, la possibilité de différencier les échantillons d'essence malgré l'évaporation a été évaluée de la même manière que pour les données MS. Les données IRMS (valeurs $\delta^{13}C$) pour les dix prélèvements d'essence chacun évaporé à différents taux (voir le point 7.4) ont été prises en considération.

13.2.1 Evaluation avec les 20 variables initiales

Dans un premier temps, cette étude a été effectuée sur la base des 20 variables sélectionnées au point 11.2.1. Afin d'évaluer la possibilité de différencier les échantillons d'essence malgré l'évaporation, une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4) a été effectuée avec le premier réplica de chaque échantillon. Le dendrogramme de groupe obtenu est illustré sur la figure 13.15. Afin d'évaluer les résultats, un seuil (ligne rouge sur les dendrogrammes) a été fixé à une distance de 0,05. Ce seuil correspond à un seuil de décision fixé à 90 (coefficient de Pearson (r) * 100) qui permet ainsi de minimiser les faux positifs (voir le tableau 11.2).

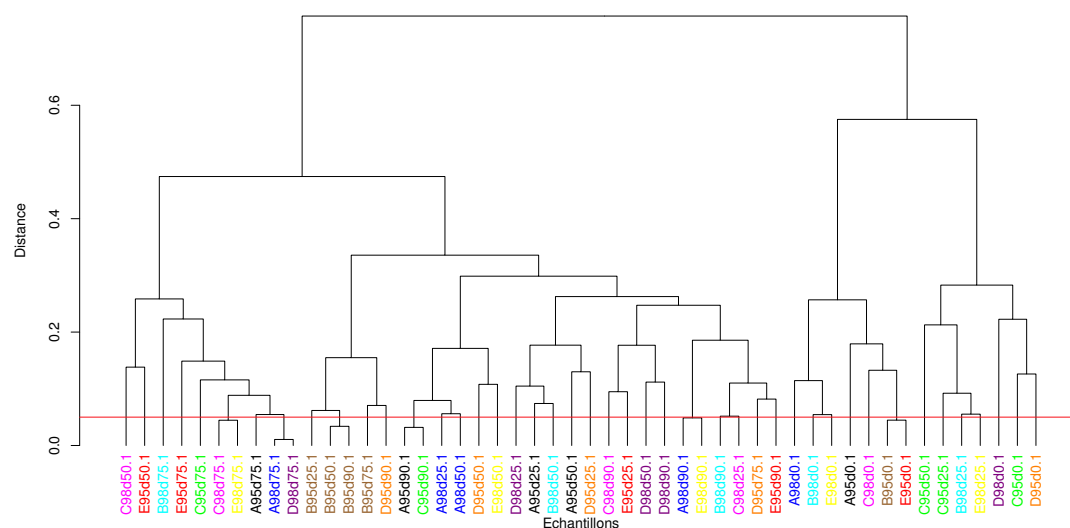


FIGURE 13.15 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés analysés par IRMS, construit sur la base de l'ensemble des 20 variables ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

L'examen de la figure 13.15 permet de montrer que :

- parmi les échantillons groupés ensemble, seuls ceux issus du prélèvement *B95d* qui sont évaporés à 50 et 90% sont correctement classés. L'échantillon *B95d* évaporé à 25% correspondant aux deux échantillons précédents est situé à une distance proche ;
- bien que non groupés, les échantillons *A98d* évaporés à 25 et 50% sont classés à une distance proche ;
- tous les échantillons non évaporés (0%) sont placés à une distance importante des échantillons correspondants évaporés ; ils sont situés sur la droite du dendrogramme, sur une branche totalement distincte de tous les autres échantillons.

Synthèse et discussion

L'analyse de groupement hiérarchique réalisée, sur la base des 20 variables initiales, n'a pas fourni des résultats convaincants. Seuls deux échantillons sont correctement groupés. De plus, l'ensemble des échantillons non évaporés sont classés à une distance importante des tous les échantillons évaporés aux divers taux. Ces résultats démontrent que l'évaporation induit un fractionnement isotopique (au moins de certaines variables) qui engendre une intravariabilité supérieure à l'intervariabilité. Ainsi, il est indispensable de procéder à une sélection des variables afin de tenter d'améliorer la classification des différents échantillons.

13.2.2 Etude de l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables initiales

Afin de réaliser cette sélection des variables, l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables a été observée au travers de diagrammes en boîte représentant la dispersion des valeurs des RSD pour chaque variable. Cinq diagrammes en boîte ont été réalisés en prenant en compte pour chacun des dix échantillons les résultats d'analyse pour les taux d'évaporation de respectivement 0%, de 0 et 25%, de 0 à 50%, de 0 à 75% et de 0 à 90% ; ces diagrammes sont illustrés sur les figures 13.16 à 13.20.

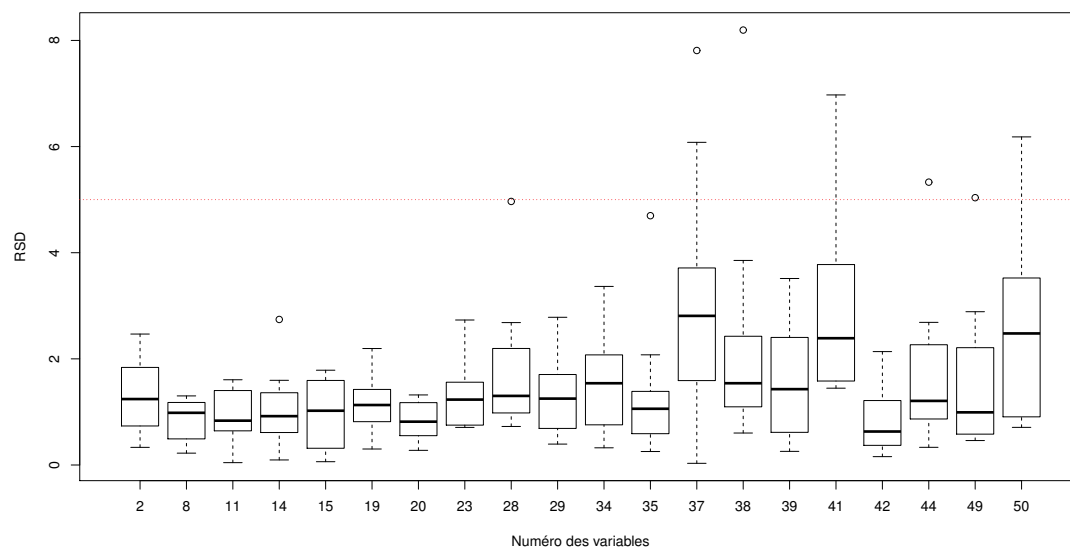


FIGURE 13.16 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 3 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés à 0% (non évaporés); $n=200$.

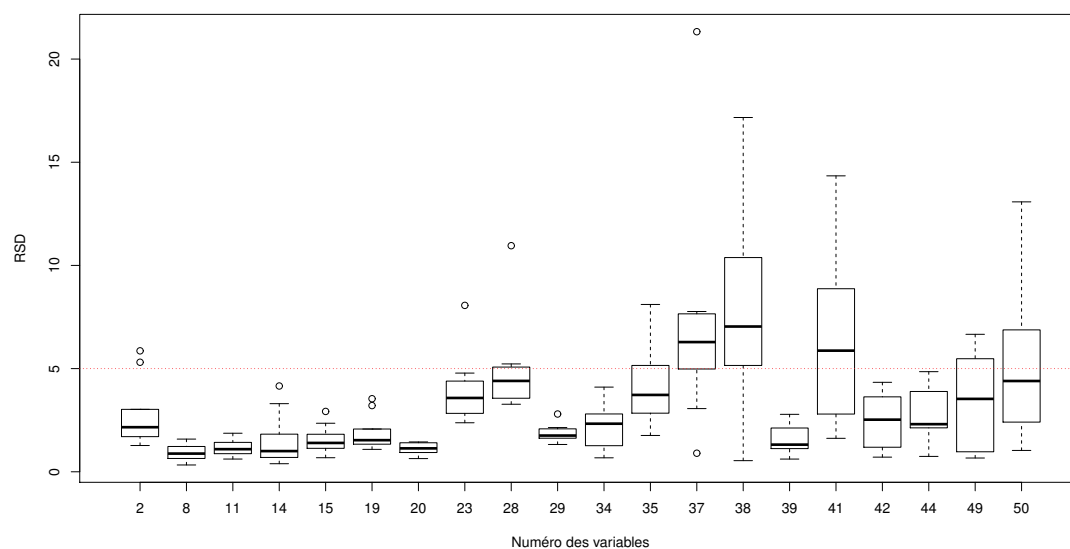


FIGURE 13.17 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 6 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés à 0 et 25%; $n=200$.

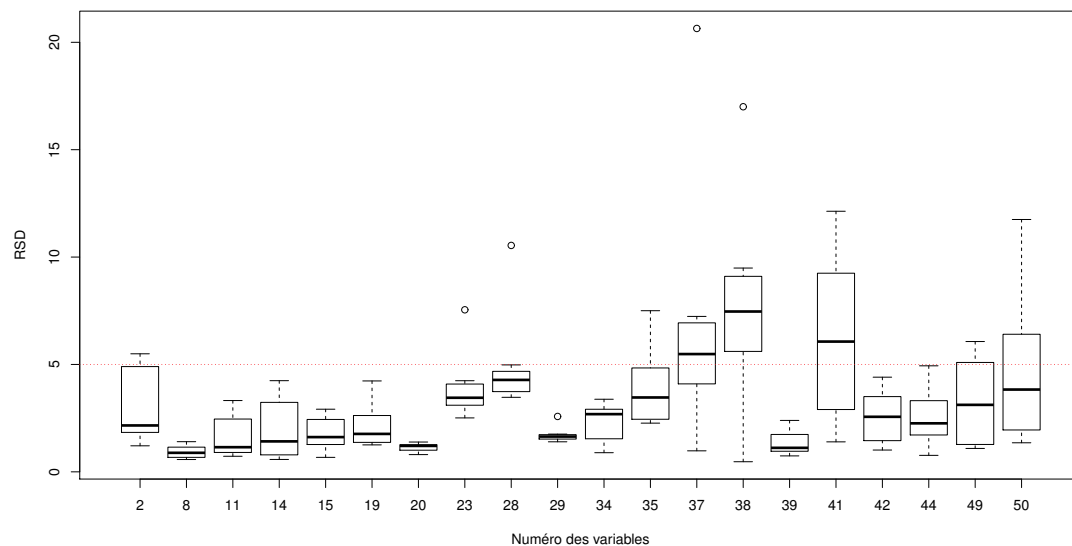


FIGURE 13.18 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 9 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés de 0 à 50% ; n=200.

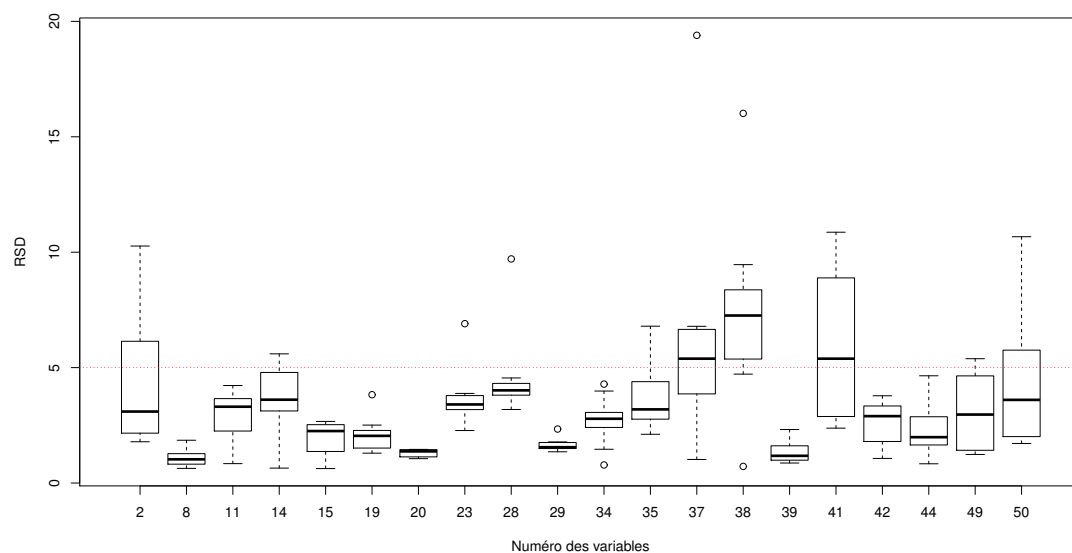


FIGURE 13.19 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 12 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés de 0 à 75% ; n=200.

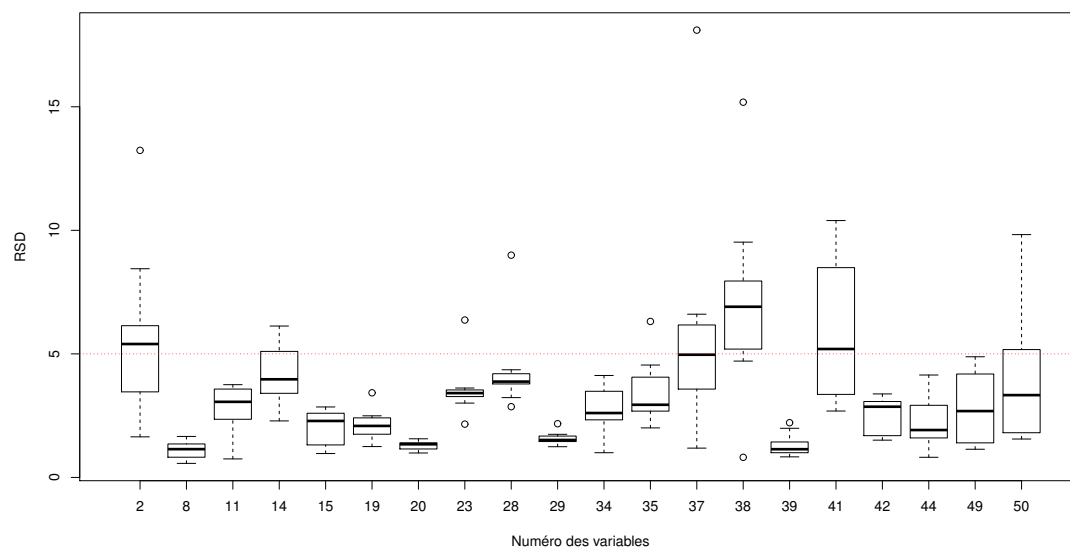


FIGURE 13.20 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 15 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés de 0 à 90% ; $n=200$.

En comparant entre eux les diagrammes en boîte 13.16 à 13.20, il est possible d'évaluer l'influence de l'évaporation sur la dispersion des valeurs des RSD pour les différentes variables. En considérant un seuil à une valeur de 5% (voir le chapitre 10), les éléments suivants peuvent notamment être relevés :

- à un taux d'évaporation de 0% (non évaporé) (voir la figure 13.16), la médiane des RSD et l'écart interquartile (boîte) de chaque variable sont situés en-dessous du seuil fixé à 5%. Toutefois, les variables 37, 41 et 50 comprennent des valeurs de RSD supérieures à 5% ;
- pour les taux de 0 et 25% (voir la figure 13.17), la médiane des RSD des variables 37, 38 et 41 est supérieure à 5%. Les variables 28, 35, 49 et 50 comprennent également des valeurs de RSD supérieures à 5%. Les boîtes des variables 2, 23, 28, 35, 37, 38, 41, 42, 44, 49 et 50 sont toutes plus hautes sur l'axe y que pour le taux de 0%. Les boîtes des autres rapports restent stables ;
- en combinant les taux de 0 à 50% (voir la figure 13.18), il n'y a pas de changement majeur par rapport à la combinaison des taux de 0 à 25% ;
- en considérant les taux de 0 à 75% (voir la figure 13.19), la médiane des RSD des variables 37, 38 et 41 est supérieure à 5%. Les variables 2, 14, 23, 28, 35, 49 et 50 comprennent également des valeurs de RSD supérieures à 5%. Les boîtes des variables 2, 11 et 14 sont toutes plus hautes sur l'axe y que pour les taux de 0 à 50%. Celles des autres rapports restent stables ;
- pour les taux de 0 à 90% (voir la figure 13.20), comme pour les variables 37, 38 et 41, la médiane des RSD de la variable 2 est supérieure à 5%. Les variables 14, 23, 28, 35 et 50 comprennent également des valeurs de RSD supérieures à 5%. Hormis la boîte de la variable 2 qui est plus haute sur l'axe y que pour les taux de 0 à 75%, les boîtes des autres variables restent stables.

Les éléments relevés ci-dessus sont également visibles sur la figure 13.21 qui illustre

les valeurs moyennes des RSD de chaque variable pour les différents taux d'évaporation considérés.

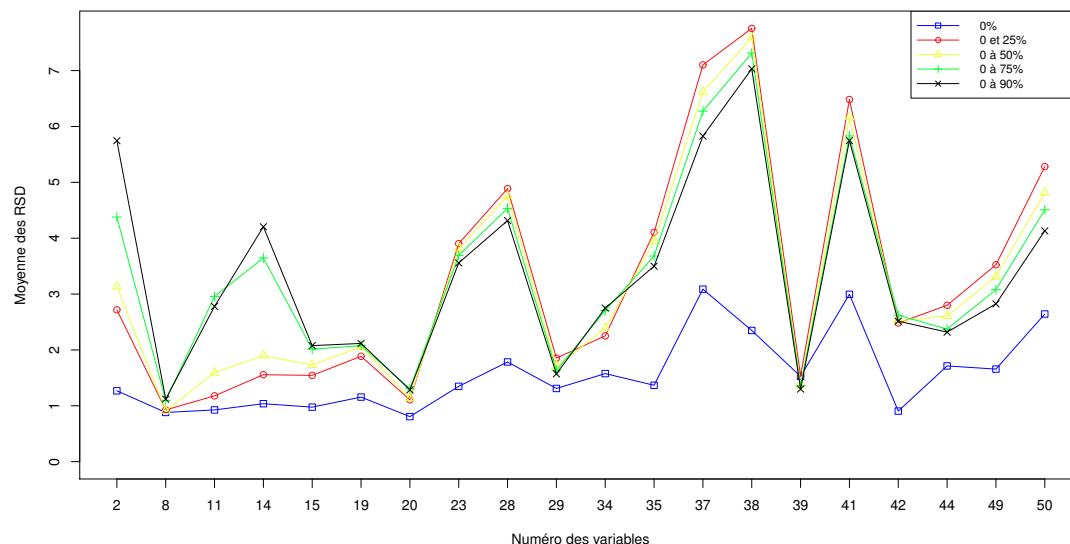


FIGURE 13.21 – Graphique représentant, pour les données IRMS, les valeurs moyennes des RSD des 20 variables pour les différents taux d'évaporation considérés.

Il ressort des résultats ci-dessus que sept variables ne sont pas particulièrement influencées par les effets de l'évaporation même jusqu'à un taux de 90%. Ces variables sont les numéros 8, 15, 19, 20, 29, 34 et 39; elles correspondent aux composés suivants : l'éthylbenzène, le 1-méthyl-3-éthylbenzène, le 1-méthyl-2-éthylbenzène, le 1,2,4-triméthylbenzène, le 1-méthyl-4-propylbenzène, le 1,3-diméthyl-4-éthylbenzène et le 1,2,3,5-tétraméthylbenzène.

Synthèse et discussion

L'évaluation de l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables a montré que seules sept variables ne sont pas particulièrement influencées par les effets de l'évaporation même jusqu'à un taux de 90%. Les 13 autres variables sont directement influencées par l'évaporation.

Les sept composés non influencés par l'évaporation sont tous des hydrocarbures aromatiques (voir ci-dessus) de différentes volatilités puisque parmi ces hydrocarbures on retrouve un C_2 -alkylbenzène, trois C_3 -alkylbenzènes et trois C_4 -alkylbenzènes. Ainsi, pour l'IRMS, contrairement à ce qui a été mis en évidence avec les données MS, l'influence de l'évaporation n'est pas aussi clairement liée à la volatilité des composés.

Le fait que les sept variables non influencées par l'évaporation correspondent à des hydrocarbures aromatiques est compatible avec ce qui avait été énoncé au point 6.4.6, à savoir que les hydrocarbures aromatiques sont moins sensibles au fractionnement isotopique que les alcanes.

13.2.3 Evaluation avec les sept variables sélectionnées

La possibilité de différencier les échantillons d'essence malgré l'évaporation est réévaluée ici en ne tenant compte que des sept variables qui ne sont pas influencées par l'évaporation. Cette évaluation a également été réalisée au travers d'une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4) effectuée avec le premier réplica de chaque échantillon. Le dendrogramme de groupe obtenu est illustré sur la figure 13.22. Afin d'évaluer les résultats, un seuil (ligne rouge sur les dendrogrammes) a également été fixé à une distance de 0,05 correspondant à un seuil de décision fixé à 90 (coefficient de Pearson (r) * 100) qui permet ainsi de minimiser les faux positifs (voir le tableau 11.2).

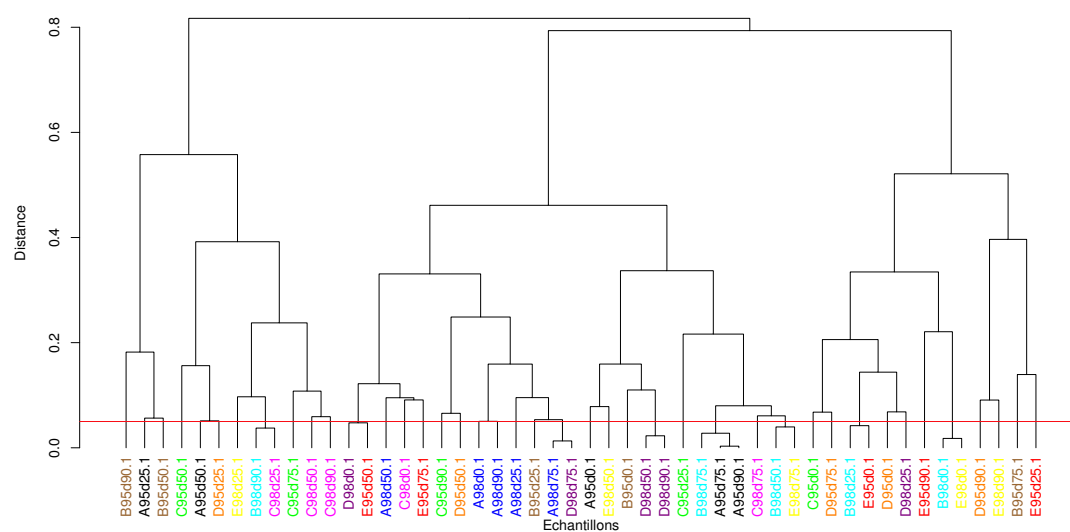


FIGURE 13.22 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés analysés par IRMS, construit sur la base des sept variables sélectionnées ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

L'examen de la figure 13.22 permet de montrer que :

- parmi les échantillons groupés ensemble, seules les paires d'échantillons *A95d* à 75 et 90%, *A98d* à 0 et 90% et *D98d* à 50 et 90% sont correctement classées. Les échantillons *A98d* à 25 et 75% sont situés à une distance proche des échantillons *A98d* à 0 et 90% ;
- bien que non groupés, les paires d'échantillons *B95d* à 50 et 90%, *B98d* à 50 et 75%, *C98d* à 50 et 90% et *E95d* à 50 et 75% sont classées à une distance proche ou très proche.

Synthèse et discussion

Malgré la sélection des variables opérée, les résultats de l'analyse de groupement hiérarchique réalisée sur la base des sept variables retenues ne sont pas améliorés de manière significative par rapport à ceux obtenus sur la base des 20 variables initiales (voir le point 13.2.1). Le nombre d'échantillons correctement classés reste très faible notamment en regard des résultats obtenus avec les données MS (voir le point 13.1.3). Toutefois, la distance entre les échantillons non évaporés et ceux évaporés aux divers taux a pu être réduite.

L'observation de la figure 13.21 montre qu'il y a principalement un saut entre les valeurs des RSD lorsque l'on considère uniquement les échantillons non évaporés (0%) et celles qui comprennent les échantillons évaporés. Les différences relevées entre les différents taux d'évaporation (25 à 90%) sont moins conséquentes. Cette observation démontre qu'il y a lieu de réaliser une nouvelle sélection des variables, mais sans prendre en compte les échantillons non évaporés.

13.2.4 Seconde étude de l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables initiales

Afin de réaliser cette nouvelle sélection des variables, l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables a été réévaluée au travers de diagrammes en boîte représentant la dispersion des valeurs des RSD pour chaque variable. Quatre diagrammes en boîte ont été construits en prenant en compte pour chacun des 10 échantillons les résultats d'analyse respectivement pour les taux d'évaporation de 25%, de 25 et 50%, de 25 à 75% et de 25 à 90% ; ces diagrammes sont illustrés sur les figures 13.23 à 13.26.

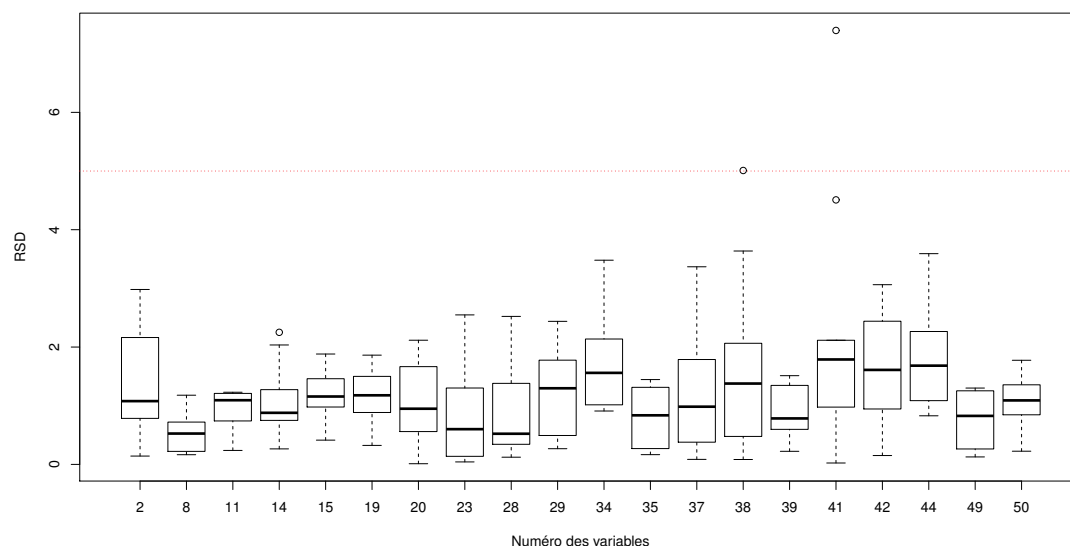


FIGURE 13.23 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 3 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés à 25% ; n=200.

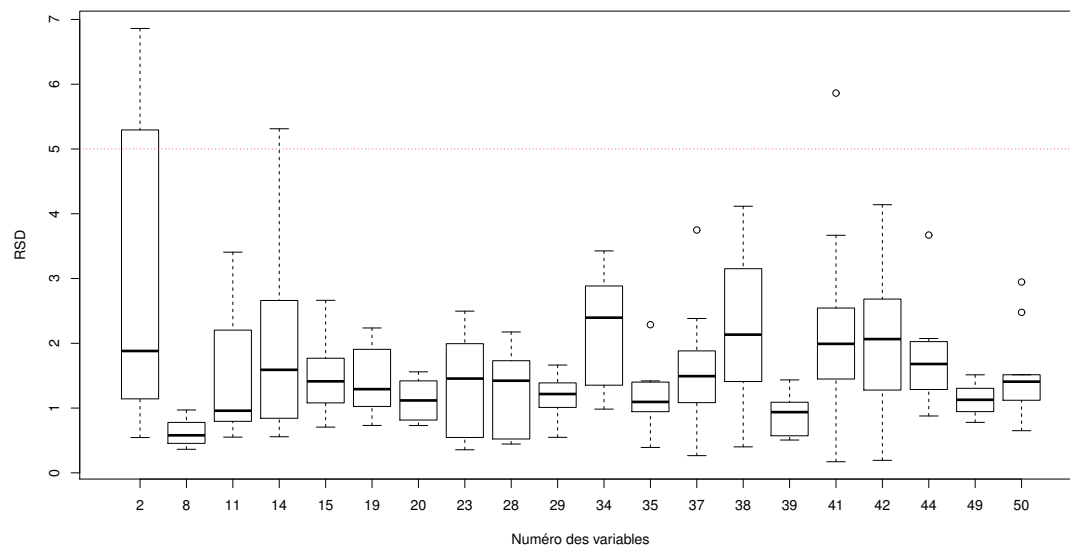


FIGURE 13.24 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 6 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés à 25 et 50%; n=200.

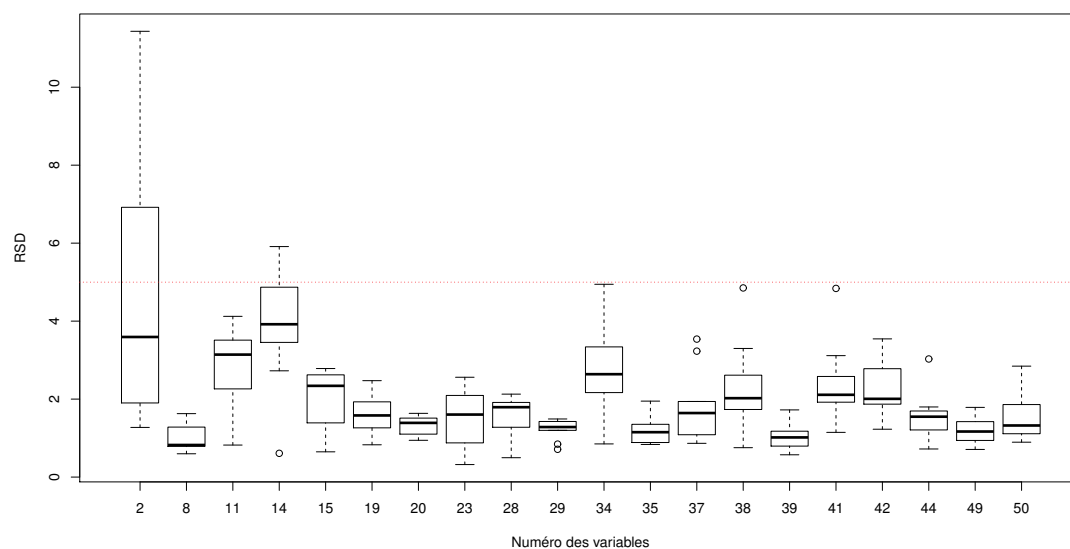


FIGURE 13.25 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 9 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés de 25 à 75%; n=200.

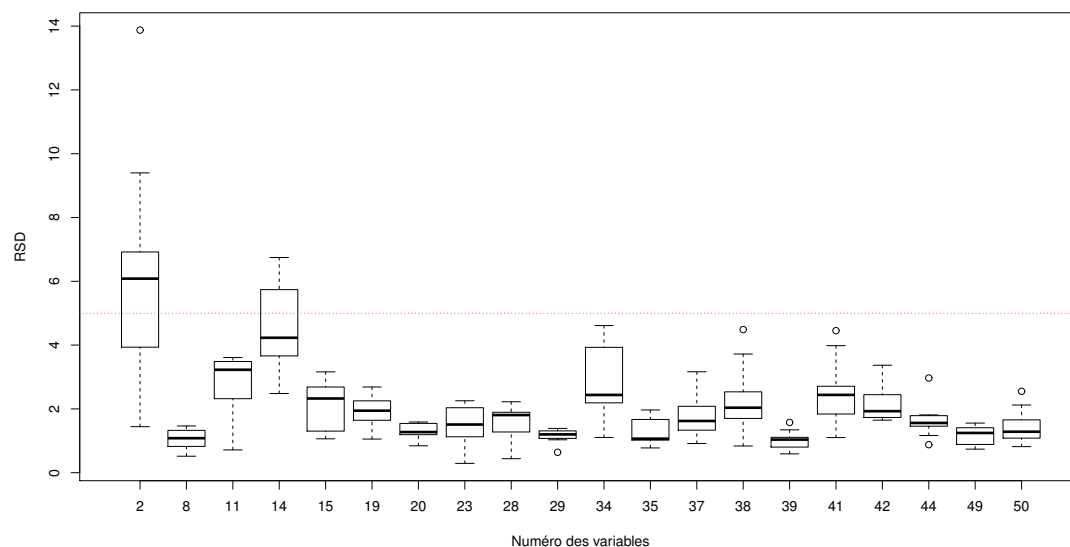


FIGURE 13.26 – Diagramme en boîte représentant, pour les données IRMS, la dispersion des valeurs des RSD (obtenues pour 12 mesures) des 20 variables pour les échantillons évaporés de 25 à 90% ; $n=200$.

En comparant entre eux les diagrammes en boîte 13.23 à 13.26, il est possible d'évaluer l'influence de l'évaporation sur la dispersion des valeurs des RSD pour les différentes variables. En considérant un seuil à une valeur de 5% (voir le chapitre 10), les éléments suivants peuvent notamment être relevés :

- à un taux d'évaporation de 25% (voir la figure 13.23), la médiane des RSD et l'écart interquartile (boîte) de chaque variable sont situés en-dessous du seuil fixé à 5%. Les variables 38 et 41 comprennent des valeurs aberrantes de RSD supérieures à 5% ;
- en combinant les taux de 25 et 50% (voir la figure 13.24), la médiane des RSD et l'écart interquartile (boîte) de chaque variable sont situés en-dessous du seuil fixé à 5%. Toutefois, les variables 2 et 14 comprennent des valeurs de RSD supérieures à 5% ;
- en considérant les taux de 25 à 75% (voir la figure 13.25), il n'y a pas de changement majeur par rapport à la combinaison des taux de 25 et 50% ;
- pour les taux de 25 à 90% (voir la figure 13.26), la médiane des RSD de la variable 2 est supérieure à 5%. Les boîtes des autres rapports restent stables.

Les éléments relevés ci-dessus sont également visibles sur la figure 13.27 qui illustre les valeurs moyennes des RSD de chaque variable pour les différents taux d'évaporation considérés.

Ainsi, l'ensemble de ces examens montre que les variables 2, 11 et 14 sont influencées par l'évaporation. De plus, les variables 15 et 34 présentent une dispersion des valeurs assez étendues. Par contre, l'évaporation, même jusqu'à un taux de 90%, n'a pas d'influence particulière sur les 15 variables restantes, à savoir les variables : 8, 19, 20, 23, 28, 29, 35, 37, 38, 39, 41, 42, 44, 49 et 50 ; elles correspondent aux composés suivants : l'éthylbenzène, le 1-méthyl-2-éthylbenzène, le 1,2,4-triméthylbenzène, le 1,2,3-triméthylbenzène, le 1-méthyl-3-propylbenzène, le 1-méthyl-4-propylbenzène,

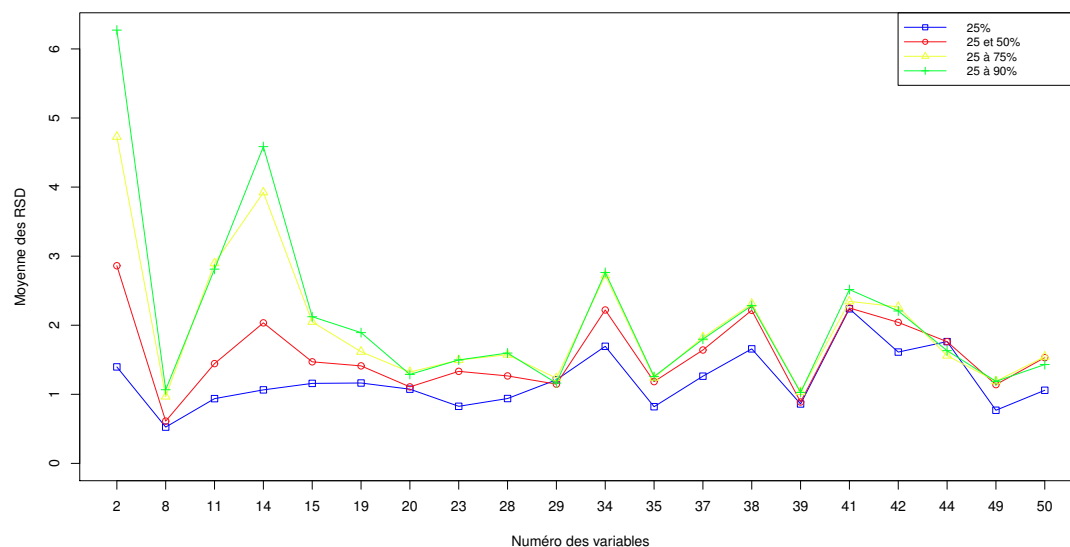


FIGURE 13.27 – Graphique représentant, pour les données IRMS, les valeurs moyennes des RSD des 20 variables pour les différents taux d'évaporation considérés (25 à 90%).

le 1,2-diméthyl-4-éthylbenzène, le 1,2-diméthyl-3-éthylbenzène, le 1,2,4,5-tétraméthylbenzène, le 1,2,3,5-tétraméthylbenzène, le 4-méthylindane, le 1,2,3,4-tétraméthylbenzène, le naphthalène, le 2-méthylnaphtalène et le 1-méthylnaphtalène.

Synthèse et discussion

La seconde évaluation de l'influence de l'évaporation sur chacune des 20 variables a montré que 15 variables ne sont pas particulièrement influencées par les effets de l'évaporation même jusqu'à un taux de 90% ; ces 15 variables sont toutes des hydrocarbures aromatiques (voir ci-dessus). Les cinq autres variables sont directement influencées par l'évaporation.

Il est également intéressant de relever que, comme cela a été observé avec les données MS, les variables qui sont directement influencées par l'évaporation concernent majoritairement des composés plus volatils que le 1-méthyl-3-éthylbenzène (composé 15, voir le tableau 9.6) ; ceci est particulièrement visible sur la figure 13.27.

Par conséquent, ces résultats sont en accord avec ce qui avait été énoncé au point 6.4.6, à savoir que les composés d'intérêt pourraient être ceux qui sont plus lourds que le décane (C_{10}) et que les hydrocarbures aromatiques sont moins sensibles au fractionnement isotopique que les alcanes.

13.2.5 Evaluation avec les 15 variables sélectionnées

La possibilité de différencier les échantillons d'essence malgré l'évaporation est réévaluée ici en ne tenant compte que des 15 variables qui ont été sélectionnées ci-dessus. Cette évaluation a également été réalisée au travers d'une analyse de groupement hiérarchique (voir le point 9.2.4). Dans un premier temps, cette analyse a été effectuée avec le premier réplica de chaque échantillon (taux d'évaporation de 0 à 90%), puis avec le pre-

mier réplica de chacun des échantillons évaporés de 25 à 90% (sans tenir compte des échantillons non évaporés). Les dendrogrammes de groupe obtenus sont illustrés sur les figures 13.28 et 13.29. Afin d'évaluer les résultats, un seuil (ligne rouge sur les dendrogrammes) a également été fixé à une distance de 0,05 correspondant à un seuil de décision fixé à 90 (coefficient de Pearson (r) * 100) qui permet ainsi de minimiser les faux positifs (voir le tableau 11.2).

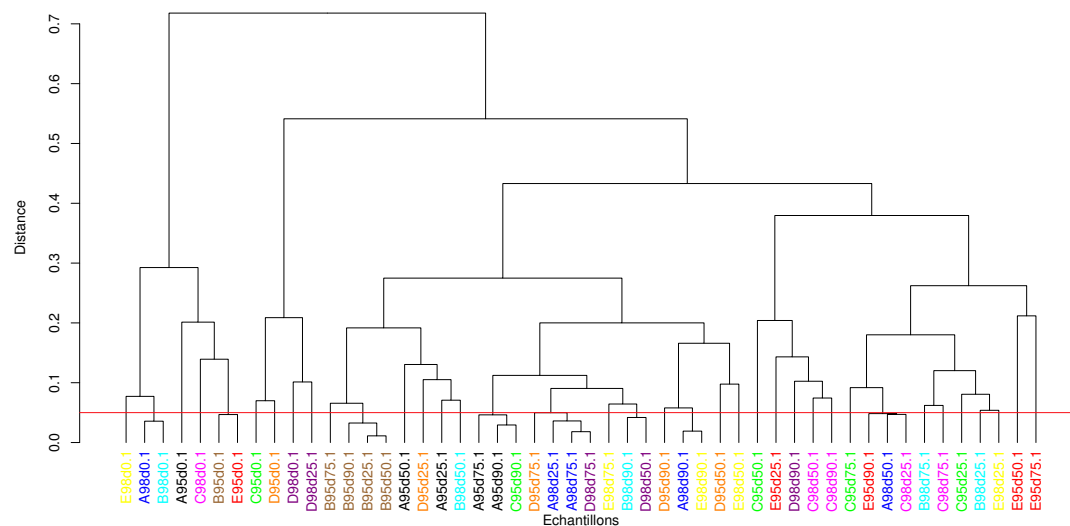


FIGURE 13.28 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés (taux d'évaporation de 0 à 90%) analysés par IRMS, construit sur la base des 15 variables sélectionnées ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

L'examen des figures 13.28 et 13.29 montre que :

- les échantillons *A95d* évaporés à 75 et 90%, les *A98d* évaporés à 25 et 75% et les *B95d* évaporés à 25, 50 et 90% sont correctement groupés. L'échantillon *B95d* évaporé à 75% correspondant aux trois échantillons précédents est situé à une distance proche de ces derniers ;
- bien que non groupées, les paires d'échantillons suivantes sont classées à une distance proche : *D98d* évaporés à 0 et 25%, *A95d* évaporés à 25 et 50%, *D98d* évaporés à 50 et 75% et *C98d* évaporés à 50 et 90% ;
- tous les échantillons non évaporés (0%) sont placés à une distance importante des échantillons correspondants évaporés ; ils sont situés sur la gauche du dendrogramme 13.28, sur deux branches très distinctes de tous les autres échantillons.

Synthèse et discussion

Malgré la nouvelle sélection des variables réalisée, les performances de classification des échantillons obtenues au travers de l'analyse de groupement hiérarchique effectuée sur la base des 15 variables retenues sont similaires à celles obtenues sur la base des sept variables sélectionnées précédemment (voir le point 13.2.3). Ainsi, le nombre d'échantillons correctement classés reste également très faible en regard des résultats obtenus avec les données MS (voir le point 13.1.3).

De plus, avec cette nouvelle sélection des variables, les échantillons non évaporés sont à nouveau classés à une distance importante de l'ensemble des échantillons évaporés aux

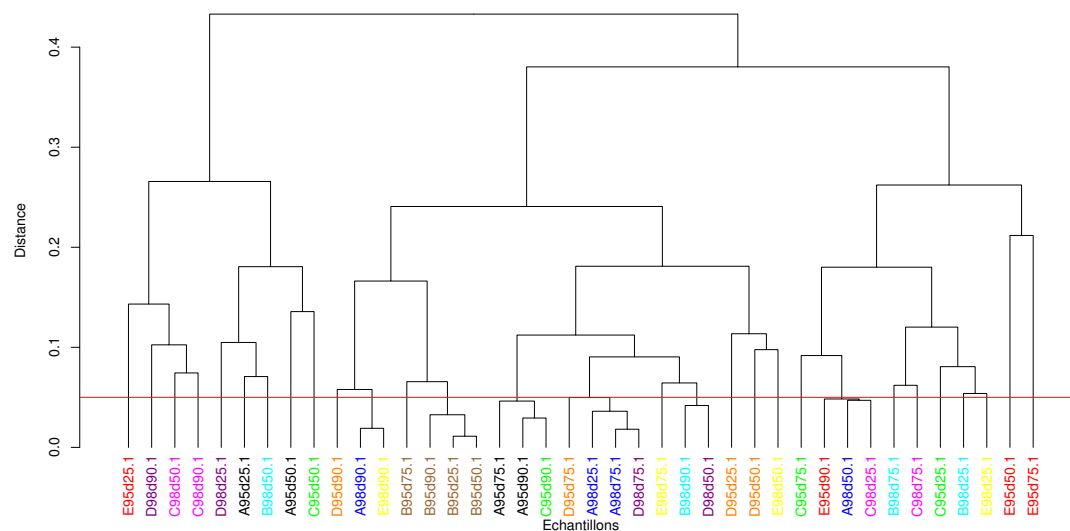


FIGURE 13.29 – Dendrogramme de groupe obtenu pour les échantillons évaporés (taux d'évaporation de 25 à 90%) analysés par IRMS, construit sur la base des 15 variables sélectionnées ; la ligne rouge indique le seuil de décision.

divers taux. Ceci montre, à nouveau, que l'évaporation des échantillons crée rapidement (à un taux d'évaporation de 25 % déjà) une modification de la composition isotopique (fractionnement) des composés étudiés. Cette modification compromet fortement la possibilité de relier les échantillons évaporés à l'échantillon non évaporé correspondant. Il est également difficile de relier entre eux les échantillons évaporés à divers taux.

Par conséquent, ces résultats démontrent que l'évaporation des échantillons d'essence compromet la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-IRMS.

13.3 Synthèse et discussion générales

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont montré que, de manière générale, les données MS et les données IRMS sont influencées par l'évaporation des échantillons d'essence. Pour les données MS, l'influence est surtout marquée à partir d'un taux d'évaporation de 75%, alors que pour les données IRMS, cette influence est déjà visible à partir d'un taux d'évaporation de 25%. Ainsi, les données MS sont moins rapidement (proportionnellement au taux d'évaporation) influencées par l'évaporation que les données IRMS.

Vu ces premiers résultats, une sélection des données a été réalisée pour les deux jeux de donnée (MS et IRMS) afin d'éliminer les variables sensibles au phénomène d'évaporation. La sélection réalisée avec les données MS a montré que parmi les 50 rapports de variables à disposition, 26 ne sont pas particulièrement influencés par les effets de l'évaporation même jusqu'à un taux de 90%. Pour les données IRMS, sept variables parmi les 20 initiales ont été retenues.

Particulièrement avec les données MS, il a pu être montré que les variables les plus sensibles à l'évaporation sont celles qui sont les plus volatiles. Cette constatation est

moins marquée avec les données IRMS. Avec les données MS, les composés plus volatils que les C_3 -alkylbenzènes sont fortement influencés par l'évaporation, ceux dont la volatilité correspond à celles des C_3 -alkylbenzènes sont moyennement influencés par l'évaporation, et ceux qui sont moins volatils que les C_3 -alkylbenzènes ne sont quasiment pas influencés par l'évaporation.

Ces constatations étaient attendues et confirment celles de différentes recherches (voir le point 6.4.6).

Les analyses de données réalisées sur la base des variables sélectionnées a montré que la GC-MS permet de classer correctement des échantillons d'essence évaporée à 25, 50, 75 et 90% avec l'échantillon correspondant non évaporé. Il a pu être montré que la classification des échantillons est due à la quasi totalité (24 sur 26) des rapports de variables retenus.

Malgré une sélection des variables, la GC-IRMS permet de classer uniquement un nombre très restreint d'échantillons. Par conséquent, les résultats obtenus avec cette technique sont nettement inférieurs à ceux obtenus par la GC-MS. Les modifications de la composition isotopique des composés d'intérêt de l'essence, causées par l'évaporation, compromettent ainsi fortement la possibilité de relier entre eux des échantillons d'essence évaporée.

La comparaison des performances entre ces deux techniques pour la classification des échantillons d'essence évaporée a montré que celles de la GC-MS sont nettement supérieures à celles de la GC-IRMS. Cette différence semble s'expliquer essentiellement par le fait que la composition isotopique de ces échantillons est plus sensible à l'évaporation que leur composition moléculaire. Toutefois, il n'est pas exclu que la robustesse de la méthode, qui a déjà été discutée aux points 10.3 et 11.3, entre également en compte. Plus particulièrement, il est possible que le domaine de linéarité de l'IRMS puisse avoir une influence sur les performances obtenues. Comme déjà mentionné, la concentration des différents composés de l'essence étant très variable, il est par conséquent difficile d'assurer que l'ensemble des composés d'intérêt soit dans ce domaine de linéarité. Cette difficulté est renforcée avec les modifications des intensités relatives des composés occasionnées par l'évaporation (voir la figure 9.1). Néanmoins, la dilution des échantillons évaporés a été adaptée (voir le point 9.1.1) afin de contrer ces modifications causées par l'évaporation.

Ainsi, l'hypothèse 3.4 ne peut être validée que partiellement. En effet, il est possible de valider que l'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS. Par contre, l'évaporation des échantillons d'essence compromet la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-IRMS.

La comparaison d'échantillons d'essence évaporée analysés par GC-MS a essentiellement été étudiée par Sandercock et Du Pasquier [Sandercock et Du Pasquier 2004a]. Les résultats obtenus ici par GC-MS sont conformes à ceux obtenus par Sandercock et Du Pasquier ; les performances de classification des échantillons obtenues dans cette recherche sont même supérieures à celles publiées par Sandercock et Du Pasquier.

Les performances de la GC-IRMS pour l'analyse d'échantillons d'essence évaporée n'ont été évaluées que succinctement (faible nombre d'échantillons) dans deux recherches [Jasper et al. 2002, Smallwood et al. 2002]. Les résultats encourageants que semblaient montrer ces deux recherches ne sont pas confirmés par les résultats obtenus dans la présente étude.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenus par GC-MS dans ce chapitre contribue à démontrer la condition de constance énoncée par Kwan [Kwan 1977]. Ainsi, ces résultats permettent de montrer que certains rapports entre des composés des échantillons d'essence restent constants malgré l'évaporation et, par conséquent, démontrent la possibilité d'inférer la source d'échantillons d'essence évaporée par GC-MS.

Par contre, les résultats obtenus par GC-IRMS ne permettent pas de démontrer cette condition de constance vu que la composition isotopique de l'essence est fortement influencée par l'évaporation. Par conséquent, ces résultats indiquent que la GC-IRMS n'est pas appropriée afin d'inférer la source d'échantillons d'essence évaporée.

13.4 Perspectives futures

Un nombre important d'échantillons ont été analysés pour évaluer l'hypothèse traitée dans ce chapitre. Comme au chapitre 11, il pourrait être envisagé d'effectuer différents traitements sur les données (MS et IRMS) à disposition afin d'évaluer l'influence sur les résultats :

- de l'utilisation d'autres méthodes de prétraitement des données MS ;
- du recours à d'autres méthodes chimiométriques pour le traitement des données MS et IRMS ; plus particulièrement il pourrait être intéressant de tester l'apport éventuel de méthodes chimiométriques supervisées.

Comme relevé ci-dessus, les performances de la GC-IRMS ont pu être influencées par la robustesse de la méthode et principalement la problématique liée au domaine de linéarité de la méthode. Afin d'évaluer cette possibilité, il pourrait être envisagé de réaliser de nouvelles mesures en se focalisant sur un nombre de composés qui seraient situés dans une portion restreinte du chromatogramme et qui présenteraient des intensités relatives comparables.

Comme discuté aux chapitres 11 et 12, il pourrait ici aussi être intéressant d'effectuer des mesures des valeurs δ^2H pour des échantillons d'essence évaporée afin d'évaluer l'éventuel apport supplémentaire de ces mesures par rapport à celles des valeurs $\delta^{13}C$. Toutefois, le potentiel de l'analyse isotopique de l'hydrogène pourrait être limité vu que la mesure des valeurs δ^2H , par rapport à celle des valeurs $\delta^{13}C$, est moins précise et semble davantage sujette au fractionnement isotopique lors de l'évaporation [Muhammad et al. 2015].

Finalement, l'influence de l'évaporation sur la composition des échantillons d'essence réalisée dans ce chapitre a été évaluée sur la base d'échantillons évaporés dans des conditions de laboratoire. Bien que cette évaluation apporte des informations très utiles, il serait intéressant d'effectuer des mesures sur des échantillons s'approchant plus de la problématique liée aux débris d'incendie, à savoir des tests où l'influence de la chaleur et de la combustion peut être évaluée. Pour ce faire, de l'essence pourrait être déposée sur des supports qui seraient ensuite brûlés. Au préalable, il y aurait évidemment lieu d'évaluer l'influence de la technique d'extraction utilisée pour extraire les résidus d'essence présents sur le support. Afin de réaliser une évaluation globale, il faudrait encore déterminer les possibles interférences causées par le support (matrice).

Chapitre 14

Discussion finale

14.1 Discussion des hypothèses de travail

Trois hypothèses de travail ont été formulées au chapitre 6, à savoir :

- Hypothèse 1 : La composition de l'essence présente une grande variabilité ;
- Hypothèse 2 : L'analyse isotopique présente un intérêt dans le domaine de l'analyse des débris d'incendie en science forensique ;
- Hypothèse 3 : L'analyse par GC-MS et par GC-IRMS permet d'inférer la source d'échantillons d'essence.

Les hypothèses 1 et 2 ont pu être validées théoriquement au début de cette recherche.

La première hypothèse a été validée sur la base des nombreux facteurs identifiés comme étant influents sur la composition finale de l'essence. Ces facteurs sont propres à la distribution des produits pétroliers en général et de l'essence en particulier ; il s'agit notamment de l'origine du pétrole brut, des procédés de raffinage et du marché de distribution complexe de l'essence. De plus, cette hypothèse était également corroborée par plusieurs publications portant sur l'analyse d'échantillons d'essence prélevés dans des stations-service.

La deuxième hypothèse a été essentiellement validée sur la base d'un ensemble de considérations découlant de la littérature traitant de l'utilisation de l'IRMS dans différents domaines.

La troisième hypothèse représentait finalement l'hypothèse qui devait être évaluée sur la base des résultats obtenus dans cette recherche. Afin d'évaluer cette hypothèse et, par conséquent, de démontrer l'identité de la source entre des échantillons d'essence, il a été nécessaire d'évaluer les conditions d'unicité et de constance énoncées par Kwan [Kwan 1977]. C'est pourquoi l'hypothèse 3 a été divisée en quatre sous-hypothèses :

- Hypothèse 3.1 : La méthodologie d'analyse mise en place est valide ;
- Hypothèse 3.2 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS ;
- Hypothèse 3.3 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS ;
- Hypothèse 3.4 : L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS.

L'hypothèse 3.1 visait à vérifier au préalable que la méthode d'analyse était valide. Les hypothèses 3.2 et 3.3 cherchaient à évaluer différents niveaux de la condition d'unicité et l'hypothèse 3.4 la condition de constance.

14.1.1 Hypothèse 3.1 : La méthodologie d'analyse mise en place est valide

Les résultats obtenus au chapitre 10 ont permis de démontrer que la méthodologie d'analyse mise en place est valide. Cette validité repose également sur les éléments et les résultats qui ont été présentés au chapitre 8. Le développement, l'optimisation et finalement la validation de la méthode utilisée pour mener cette recherche ont représenté une partie très importante de l'ensemble de cette recherche. Ces étapes indispensables ont permis de répondre aux besoins fondamentaux inhérents à une telle recherche. Ces besoins sont souvent négligés, en particulier parmi les nombreuses applications de l'IRMS qui ont été publiées dans différents domaines de la science forensique. L'évaluation méthodique et approfondie d'un appareillage combinant des analyses MS et IRMS représente, à notre connaissance, une première dans le domaine de l'analyse d'échantillons d'essence.

De plus, l'échantillonnage présenté au chapitre 7, qui repose sur les hypothèses de travail définies au chapitre 6, a permis de recueillir un nombre conséquent de prélèvements d'essence représentatifs du marché de distribution de la région lausannoise.

La combinaison des éléments mentionnés ci-dessus a permis d'obtenir des résultats fiables et représentatifs de la réalité du marché de distribution existant dans la région étudiée dans cette recherche. Par conséquent, ces bases solides ont indéniablement contribué à une interprétation aisée de ces résultats et ont permis de répondre aux hypothèses de travail qui avaient été formulées. Il a également été possible de formuler des explications pour les échantillons présentant de fortes corrélations. De plus, des perspectives de recherches futures ont également pu être identifiées.

A ce titre, il pourrait être particulièrement intéressant d'essayer d'améliorer les performances de la GC-IRMS en évaluant et en optimisant de manière plus poussée les paramètres pouvant influencer les données obtenues avec cette technique. Une des possibilités serait notamment de se focaliser sur un nombre plus restreint de composés dont l'étendue de leur concentration serait plus réduite. Ceci permettrait d'assurer que les composés d'intérêt soient tous compris dans le domaine de linéarité de l'appareil. Vu les résultats obtenus dans cette recherche, il serait évidemment intéressant de se focaliser sur les composés de l'essence les moins volatils.

14.1.2 Hypothèse 3.2 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés dans différentes stations-service, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS

L'hypothèse 3.2 a pu être validée sur la base des résultats obtenus au chapitre 11. Il a notamment pu être montré que la GC-MS et la GC-IRMS permettent de différencier des échantillons d'essence non altérée prélevés le même jour ou à des dates différentes que ce soit pour des échantillons de qualité différente provenant d'une même station ou pour des échantillons provenant de différentes stations. Les capacités de différenciation de la GC-MS se sont révélées supérieures à celle de la GC-IRMS.

14.1.3 Hypothèse 3.3 : Les échantillons d'essence non altérée, prélevés après chacun des remplissages d'une cuve, sont différenciables par GC-MS et par GC-IRMS

Les résultats présentés au chapitre 12 ont permis de valider l'hypothèse 3.3. En effet, les résultats obtenus ont notamment permis de montrer que la GC-MS et la GC-IRMS permettent de différencier des échantillons d'essence non altérée prélevés après chacun

des remplissages de la cuve d'une station-service. L'évaluation des performances des deux techniques a montré que celles de la GC-IRMS sont légèrement plus élevées que celles de la GC-MS.

14.1.4 Hypothèse 3.4 : L'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS et par GC-IRMS

L'hypothèse 3.4 n'a pu être que partiellement validée sur la base des résultats obtenus au chapitre 13. En effet, elle a pu être validée pour la composante GC-MS, mais pas pour la GC-IRMS. Bien que les données MS soient influencées par le phénomène d'évaporation des échantillons d'essence, la sélection des variables opérées dans cette recherche et leur traitement ont permis de classer correctement les échantillons évaporés à divers taux.

Malgré une sélection des variables, la GC-IRMS permet de classer correctement uniquement un nombre très restreint d'échantillons. Ces résultats démontrent que l'évaporation des échantillons d'essence compromet fortement la possibilité de les relier entre eux par GC-IRMS.

14.1.5 Synthèse

La combinaison des résultats obtenus aux chapitres 11 et 12 montre que la caractérisation, par la GC-MS et par la GC-IRMS, des échantillons d'essence non altérée permet de différencier ces échantillons. Par conséquent, ces deux méthodes permettent de répondre à la première condition énoncée par Kwan, à savoir la condition d'unicité. De plus, les résultats obtenus corroborent pleinement l'hypothèse 1 (grande variabilité de la composition de l'essence) validée au début de cette recherche ; ils confirment le fait qu'un mélange quasi unique est présent dans l'essence distribuée dans différentes stations le même jour ou à des dates différentes, et plus particulièrement qu'un nouveau mélange est créé à chaque remplissage des cuves de la station.

Ainsi, la méthodologie d'analyse mise en place dans cette recherche, aussi bien la composante MS que la composante IRMS, permet d'inférer la source d'échantillons d'essence non altérée.

Ces résultats étaient attendus puisqu'ils confirment et complètent ceux qui avaient été obtenus dans plusieurs recherches. Il a également pu être montré que les deux composantes de la méthode sont complémentaires.

Les résultats obtenus au chapitre 13 démontrent que l'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS. Ainsi, cette technique d'analyse et les traitements des données réalisés permettent de satisfaire à la condition de constance énoncée par Kwan.

Par conséquent, la composante MS de la méthodologie d'analyse mise en place dans cette recherche permet d'inférer la source d'échantillons d'essence évaporée dans des conditions de laboratoire.

Par contre, comme nous l'avons vu ci-dessus, la possibilité de différencier par GC-IRMS des échantillons d'essence évaporée est fortement compromise. Vu ces résultats, la condition de constance ne peut pas être vérifiée pour la GC-IRMS.

Ainsi, la composante IRMS de la méthodologie d'analyse mise en place dans cette recherche ne permet pas d'inférer la source d'échantillons d'essence évaporée.

Les résultats obtenus ici ne sont pas forcément ceux qui étaient escomptés au début de la recherche. Il n'était pas attendu d'obtenir d'aussi bonnes performances avec la

GC-MS et les attentes envers la GC-IRMS étaient plus élevées notamment en ce qui concerne le potentiel de cette technique avec les échantillons d'essence évaporée (voir les points 6.3 et 6.4.6). L'écart entre ces attentes et les résultats finalement obtenus s'explique, pour la composante GC-MS, par le développement de la méthode (maximisation de la résolution des composés) qui a été réalisé et par les différents prétraitements appliqués aux données MS. Plus particulièrement, la normalisation selon $a/a + b$, qui n'avait jamais été évaluée à l'ESC par le passé, a contribué de manière prépondérante à l'obtention de tels résultats. Pour la GC-IRMS, cet écart s'explique par la robustesse de la technique et par les limitations liées à la modification de la composition isotopique (fractionnement isotopique) causée par l'évaporation des échantillons d'essence.

Sur la base des éléments discutés ci-dessus, la troisième hypothèse de travail, à savoir l'hypothèse globale selon laquelle l'analyse par GC-MS et par GC-IRMS permet d'inférer la source d'échantillons d'essence ne peut être validée que pour la composante GC-MS. Ainsi, la contribution de la GC-IRMS est plus limitée et son utilisation est restreinte à l'analyse et à la comparaison d'échantillons d'essence non évaporée.

Il est important de préciser que la validation de cette hypothèse pour la composante GC-MS repose sur l'analyse d'échantillons d'essence non altérée et d'échantillons évaporés dans des conditions de laboratoire. Par conséquent, la méthodologie mise en place ne peut pas être directement appliquée à l'inférence de source de traces d'essence qui seraient retrouvées dans des débris d'incendie. Pour ce faire, il faudrait encore évaluer les influences de la technique permettant d'extraire les traces d'essence des débris, du phénomène de combustion des débris et des interférences causées par la matrice qui compose ces débris. Néanmoins, les résultats obtenus dans le cadre de cette recherche représentent le fondement d'une telle démarche.

14.2 Discussion générale

D'un point de vue plus général, l'ensemble des résultats obtenus dans cette recherche apportent des connaissances fondamentales en matière d'inférence de source. Il est notamment espéré que la réflexion et la démarche présentées dans cette recherche, illustrées au travers d'une problématique concrète, puissent aider à toute recherche traitant de l'inférence de source d'un objet d'intérêt.

L'approche présentée et les résultats obtenus soulignent l'importance de la définition de la source et de son niveau. Cette étape, qui implique d'identifier au préalable les caractéristiques (production, distribution, etc.) de la matière d'intérêt, permet notamment de définir la problématique de la recherche en aidant à formuler un ensemble d'hypothèses réalistes et fondées. Cette formulation des hypothèses permet ensuite de déterminer la stratégie et la procédure d'échantillonnage la plus adaptée à la problématique étudiée.

Les résultats obtenus montrent également la nécessité d'effectuer des mesures sur un nombre important d'échantillons afin de déterminer les distributions de l'intravariabilité et de l'intervariabilité des données fournies par la méthode analytique utilisée. Une étude approfondie et conjointe de ces deux variabilités est indispensable afin d'évaluer le pouvoir discriminant de la méthode et de démontrer la condition d'unicité, à savoir que la méthode permet de différencier les objets d'intérêt. Cette condition est la première devant être démontrée dans un processus d'inférence de source.

Il est également indispensable d'identifier l'ensemble des paramètres pouvant altérer les données obtenues par la méthode et de déterminer leur influence sur les résultats

afin d'évaluer la condition de constance, qui est la seconde condition devant être vérifiée dans un processus d'inférence de source. L'identification de ces paramètres, combinée aux étapes décrites ci-dessus, permet également de mieux définir la problématique de la recherche et de formuler des hypothèses pertinentes. De plus, cette recherche a montré que cette étape peut également conditionner les choix devant être faits lors du développement de la méthode analytique.

L'ensemble de ces considérations démontre l'importance de prendre le temps de mener une réflexion globale de la problématique à étudier avant de procéder à l'échantillonnage et aux analyses des objets d'intérêt.

Sur la base des résultats obtenus dans cette recherche, la méthodologie d'analyse (composantes MS et IRMS) mise en place pourrait être appliquée à des questions opérationnelles réelles portant sur l'inférence de source commune entre des échantillons d'essence non altérés. De telles questions apparaissent notamment dans les situations suivantes :

- de l'essence liquide est retrouvée sur deux lieux d'incendie (par exemple dans des dispositifs incendiaires) ;
- de l'essence liquide est retrouvée sur les lieux d'un incendie et un jerrican contenant de l'essence liquide est découvert chez un suspect.

La composante MS de la méthodologie pourrait même être mise en oeuvre dans des cas où l'une, voire les deux essences liquides seraient évaporées.

Ce travail se focalise essentiellement sur la problématique d'inférence de source d'essence dans le domaine de l'analyse des débris d'incendie. Néanmoins, il est évident que les résultats obtenus dans cette recherche peuvent être transposés à d'autres domaines de la science forensique ou à des domaines connexes. Ces données, à la fois théoriques et analytiques, peuvent en effet servir à diverses problématiques liées aux produits issus du pétrole dans lesquelles la question d'inférer la source de tels produits est en jeu. Ainsi, les résultats de cette étude représentent des apports intéressants notamment pour des cas de vols de carburants, d'actes préparatoires de vandalisme, d'agressions avec un produit inflammable et de pollutions environnementales (sols et eaux).

14.3 Perspectives futures

Plusieurs perspectives futures ont déjà été discutées dans les chapitres 11, 12 et 13 (voir les points 11.4, 12.4, 13.4).

Dans le but de développer une méthodologie d'analyse permettant l'inférence de source de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendie, les recherches futures et complémentaires devraient se focaliser sur l'utilisation de la GC-MS. Ces recherches devraient notamment porter sur des évaluations plus approfondies de l'utilisation de la GC-MS, à savoir notamment l'évaluation des influences de la technique d'extraction, de la combustion et des interférences causées par la matrice. Cette prise de position repose premièrement sur les performances globales obtenues avec la GC-MS qui sont meilleures que celles de la composante GC-IRMS, plus particulièrement lors de l'analyse des échantillons d'essence évaporée. En effet, il a pu être montré que l'évaporation des échantillons d'essence compromet fortement la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-IRMS. De plus, la robustesse plus élevée de la GC-MS et son utilisation plus aisée que la GC-IRMS sont également des critères qui parlent en faveur de la GC-MS.

Si l'accent semble devoir être mis sur l'utilisation de la GC-MS, il ne faut pas pour autant délaissier totalement les recherches avec l'IRMS. En effet, plusieurs pistes de recherches ont été relevées en lien avec l'analyse d'échantillons d'essence, notamment des analyses se focalisant sur un nombre restreint de composés (peu volatils) et présentant des intensités relatives comparables ou la mesure des valeurs δ^2H d'échantillons d'essence.

Le recours à la GC-IRMS pour l'analyse d'autres produits inflammables que l'essence pourrait évidemment être envisagé. L'analyse de produits dont la composition est moins complexe que celle de l'essence, tel que les alcools dénaturés (alcool à brûler par exemple) ou les essences de térébenthine, pourrait notamment présenter un intérêt particulier pour la comparaison d'échantillons. En effet, vu le nombre restreint de composés présents dans ces produits, une comparaison basée sur les proportions relatives des composés obtenues par GC-MS est plus difficilement réalisable.

Chapitre 15

Conclusion

Lors d'incendies volontaires, les investigateurs appelés sur les lieux recherchent d'une part des preuves qui démontrent le caractère délibéré de l'acte et d'autre part des indices permettant d'identifier le(s) auteur(s) de l'infraction. L'identification des auteurs n'est pas aisée car les traces permettant d'identifier des personnes sont souvent détruites lors de l'incendie et également lors des actions entreprises par les secours, notamment lors de l'extinction du sinistre. Lorsque de l'essence est employée par l'auteur pour allumer et/ou propager le sinistre, l'inférence de la source de l'essence peut permettre d'établir un lien entre l'incendie et une source potentielle. Un tel lien peut exister notamment dans les situations suivantes :

- de l'essence **liquide** est retrouvée sur deux lieux d'incendie (par exemple dans des dispositifs incendiaires) ;
- de l'essence **liquide** est retrouvée sur les lieux d'un incendie et un jerrican contenant de l'essence **liquide** est découvert chez un suspect ;
- des **traces** d'essence sont détectées sur les lieux d'un incendie et de l'essence **liquide** de comparaison a été prélevée dans une station-service située à proximité de l'incendie ;
- des **traces** d'essence sont détectées dans un prélèvement de débris d'incendie et un jerrican contenant de l'essence **liquide** est découvert chez un suspect ;
- des **traces** d'essence sont détectées sur les lieux d'un incendie et sur les mains et/ou les habits d'un suspect ;
- des **traces** d'essence ont été détectées dans des prélèvements provenant de deux incendies.

Ainsi, l'inférence de la source du produit inflammable constitue une alternative intéressante pour fournir des éléments de preuve suite à un événement, tel qu'un incendie volontaire, dans lequel les preuves matérielles laissées par l'auteur sont rares.

Le but principal de cette recherche était le développement d'une méthode d'analyse d'échantillons d'essence par GC-IRMS, méthode pas routinière et peu étudiée en science forensique, puis l'évaluation de son potentiel à inférer la source de traces d'essence en comparaison aux performances de la GC-MS.

Un appareillage permettant d'analyser simultanément les échantillons par MS et par IRMS a été utilisé dans cette recherche. Une méthode d'analyse a été développée, puis optimisée et finalement validée pour cet appareillage.

Par la suite, des prélèvements d'essence provenant d'un échantillonnage conséquent et représentatif du marché de la région lausannoise ont été analysés. Finalement, les données obtenues ont été traitées et interprétées à l'aide de méthodes chimiométriques. L'ensemble de cette démarche s'inscrit notamment dans le cadre d'une approche métho-

dologique visant à appliquer l'IRMS de manière à fournir une interprétation correcte et pertinente des résultats obtenus.

Les analyses effectuées ont permis de montrer que la méthodologie mise en place, aussi bien pour la composante MS que pour l'IRMS, permet de différencier des échantillons d'essence non altérée provenant de différentes stations-service. Il a également pu être démontré qu'à chaque nouveau remplissage des cuves d'une station-service, la composition de l'essence distribuée par cette station est quasi unique. Ces résultats représentent les fondements de l'inférence de source d'échantillons d'essence non altérée. Les performances des deux composantes de la méthode sont différentes en fonction des comparaisons considérées. La GC-MS permet une meilleure différenciation d'échantillons prélevés dans différentes stations, alors que la GC-IRMS est plus performante lorsqu'il s'agit de comparer des échantillons collectés après chacun des remplissages d'une cuve.

La confrontation des résultats obtenus avec les informations à disposition sur l'échantillonnage et le marché de distribution de l'essence a également permis de montrer que la composition moléculaire (MS) des échantillons d'essence reflète certaines caractéristiques du marché de distribution et qu'elle permet ainsi de mettre en évidence certaines relations au niveau de la marque et/ou de la proximité géographique entre les échantillons provenant de certaines stations. La mise en évidence de telles relations est moins aisée sur la base de la composition isotopique (IRMS) des échantillons.

Ainsi, l'ensemble de ces éléments indique que les deux composantes de la méthode peuvent être complémentaires pour l'analyse d'échantillons d'essence non altérée.

Les résultats obtenus dans cette étude ont également permis de montrer que l'évaporation des échantillons d'essence ne compromet pas la possibilité de grouper des échantillons de même source par GC-MS. Il est toutefois nécessaire d'effectuer une sélection des variables afin d'éliminer celles qui sont influencées par le phénomène d'évaporation.

Par contre, les analyses effectuées ont montré que l'évaporation des échantillons d'essence a une forte influence sur la composition isotopique des échantillons. Cette influence est tellement prononcée qu'il n'est pas possible, même en effectuant une sélection des variables, de grouper correctement des échantillons évaporés par GC-IRMS.

Par conséquent, seule la composante MS de la méthodologie mise en place permet d'inférer la source d'échantillons d'essence évaporée.

Les échantillons d'essence évaporée analysés dans cette recherche ont été évaporés dans des conditions de laboratoire. Par conséquent, il est nécessaire que des recherches complémentaires soient menées avant d'envisager de pouvoir appliquer la méthodologie mise en place à des débris d'incendie qui contiendraient des traces d'essence.

Bibliographie

- Alexander, J., Mashak, G., Kapitan, N. et Siegel, J. A. 1987, 'Fluorescence of petroleum products II. Three-dimensional fluorescence plots of gasolines', *Journal of Forensic Sciences* **32**(1), 72–86.
- Alimi, H., Ertel, T. et Schug, B. 2003, 'Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants : literature review', *Environmental Forensics* **4**(1), 25–38.
- Almirall, J. R. et Furton, K. G. 2004, 'Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with the forensic analysis of fire debris', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **71**(1), 51–67.
- ASTM Standard E1618 2014, *Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Baly, P. 1998, Etude du marché suisse de l'essence : Importations et productions locales, quelles perspectives y a-t-il de pouvoir différencier deux essences de production différente ?, Séminaire de 3ème année, Université de Lausanne, Ecole des sciences criminelles, Institut de police scientifique.
- Barnes, A. T., Dolan, J. A., Kuk, R. J. et Siegel, J. A. 2004, 'Comparison of gasolines using gas chromatography-mass spectrometry and target ion response', *Journal of Forensic Sciences* **49**(5), 1018–1023.
- Beebe, K. R., Pell, R. J. et Beth Seasholtz, M. 1998, *Chemometrics : a practical guide*, Wiley, New York.
- Benson, S., Lennard, C., Maynard, P. et Roux, C. 2006, 'Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry – A review', *Forensic Science International* **157**(1), 1–22.
- Bertsch, W., Holzer, G. et Sellers, C. S. 1993, *Chemical analysis for the arson investigator and attorney*, Hüthig, Heidelberg.
- Bertsch, W., Sellers, C. S., Babin, K. et Holzer, G. 1988, 'Automation in the chemical analysis of suspect arson samples by GC/MS. A systematic approach', *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* **11**(11), 815–819.
- Besson, L. 2007, Inférence de source de traces d'essence retrouvées dans des débris d'incendies : évaluation de la contribution de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à rapport isotopique, Mémoire intermédiaire de thèse, Université de Lausanne, Ecole des sciences criminelles, Institut de police scientifique.
- Biedermann, A., Taroni, F., Delémont, O., Semadeni, C. et Davison, A. C. 2005a, 'The evaluation of evidence in the forensic investigation of fire incidents (Part I) : an approach using Bayesian networks', *Forensic Science International* **147**(1), 49–57.

- Biedermann, A., Taroni, F., Delémont, O., Semadeni, C. et Davison, A. C. 2005*b*, 'The evaluation of evidence in the forensic investigation of fire incidents. Part II. Practical examples of the use of Bayesian networks', *Forensic Science International* **147**(1), 59–69.
- Bjoroy, M., Hall, K., Gillyon, P. et Jumeau, J. 1991, 'Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oils', *Chemical Geology* **93**(1-2), 13–20.
- Blessing, M., Jochmann, M. A. et Schmidt, T. C. 2008, 'Pitfalls in compound-specific isotope analysis of environmental samples', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **390**(2), 591–603.
- Booksh, K. S. 2000, Chemometric methods in process analysis, in R. A. Meyers, ed., 'Encyclopedia of analytical chemistry', John Wiley and Sons Ltd, Chichester, pp. 8145–8169.
- Bouchard, D., Hunkeler, D. et Höhener, P. 2008, 'Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of *n*-alkanes and aromatic compounds in unsaturated sand.', *Organic Geochemistry* **39**(1), 23–33.
- Boyd, T. J. et Coffin, R. B. 2004, 'Use of stable carbon isotopes and multivariate statistics to source-apportion fuel hydrocarbons', *Environmental Research, Engineering and Management* **4**(30), 28–35.
- Boyd, T. J., Osburn, C. L., Johnson, K. J., Birgl, K. B. et Coffin, R. B. 2006, 'Compound-specific isotope analysis coupled with multivariate statistics to source-apportion hydrocarbon mixtures', *Environmental Science and Technology* **40**(6), 1916–1924.
- Brand, W. A. 1996, 'High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry', *Journal of Mass Spectrometry* **31**(3), 225–235.
- Brenna, J. T., Corso, T. N., Tobias, H. J. et Caimi, R. J. 1997, 'High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry', *Mass Spectrometry Reviews* **16**(5), 227–258.
- Budzinski, H., Mazéas, L. et Le Menach, K. 2003, '¹³C analysis of PAH : A new dimension in source assessment studies', *Chimia* **57**(1/2), 41–43.
- Caddy, B., Smith, F. P. et Macy, J. 1991, 'Methods of fire debris preparation for detection of accelerants', *Forensic Science Review* **3**, 57–69.
- Carraze, B., Delafoy, J., Bertin, J., Beziau, J.-F. et Lange, C. M. 2004, 'Mass spectral fingerprints of detergents in gasolines using electrospray ionization', *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **18**(4), 451–457.
- Carter, J. F. et Barwick, V. J. 2011, *Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry*, FIRMS.
- Carter, J. F., Sleeman, R., Hill, J. C., Idoine, F. et Titterton, E. L. 2005, 'Isotope ratio mass spectrometry as a tool for forensic investigation (examples from recent studies)', *Science and Justice* **45**(3), 141–149.
- Casamento, S. 2005, Development and validation of accelerant recovery techniques at fire scenes, PhD thesis, University of Technology, Sydney.
- Chalmers, D., Yan, S. X., Cassista, A., Hrynychuk, R. et Sandercock, P. M. L. 2001, 'Degradation of gasoline, barbecue starter fluid, and diesel fuel by microbial action in soil', *Journal of the Canadian Society of Forensic Science* **34**(2), 49–62.
- Chan, L. 1981, 'The determination of tetraalkyl lead compounds in petrol using combined gas chromatography-atomic absorption spectrometry', *Forensic Science International* **18**(1), 57–62.

- Chasteen, C. E. 2004, Essential tools for the analytical laboratory : facilities, equipment, and standard operating procedures, *in* J. R. Almirall et K. G. Furton, eds, 'Analysis and interpretation of fire scene evidence', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Christensen, J. H., Hansen, A. B., Tomasi, G., Mortensen, J. et Andersen, O. 2004, 'Integrated methodology for forensic oil spill identification', *Environmental Science and Technology* **38**(10), 2912–2918.
- Christensen, J. H. et Tomasi, G. 2007, A multivariate approach to oil hydrocarbon fingerprinting and spill source identification, *in* Z. Wang et S. A. Stout, eds, 'Oil spill environmental forensics : fingerprinting and source identification', Elsevier, Amsterdam.
- Coplen, T. B. 1996, 'New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data', *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(17), 3359–3360.
- Coplen, T. B., Brand, W. A., Gehre, M., Gröning, M., Meijer, H. A. J., Toman, B. et Verkouteren, R. M. 2006, 'New guidelines for $\delta^{13}C$ measurements', *Analytical Chemistry* **78**(7), 2439–2441.
- Coplen, T. B., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Ding, T., Holden, N. E., Hopple, J. A., Krouse, H. R., Lamberty, A., Peiser, H. S., Révész, K., Rieder, S. E., Rosman, K. J. R., Roth, E., Taylor, P. D. P., Vocke Jr., R. D. et Xiao, Y. K. 2002, 'Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC technical report)', *Pure and Applied Chemistry* **74**(10), 1987–2017.
- Cornu, Y.-A. 2010, 'Le diesel contaminé à l'essence menace les moteurs', *Bon à savoir* **4**, 36–37.
- Daling, P. S., Faksness, L.-G., Hansen, A. B. et Stout, S. A. 2002, 'Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting', *Environmental Forensics* **3**(3-4), 263–278.
- Davidson, J. M. et Creek, D. N. 2000, 'Using the gasoline additive MTBE in forensic environmental investigations', *Environmental Forensics* **1**, 31–36.
- de Hoffmann, E. et Stroobant, V. 2005, *Spectrométrie de masse*, 3e edn, Dunod, Paris.
- DeHaan, J. D. 2002, *Kirk's fire investigation*, fifth edn, Brady, Prentice Hall, New Jersey.
- DeHaan, J. D. et Bonarius, K. 1988, 'Pyrolysis products of structure fires', *Journal of the Forensic Science Society* **28**, 299–309.
- Delémont, O. et Martin, J.-C. 2007, 'Application of computational fluid dynamics modeling in the process of forensic fire investigation : problems and solutions', *Forensic Science International* **167**(2-3), 127–135.
- Doble, P., Sandercock, M., Du Pasquier, E., Petocz, P., Roux, C. et Dawson, M. 2003, 'Classification of premium and regular gasoline by gas chromatography/mass spectrometry, principal component analysis and artificial neural networks', *Forensic Science International* **132**(1), 26–39.
- Dolan, J. A. 2004, Analytical methods for the detection and characterization of ignitable liquid residues from fire debris, *in* J. R. Almirall et K. G. Furton, eds, 'Analysis and interpretation of fire scene evidence', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Dolan, J. A. et Ritacco, C. J. 2002, Gasoline comparisons by gas chromatography-mass spectrometry utilizing an automated approach to data analysis, *in* 'Proceedings of the American Academy of Forensic Sciences', Vol. 8, B70, p. 62.
- Drysdale, D. 1998, *An introduction to fire dynamics*, second edn, John Wiley and Sons Ltd, Chichester.

- Eglinton, G. et Calvin, M. 1967, 'Chemical fossils', *Scientific American* **216**(1), 32–43.
- Eide, I. et Zahlse, K. 2005, 'A novel method for chemical fingerprinting of oil and petroleum products based on electrospray mass spectrometry and chemometrics', *Energy and Fuels* **19**, 964–967.
- Finnigan™ 2004, 'GC-C/TCIII Product Brochure. Thermo Electron Corporation'.
- Flumignan, D. L., de Oliveira Ferreira, F., Tininis, A. G., Lopes, M. N. et de Oliveira, J. E. 2008, 'Development, optimization and validation of gas chromatographic fingerprinting of brazilian commercial gasoline for quality control', *Journal of Chromatography A* **1202**(2), 181–188.
- Frank, H. A. 1980, 'Lead alkyl components as discriminating factors in the comparison of gasolines', *Journal of the Forensic Science Society* **20**, 285–292.
- Frysiner, G. S. et Gaines, R. B. 2002, 'Forensic analysis of ignitable liquids in fire debris by comprehensive two-dimensional gas chromatography', *Journal of Forensic Sciences* **47**(3), 471–482.
- Fuex, A. N. 1977, 'The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration', *Journal of Geochemical Exploration* **7**, 155–188.
- Furton, K. G. et Harper, R. J. 2004, Detection of ignitable liquid residues in fire scenes : accelerant detection canine (ADC) teams and other field tests, in J. R. Almirall et K. G. Furton, eds, 'Analysis and interpretation of fire scene evidence', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Gaines, R. B., Hall, G. J., Frysiner, G. S., Gronlund, W. R. et Juare, K. L. 2006, 'Chemometric determination of target compounds used to fingerprint unweathered diesel fuels', *Environmental Forensics* **7**(1), 77–87.
- Gassner, A.-L. 2004, Organisation du marché de l'essence en Suisse, Séminaire de 4ème année, Université de Lausanne, Ecole des sciences criminelles, Institut de police scientifique.
- Gentile, N. 2014, Exploration of the contribution of isotope ratio mass spectrometry to the investigation of explosives, Thèse de doctorat, Université de Lausanne, Ecole des sciences criminelles, Institut de police scientifique.
- Gentile, N., Besson, L., Pazos, D., Delémont, O. et Esseiva, P. 2011, 'On the use of IRMS in forensic science : Proposals for a methodological approach', *Forensic Science International* **212**(1-3), 260–271.
- Gentile, N., Siegwolf, R. T. W., Esseiva, P., Doyle, S., Zollinger, K. et Delémont, O. 2015, 'Isotope ratio mass spectrometry as a tool for source inference in forensic science : A critical review', *Forensic Science International* **251**, 139–158.
- Gilbert, M. W. 1998, 'The use of individual extracted ion profiles versus summed extracted ion profiles in fire debris analysis', *Journal of Forensic Sciences* **43**(4), 871–876.
- Gilmour, I., Swart, P. K. et Pillinger, C. T. 1984, 'The carbon isotopic composition of individual petroleum lipids', *Organic Geochemistry* **6**, 665–670.
- Goldstein, A. H. et Shaw, S. L. 2003, 'Isotopes of volatile organic compounds : an emerging approach for studying atmospheric budgets and chemistry', *Chemical Reviews* **103**, 5025–5048.
- Goupy, J. et Creighton, L. 2006, *Introduction aux plans d'expériences*, 3e edn, Dunod, Paris.
- Grob, K. 2001, *Split and splitless injection for quantitative gas chromatography*, fourth edn, Wiley-VCH, Weinheim.

- Guibet, J.-C. 1997, *Carburants et moteurs*, Vol. Tome 1, Editions Technip, Paris.
- Hansen, A. B., Daling, P. S., Faksness, L.-G., Sørheim, K. R., Kienhuis, P. et Duus, R. 2007, Emerging CEN methodology for oil spill identification, in Z. Wang et S. A. Stout, eds, 'Oil spill environmental forensics : fingerprinting and source identification', Elsevier, Amsterdam.
- Haraczaj, N., Remillon, C., Ducrozet, A., Sauleau, C., Crispino, F., Frere, B., Cognon, G., Hoffmann, A. et Arpino, P. 2015, 'Forensic application of Carburane - a quality control software for the characterisation and differentiation of gasoline petroleum fractions used as fire accelerants. An intelligence approach', *Australian Journal of Forensic Sciences* **47**(2), 127–137.
- Harrington, R. R., Poulson, S. R., Drever, J. I., Colberg, P. J. S. et Kelly, E. F. 1999, 'Carbon isotope systematics of monoaromatic hydrocarbons : vaporization and adsorption experiments', *Organic Geochemistry* **30**(8a), 765–775.
- Harris, S. A., Whiticar, M. J. et Eek, M. K. 1999, 'Molecular and isotopic analysis of oils by solid phase microextraction of gasoline range hydrocarbons', *Organic Geochemistry* **30**(8, Part 1), 721–737.
- Harvey, S. D., Jarman, K. H., Moran, J. J., Sorensen, C. M. et Wright, B. W. 2012, 'Characterization of diesel fuel by chemical separation combined with capillary gas chromatography (GC) isotope ratio mass spectrometry (IRMS)', *Talanta* **99**, 262–269.
- Hayes, J. M., Freeman, K. H., Popp, B. N. et Hoham, C. H. 1990, 'Compound-specific isotopic analyses : a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes', *Organic Geochemistry* **16**(4-6), 1115–1128.
- Hennig, H. J. 1982, 'Möglichkeiten der Differenzierung von Mineralölen, Gasölen und Vergaserkraftstoffen mit Hilfe der Gaschromatographie', *Archiv für Kriminologie* **170**, 12–20.
- Heo, S.-Y., Shin, W.-J., Lee, S.-W., Bong, Y.-S. et Lee, K.-S. 2012, 'Using stable isotope analysis to discriminate gasoline on the basis of its origin', *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **26**(5), 517–522.
- Hirz, R. 1989, 'Gasoline brand identification and individualization of gasoline lots', *Journal of the Forensic Science Society* **29**, 91–101.
- Hoogewerff, J. 2005, Variation of trace elements and isotopes in nature, in 'NITECRIME Workshop "Forensic chemometrics of elemental and isotopic data"', Sitges, Spain, pp. 6–13.
- Hupp, A. M., Marshall, L. J., Campbell, D. I., Waddell Smith, R. et McGuffin, V. L. 2008, 'Chemometric analysis of diesel fuel for forensic and environmental applications', *Analytica Chimica Acta* **606**(2), 159–171.
- IAAI 1988, 'Guidelines for laboratories performing chemical and instrumental analyses of fire debris samples. Prepared by the Forensic Science and Engineering Committee of the International Association of Arson Investigators', *The Fire and Arson Investigator* **38**(4), 45–48.
- Inman, K. et Rudin, N. 2001, *Principles and practices of criminalistics : the profession of forensic science*, CRC Press LLC, Boca Raton.
- Jasper, J. P., Edwards, J. S. et Ford, L. C. 2001, 'A novel method for arson accelerant analysis : gas chromatography / isotope ratio mass spectrometry'. Disponible à : <http://www.molecularisotopes.com/pdfs/Arson%20Stable%20Isotope%20Analysis.pdf>.

- Jasper, J. P., Edwards, J. S., Ford, L. C. et Corry, R. A. 2002, 'Putting the arsonist at the scene : "DNA" for the fire investigator ?', *Fire and Arson Investigator* **January**, 30–34.
- Johnson, G. W. et Ehrlich, R. 2002, 'State of the art report on multivariate chemometric methods in environmental forensics', *Environmental Forensics* **3**(1), 59–79.
- Kaplan, I. R., Galperin, Y., Lu, S.-T. et Lee, R.-P. 1997, 'Forensic environmental geochemistry : differentiation of fuel-types, their sources and release time', *Organic Geochemistry* **27**(5/6), 289–317.
- Keto, R. O. 1995, 'GC/MS data interpretation for petroleum distillate identification in contaminated arson debris', *Journal of Forensic Sciences* **40**(3), 412–423.
- Keto, R. O. et Wineman, P. L. 1991, 'Detection of petroleum-based accelerants in fire debris by target compound gas chromatography/mass spectrometry', *Analytical Chemistry* **63**(18), 1964–1971.
- Kirkbride, K. P., Yap, S. M., Andrews, S., Pigou, P. E., Klass, G., Dinan, A. C. et Peddie, F. L. 1992, 'Microbial degradation of petroleum hydrocarbons : implications for arson residue analysis', *Journal of Forensic Sciences* **37**(6), 1585–1599.
- Kwan, Q. Y. 1977, Inference of identity of source, PhD thesis, University of California, Berkeley.
- Leardi, R. 2009, 'Experimental design in chemistry : A tutorial', *Analytica Chimica Acta* **652**(1-2), 161–172.
- Lefebvre, G. 1978, *Chimie des hydrocarbures*, Éditions Technip, Paris.
- Lennard, C. J., Tristan Rochoaix, V., Margot, P. et Huber, K. 1995, 'A GC-MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants', *Science and Justice* **35**(1), 19–30.
- Lentini, J. J. 2001, 'Persistence of floor coating solvents', *Journal of Forensic Sciences* **46**(6), 1470–1473.
- Lentini, J. J. 2006, Analysis of ignitable liquid residues, in 'Scientific protocols for fire investigation', CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, pp. 137–202.
- Lentini, J. J., Dolan, J. A. et Cherry, C. 2000, 'The petroleum-laced background', *Journal of Forensic Sciences* **45**(5), 968–989.
- Li, Y., Xiong, Y., Fang, C., Liang, Q., Zhang, J. et Peng, P. 2011, 'A new application of headspace single-drop microextraction technique for compound specific carbon isotopic determination of gasoline range hydrocarbons', *Organic Geochemistry* **42**(5), 559–565.
- Lichtfouse, E. 2000, 'Compound-specific isotope analysis. Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport', *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **14**(15), 1337–1344.
- Mann, D. C. 1987a, 'Comparison of automotive gasolines using capillary gas chromatography I : comparison methodology', *Journal of Forensic Sciences* **32**(3), 606–615.
- Mann, D. C. 1987b, 'Comparison of automotive gasolines using capillary gas chromatography II : limitations of automotive gasoline comparisons in casework', *Journal of Forensic Sciences* **32**(3), 616–628.
- Mann, D. C. 2000, 'In search of the perfect container for fire debris evidence', *Fire and Arson Investigator* **50**(3), 21–25.

- Mann, D. C. et Gresham, W. R. 1990, 'Microbial degradation of gasoline in soil', *Journal of Forensic Sciences* **35**(4), 913–923.
- Mansuy, L., Philp, R. P. et Allen, J. 1997, 'Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples', *Environmental Science and Technology* **31**(12), 3417–3425.
- Marshall, L. J., McIlroy, J. W., McGuffin, V. L. et Waddell Smith, R. 2009, 'Association and discrimination of diesel fuels using chemometric procedures', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **394**(8), 2049–2059.
- Martin, J.-C. et Comment, S. 2003, *Utilisation des réseaux de neurones pour l'analyse de débris d'incendie*, Projet FNRS n° 11-54007.98. Université de Lausanne, Ecole des sciences criminelles, Institut de police scientifique.
- Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., De Jong, S., Lewi, P. J. et Smeyers-Verbeke, J. 1997, *Handbook of chemometrics and qualimetrics : Part A*, Elsevier, Amsterdam.
- Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Deming, S. N., Michotte, Y. et Kaufman, L. 1988, *Chemometrics : a textbook*, Elsevier, Amsterdam.
- Matthews, D. E. et Hayes, J. M. 1978, 'Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry', *Analytical Chemistry* **50**(11), 1465–1473.
- Mauzey, D. 1979, 'Notes : C.A.C. Tour of union oil research center', *Arson Analysis Newsletter* **3**(4), 25–27.
- Mazeas, L. et Budzinski, H. 2002, 'Molecular and stable carbon isotopic source identification of oil residues and oiled bird feathers sampled along the Atlantic coast of France after the Erika oil spill', *Environmental Science and Technology* **36**(2), 130–137.
- Mazeas, L., Budzinski, H. et Raymond, N. 2002, 'Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation', *Organic Geochemistry* **33**(11), 1259–1272.
- Meier-Augenstein, W. 1999, 'Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry', *Journal of Chromatography A* **842**, 351–371.
- Meier-Augenstein, W. 2002, 'Stable isotope analysis of fatty acids by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry', *Analytica Chimica Acta* **465**(1-2), 63–79.
- Meier-Augenstein, W. et Liu, R. H. 2004, Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry, in J. Yinon, ed., 'Advances in forensic applications of mass spectrometry', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Merlin, F.-X. 2008, *Guide d'intervention chimique : essence sans plomb*, Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux (Cedre).
- Miller, J. N. et Miller, J. C. 2010, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th edn, Pearson Education Limited.
- Morrison, R. D. 2000a, Chemistry and transport of petroleum hydrocarbons, in 'Environmental forensics : principles and applications', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Morrison, R. D. 2000b, 'Critical review of environmental forensic techniques : Part I', *Environmental Forensics* **1**, 157–173.
- Morrison, R. D. 2000c, 'Critical review of environmental forensic techniques : Part II', *Environmental Forensics* **1**, 175–195.

- Morrison, R. D. 2000*d*, Forensic techniques used in environmental litigation, in 'Environmental forensics : principles and applications', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Moss, R. D., Guinther, C. A. et Thaman, R. N. 1982, 'The analysis of gasoline dye in fire debris samples by thin layer chromatography', *Arson Analysis Newsletter* **6**(1), 1–14.
- Muccio, Z. 2010, Isotope ratio mass spectrometry - A rapidly developing tool for forensic samples, PhD thesis, The College of Arts and Sciences of Ohio University.
- Muhammad, S. A., Frew, R. D. et Hayman, A. R. 2013, 'Forensic differentiation of diesel fuels using hydrocarbon isotope fingerprints', *Central European Geology* **56**(1), 19–37.
- Muhammad, S. A., Hayman, A. R., Van Hale, R. et Frew, R. D. 2015, 'Assessing carbon and hydrogen isotopic fractionation of diesel fuel n-alkanes during progressive evaporation', *Journal of Forensic Sciences* **60**(S1), S56–S65.
- Nations Unies 2013, *Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH)*, Cinquième édition révisée, New York et Genève.
- Newman, R. 2004*a*, Interpretation of laboratory data, in N. Nic Daeid, ed., 'Fire investigation', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Newman, R. 2004*b*, Modern laboratory techniques involved in the analysis of fire debris samples, in N. Nic Daeid, ed., 'Fire investigation', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Nic Daeid, N., Buchanan, H. A. S., Savage, K. A., Fraser, J. G. et Cresswell, S. L. 2010, 'Recent advances in the application of stable isotope ratio analysis in forensic chemistry', *Australian Journal of Chemistry* **63**(1), 3–7.
- O'Malley, V. P., Abrajano, T. A. et Hellou, J. 1994, 'Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual PAH from environmental samples : can PAH sources be apportioned?', *Organic Geochemistry* **21**(6-7), 809–822.
- O'Malley, V. P., Abrajano, T. A. et Hellou, J. 1996, 'Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland', *Environmental Science and Technology* **30**(2), 634–639.
- O'Sullivan, G. et Kalin, R. M. 2008, 'Investigation of the range of carbon and hydrogen isotopes within a global set of gasolines', *Environmental Forensics* **9**(2-3), 166 – 176.
- Paul, D., Skrzypek, G. et Forizs, I. 2007, 'Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales - a review', *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **21**(18), 3006–3014.
- Pavon, J. L. P., Sanchez, M. D., Pinto, C. G., Laespada, M. E. F., Cordero, B. M. et Pena, A. G. 2003, 'A method for the detection of hydrocarbon pollution in soils by headspace mass spectrometry and pattern recognition techniques', *Analytical Chemistry* **75**(9), 2034–2041.
- Pearce, W. E. 1976, 'Study of gasoline dyes', *Arson Analysis Newsletter* **1**(3), 1–2.
- Pert, A. D., Baron, M. G. et Birkett, J. W. 2006, 'Review of analytical techniques for arson residues', *Journal of Forensic Sciences* **51**(5), 1033–1049.
- Peschier, L. J. C. 2003, 'Comparison studies of automotive gasoline', *Forensic Science International* **136**(supplement 1), 139.
- Petrisor, I. G. 2006, 'How to use stable isotope analysis', *Environmental Forensics* **7**(3), 187–188.

- Philp, R. P. 2007, 'The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies : a review', *Environmental Chemistry Letters* **5**(2), 57–66.
- Philp, R. P., Allen, J. et Kuder, T. 2002, 'The use of the isotopic composition of individual compounds for correlating spilled oils and refined products in the environment with suspected sources', *Environmental Forensics* **3**, 341–348.
- Pond, K. L., Huang, Y., Wang, Y. et Kulpa, C. F. 2002, 'Hydrogen isotopic composition of individual *n*-alkanes as an intrinsic tracer for bioremediation and source identification of petroleum contamination', *Environmental Science and Technology* **36**(4), 724–728.
- Preston, T. 1992, 'The measurement of stable isotope natural abundance variations', *Plant, Cell and Environment* **15**, 1091–1097.
- Ricci, M. P., Merritt, D. A., Freeman, K. H. et Hayes, J. M. 1994, 'Acquisition and processing of data for isotope-ratio-monitoring mass spectrometry', *Organic Geochemistry* **21**(6-7), 561–571.
- Rieley, G. 1994, 'Derivatization of organic compounds prior to gas chromatographic-combustion-isotope ratio mass spectrometric analysis : identification of isotope fractionation processes', *The Analyst* **119**(5), 915–919.
- Rodgers, R. P., Blumer, E. N., Freitas, M. A. et Marshall, A. G. 2001, 'Compositional analysis for identification of arson accelerants by electron ionization Fourier transform ion cyclotron resonance high-resolution mass spectrometry', *Journal of Forensic Sciences* **46**(2), 268–279.
- Rosman, K. J. R. et Taylor, P. D. P. 1998, 'Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry* **70**(1), 217–235.
- Rouessac, F. et Rouessac, A. 2004, *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6ème edn, Dunod, Paris.
- Saber, D. L., Mauro, D. et Sirivedhin, T. 2005, 'Applications of forensic chemistry to environmental work', *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **32**(11-12), 665–668.
- Sandercock, P. M. L. et Du Pasquier, E. 2003, 'Chemical fingerprinting of unevaporated automotive gasoline samples', *Forensic Science International* **134**(1), 1–10.
- Sandercock, P. M. L. et Du Pasquier, E. 2004a, 'Chemical fingerprinting of gasoline : 2. Comparison of unevaporated and evaporated automotive gasoline samples', *Forensic Science International* **140**(1), 43–59.
- Sandercock, P. M. L. et Du Pasquier, E. 2004b, 'Chemical fingerprinting of gasoline : Part 3. Comparison of unevaporated automotive gasoline samples from Australia and New Zealand', *Forensic Science International* **140**(1), 71–77.
- Schmidt, H.-L. 2003, 'Fundamentals and systematics of the non-statistical distributions of isotopes in natural compounds', *Naturwissenschaften* **90**(12), 537–552.
- Schmidt, T. C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R. U. et Haderlein, S. B. 2004, 'Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments : a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378**(2), 283–300.
- Schmitt, J., Glaser, B. et Zech, W. 2003, 'Amount-dependent isotopic fractionation during compound-specific isotope analysis', *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **17**, 970–977.

- Schwartz, Z., An, Y., Konstantynova, K. I. et Jackson, G. P. 2013, 'Analysis of household ignitable liquids and their post-combustion weathered residues using compound-specific gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry', *Forensic Science International* **233**(1-3), 365–373.
- Serra, F., Janeiro, A., Calderone, G., Moreno Rojas, J. M., Rhodes, C., Gonthier, L. A., Martin, F., Lees, M., Mosandl, A., Sewenig, S., Hener, U., Henriques, B., Ramalho, L., Reniero, F., Teixeira, A. J. et Guillou, C. 2007, 'Inter-laboratory comparison of elemental analysis and gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS). Part I : $\delta^{13}C$ measurements of selected compounds for the development of an isotopic Grob-test', *Journal of Mass Spectrometry* **42**(3), 361–369.
- Sessions, A. L. 2006, 'Isotope-ratio detection for gas chromatography', *Journal of Separation Science* **29**(12), 1946–1961.
- Sheff, L. M. et Siegel, J. A. 1994, 'Fluorescence of petroleum products V : Three-dimensional fluorescence spectroscopy and capillary gas chromatography of neat and evaporated gasoline samples', *Journal of Forensic Sciences* **39**(5), 1201–1214.
- Sigman, M. E., Williams, M. R. et Ivy, R. G. 2007, 'Individualization of gasoline samples by covariance mapping and gas chromatography / mass spectrometry', *Analytical Chemistry* **79**(9), 3462–3468.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. et Nieman, T. A. 2003, *Principes d'analyse instrumentale*, 1ère edn, Éditions De Boeck Université, Paris. "Ed. orig. : Principles of instrumental analysis, 5th ed., cop. 1998".
- Slater, G. F. 2003, 'Stable isotope forensics – When isotopes work', *Environmental Forensics* **4**(1), 13–23.
- Slye, O. M. 1997, Flammable and combustible liquids, in A. E. Cote et J. L. Linville, eds, 'Fire protection handbook', National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts.
- Smallwood, B. J., Philp, R. P. et Allen, J. D. 2002, 'Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry', *Organic Geochemistry* **33**(2), 149–159.
- SNV Schweizerische Normen-Vereinigung 2010, *Norme Suisse SN EN 228 : Carburants pour automobiles - Essence sans plomb - Exigences et méthodes d'essai*, Winterthur.
- Stauffer, E. 2003, 'Concept of pyrolysis for fire debris analysts', *Science and Justice* **43**(1), 29–40.
- Stauffer, E. 2004, Sources of interference in fire debris analysis, in N. Nic Daeid, ed., 'Fire investigation', CRC Press LLC, Boca Raton.
- Stauffer, E., Dolan, J. A. et Newman, R. 2008, *Fire debris analysis*, Elsevier.
- Steers, D., Gerrard, C., Hirst, B., Sibbett, W. et Padgett, M. J. 1999, 'Gasoline analysis and brand identification using a static Fourier-transform ultraviolet spectrometer', *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics* **1**(6), 680–684.
- Stout, S. A., Uhler, A. D. et McCarthy, K. J. 2001b, 'A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates', *Environmental Forensics* **2**, 87–98.
- Stout, S. A., Uhler, A. D., McCarthy, K. J., Emsbo-Mattingly, S. et Douglas, G. S. 2001a, 'The influences of refining on petroleum fingerprinting. Part 2. Gasoline blending practices', *Contaminated Soil Sediment and Water* **December**.

- Stout, S. A., Uhler, A. D., McCarthy, K. J., Emsbo-Mattingly, S. et Douglas, G. S. 2002, 'The influences of refining on petroleum fingerprinting. Part 3. Distillate fuel production practices', *Contaminated Soil Sediment and Water* **January-February**.
- Sueker, J. K. 2001, 'Isotope applications in environmental investigations : theory and use in chlorinated solvent and petroleum hydrocarbon studies', *Remediation Journal* **12**(1), 5–24.
- Sutherland, D. A. 1997, 'The analysis of fire debris samples by GC/MS/MS', *Journal of the Canadian Society of Forensic Science* **30**(4), 185–199.
- Swartz, M. E. et Krull, I. S. 1997, *Analytical method development and validation*, Marcel Dekker, New York.
- Taverniers, I., De Loose, M. et Van Bockstaele, E. 2004, 'Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance', *Trends in Analytical Chemistry* **23**(8), 535–552.
- Thermo Electron Corporation 2006a, 'DSQ II Hardware Manual'.
- Thermo Electron Corporation 2006b, 'Product specifications. DSQ II Single Quadrupole GC/MS'.
- Thermo Fisher Scientific 2008, 'GC-IRMS Training'.
- Thornton, J. I. et Fukayama, B. 1979a, 'The implications of refining operations to the characterization and analysis of arson accelerants. Part I. Physical separation', *Arson Analysis Newsletter* **3**(2), 1–16.
- Thornton, J. I. et Fukayama, B. 1979b, 'The implications of refining operations to the characterization and analysis of arson accelerants. Part II. Chemical conversions, treating processes, and subsidiary processes', *Arson Analysis Newsletter* **3**(3), 1–16.
- Tranthim-Fryer, D. J. et DeHaan, J. D. 1997, 'Canine accelerant detectors and problems with carpet pyrolysis products', *Science and Justice* **37**(1), 39–46.
- Trimpe, M. et Chasteen, C. 2002, 'Comparing gasoline samples in the forensic laboratory', *Fire and Arson Investigator* **52**(4), 28.
- Turner, D. A. et Goodpaster, J. V. 2009, 'The effects of microbial degradation on ignitable liquids', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **394**(1), 363–371.
- Udrisard, R. 2010, Détermination de la source de pollutions environnementales en hydrocarbures, Travail de 3ème année bachelor, Université de Lausanne, Ecole des sciences criminelles, Institut de police scientifique.
- Uhler, A. D., Stout, S. A., Douglas, G. S., McCarthy, K. J. et Emsbo-Mattingly, S. 2001, 'The influences of refining on petroleum fingerprinting. Part 1. The refining process', *Contaminated Soil Sediment and Water* **October**.
- Union Pétrolière 2001, *Le Pétrole*, Zürich.
- Union Pétrolière 2009, *Rapport annuel 2008*, Zürich.
- Union Pétrolière 2014, *Rapport annuel 2013*, Zürich.
- Vandeginste, B. G. M., Massart, D. L., Buydens, L. M. C., De Jong, S., Lewi, P. J. et Smeyers-Verbeke, J. 1998, *Handbook of chemometrics and qualimetrics : Part B*, Elsevier, Amsterdam.
- Vella, A. J. 1992, 'Arson investigation using the ion trap detector', *Journal of the Forensic Science Society* **32**(2), 131–142.
- Vergeer, P., Bolck, A., Peschier, L. J. C., Berger, C. E. H. et Hendrikse, J. N. 2014, 'Likelihood ratio methods for forensic comparison of evaporated gasoline residues', *Science and Justice* **54**(6), 401–411.

- Voirol, J.-P. 2008, Analyses chimiométriques du diesel - Etude transversale sur des échantillons de diesel prélevés à Lausanne, Travail de master, Université de Lausanne, Ecole des sciences criminelles, Institut de police scientifique.
- Wallace, J. R. 1999, 'GC/MS data from fire debris samples : interpretation and applications', *Journal of Forensic Sciences* **44**(5), 996–1012.
- Wang, Z., Fingas, M. et Page, D. S. 1999, 'Oil spill identification', *Journal of Chromatography A* **843**(1-2), 369–411.
- Wang, Z. et Stout, S. A. 2007, *Oil spill environmental forensics : fingerprinting and source identification*, Elsevier, Amsterdam.
- Werner, R. A. et Brand, W. A. 2001, 'Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis', *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **15**(7), 501–519.
- Whiticar, M. J. et Snowdon, L. R. 1999, 'Geochemical characterization of selected Western Canada oils by C₅-C₈ Compound Specific Isotope Correlation (CSIC)', *Organic Geochemistry* **30**(9), 1127–1161.
- Williams, M. R. et Sigman, M. 2007, 'Performance testing of commercial containers for collection and storage of fire debris evidence', *Journal of Forensic Sciences* **52**(3), 579–585.
- Wise, B. M. et Kowalski, B. R. 1995, Process chemometrics, in F. McLennan et B. R. Kowalski, eds, 'Process analytical chemistry', Blackie Academic and Professional, London, pp. 259–312.
- Yallop, H. J. 1984, *Fire investigation*, Alan Clift Associates, Solihull, England.
- Yanik, P. J., O'Donnell, T. H., Macko, S. A., Qian, Y. et Kennicutt, M. C. 2003, 'The isotopic compositions of selected crude oil PAHs during biodegradation', *Organic Geochemistry* **34**(2), 291–304.