



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : (2015)

L'EXPLOITATION DES PEINTURES EN SPRAY EN CRIMINALISTIQUE : MISE EN PLACE D'UNE PROCÉDURE DE GESTION ET DE COMPARAISON DES SPECTRES INFRAROUGES À L'AIDE DES STATISTIQUES MULTIVARIÉES

Cyril Muehlethaler

Cyril Muehlethaler (2015) L'exploitation des peintures en spray en criminalistique : mise en place d'une procédure de gestion et de comparaison des spectres infrarouges à l'aide des statistiques multivariées

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_CAC0029595FD0

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.

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

FACULTÉ DE DROIT, DES SCIENCES CRIMINELLES, ET D'ADMINISTRATION PUBLIQUE
ECOLE DES SCIENCES CRIMINELLES
INSTITUT DE POLICE SCIENTIFIQUE

L'EXPLOITATION DES PEINTURES EN SPRAY EN CRIMINALISTIQUE

MISE EN PLACE D'UNE PROCÉDURE DE GESTION ET DE
COMPARAISON DES SPECTRES INFRAROUGES À L'AIDE
DES STATISTIQUES MULTIVARIÉES

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à
l'Institut de Police Scientifique
de l'Université de Lausanne
par

CYRIL MUEHLETHALER

LAUSANNE
2015

Série criminalistique LXV (65)

ISBN 2-940098-69-7

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de M. Cyril Muehlethaler, candidat au doctorat en science forensique, intitulée

« L'exploitation des peintures en spray en criminalistique : Mise en place d'une procédure de gestion et de comparaison des spectres infrarouges à l'aide des statistiques multivariées »

Le Président du Jury



Professeur Christophe Champod

Lausanne, le 9 février 2015

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Police Scientifique de l'Université de Lausanne sous la supervision de Madame la Professeure Geneviève Massonnet. Le jury de ce travail était composé de Monsieur le Professeur Christophe Champod, vice-directeur de l'Institut de Police Scientifique et président du jury, de Monsieur le Professeur Claude Roux, directeur du département forensique à l'Université Technologique de Sydney (UTS), de Monsieur le Professeur Patrick Buzzini de l'Université de Virginie Occidentale (USA), du Docteur Yves Roggo, Manager contrôle-qualité chez Hoffmann-La Roche (Bâle), et de Monsieur le Professeur Pierre Esseiva de l'Institut de Police Scientifique de l'Université de Lausanne.

Je tiens à débiter ces remerciements par ma famille, qui a toujours été derrière moi durant toutes ces années. Mes parents, pour m'avoir soutenu durant les années d'études, durant mon année passée en Australie, et durant ces cinq années de thèse. Vous avez toujours été là. J'ai également pris un peu de retard dans l'écriture du manuscrit afin de pouvoir inclure Théo dans ces remerciements ;-) Merci Emilie et Valentin.

Merci également à tout le groupe microtraces : Line, Danny, Agathe, Marie, André, et Michael. Merci pour l'ambiance au sein du groupe, les nombreuses discussions et collaborations qu'on a eu durant ces années. Un grand merci à Virginie en particulier, qui était présente à toutes les étapes importantes de cette thèse. Un grand merci pour ton aide à l'achat, à la préparation et à la mesure des échantillons, et aussi pour m'avoir poussé et motivé quand j'en avais besoin.

Le groupe interprétation pour tous les conseils et les nombreuses discussions sur l'interprétation des peintures en spray. Ces remerciements ne se limitent pas uniquement à cette thèse mais également à tous les autres cas dont on a pu discuter durant ces années, que cela soit Proficiency Tests ou Expertises.

Une partie importante de ce travail aurait également été impossible sans le soutien de certaines personnes des Services Forensiques ou des SIJ de Suisse. Mes anciens collègues de classe : Damien et Alban (VD), Stéphane et Simon (NE), Pascal (JU) et Ema (? ;-)), qui m'ont transmis beaucoup d'informations sur les cas graffitis recensés dans les différents

cantons. Tous ces échanges auraient également été impossibles sans le Café des Bouchers, qui nous a accueillis à chacune de nos réunions de crise.

Je tiens à remercier également Mr. David Cordey (Inspecteur, Lausanne) et ses collègues du groupe graffiti qui m'ont transmis de précieuses informations sur les pratiques et sur certaines statistiques des délits recensés. Finalement la KAPO Thurgovie (Police cantonale) et notamment Nathalie Meyer pour m'avoir mis à disposition le cas pratique qui m'a permis d'illustrer la procédure mise en place.

Tous les collègues de l'Institut de Police Scientifique également. J'ai passé un tiers de ma vie à l'IPS et côtoyé énormément de monde. Je n'arriverais pas faire une liste qui soit suffisamment exhaustive. Un grand merci pour m'avoir supporté chaque jour, à chaque pause, et à chaque repas. Nino et le Vinci ne sont pas reconnus pour leur source de motivation, mais vous avez tout de même réussi à me garder de bonne humeur toutes ces années. Un grand merci à vous tous qui vous reconnaissez.

Merci également aux potes de la Tchaux. Merci pour nos petites virées devenues une presque habitude chaque année. Le meilleur moyen de se vider la tête après des semaines passées devant l'ordi. Sans doute aussi la raison pour laquelle je revenais encore plus motivé à bosser. Ces vacances ont beaucoup compté pour moi durant ces 5 ans. Si un jour je vois ma thèse à la bibliothèque, je lui fais la prise du tronc =)

Pour finir, un très grand merci à Liv. Tu as toujours été là pour me soutenir, me motiver et m'écouter parler de ma thèse (l'inverse aussi parfois ;-)). Tu m'as été d'une aide énorme et je te remercie vraiment du fond du cœur.

Merci à tous.

RÉSUMÉ

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une technique de choix dans l'analyse des peintures en spray (traces ou bonbonnes de référence), grâce à son fort pouvoir discriminant, sa sensibilité, et ses nombreuses possibilités d'échantillonnage. La comparaison des spectres obtenus est aujourd'hui principalement faite visuellement, mais cette procédure présente des limitations telles que la subjectivité de la prise de décision car celle-ci dépend de l'expérience et de la formation suivie par l'expert. De ce fait, de faibles différences d'intensités relatives entre deux pics peuvent être perçues différemment par des experts, même au sein d'un même laboratoire. Lorsqu'il s'agit de justifier ces différences, certains les expliqueront par la méthode analytique utilisée, alors que d'autres estimeront plutôt qu'il s'agit d'une variabilité intrinsèque à la peinture et/ou à son vécu (par exemple homogénéité, sprayage, ou dégradation).

Ce travail propose d'étudier statistiquement les différentes sources de variabilité observables dans les spectres infrarouges, de les identifier, de les comprendre et tenter de les minimiser. Le deuxième objectif principal est de proposer une procédure de comparaison des spectres qui soit davantage transparente et permette d'obtenir des réponses reproductibles indépendamment des experts interrogés.

La première partie du travail traite de l'optimisation de la mesure infrarouge et des principaux paramètres analytiques. Les conditions nécessaires afin d'obtenir des spectres reproductibles et minimisant la variation au sein d'un même échantillon (intra-variabilité) sont présentées. Par la suite une procédure de correction des spectres est proposée au moyen de prétraitements et de sélections de variables, afin de minimiser les erreurs systématiques et aléatoires restantes, et de maximiser l'information chimique pertinente.

La seconde partie présente une étude de marché effectuée sur 74 bonbonnes de peintures en spray représentatives du marché suisse. Les capacités de discrimination de la méthode FTIR au niveau de la marque et du modèle sont évaluées au moyen d'une procédure visuelle, et comparées à diverses procédures statistiques. Les limites inférieures de discrimination sont testées sur des peintures de marques et modèles identiques mais provenant de différents lots de production. Les résultats ont montré que

la composition en pigments était particulièrement discriminante, à cause des étapes de corrections et d'ajustement de la couleur subies lors de la production.

Les particularités associées aux peintures en spray présentes sous forme de traces (graffitis, gouttelettes) ont également été testées. Trois éléments sont mis en évidence et leur influence sur le spectre infrarouge résultant testée : 1) le temps minimum de secouage nécessaire afin d'obtenir une homogénéité suffisante de la peinture et, en conséquence, de la surface peinte, 2) la dégradation initiée par le rayonnement ultraviolet en extérieur, et 3) la contamination provenant du support lors du prélèvement. Finalement une étude de population a été réalisée sur 35 graffitis de la région lausannoise et les résultats comparés à l'étude de marché des bonbonnes en spray.

La dernière partie de ce travail s'est concentrée sur l'étape de prise de décision lors de la comparaison de spectres deux-à-deux, en essayant premièrement de comprendre la pratique actuelle au sein des laboratoires au moyen d'un questionnaire, puis de proposer une méthode statistique de comparaison permettant d'améliorer l'objectivité et la transparence lors de la prise de décision. Une méthode de comparaison basée sur la corrélation entre les spectres est proposée, et ensuite combinée à une évaluation Bayésienne de l'élément de preuve au niveau de la source et au niveau de l'activité. Finalement des exemples pratiques sont présentés et la méthodologie est discutée afin de définir le rôle précis de l'expert et des statistiques dans la procédure globale d'analyse des peintures.

SUMMARY

Infrared spectroscopy (FTIR) is a technique of choice for analyzing spray paint specimens (i.e. traces) and reference samples (i.e. cans seized from suspects) due to its high discriminating power, sensitivity and sampling possibilities. The comparison of the spectra is currently carried out visually, but this procedure has limitations such as the subjectivity in the decision due to its dependency on the experience and training of the expert. This implies that small differences in the relative intensity of two peaks can be perceived differently by experts, even between analysts working in the same laboratory. When it comes to justifying these differences, some will explain them by the analytical technique, while others will estimate that the observed differences are mostly due to an intrinsic variability from the paint sample and/or its acquired characteristics (for example homogeneity, spraying, or degradation).

This work proposes to statistically study the different sources of variability observed in infrared spectra, to identify them, understand them and try to minimize them. The second goal is to propose a procedure for spectra comparison that is more transparent, and allows obtaining reproducible answers being independent from the expert.

The first part of the manuscript focuses on the optimization of infrared measurement and on the main analytical parameters. The necessary conditions to obtain reproducible spectra with a minimized variation within a sample (intra-variability) are presented. Following that a procedure of spectral correction is then proposed using pretreatments and variable selection methods, in order to minimize systematic and random errors, and increase simultaneously relevant chemical information.

The second part presents a market study of 74 spray paints representative of the Swiss market. The discrimination capabilities of FTIR at the brand and model level are evaluated by means of visual and statistical procedures. The inferior limits of discrimination are tested on paints coming from the same brand and model, but from different production batches. The results showed that the pigment composition was particularly discriminatory, because of the corrections and adjustments made to the paint color during its manufacturing process.

The features associated with spray paint traces (graffitis, droplets) were also tested. Three elements were identified and their influence on the resulting infrared spectra were tested: 1) the minimum shaking time necessary to obtain a sufficient homogeneity of the paint and subsequently of the painted surface, 2) the degradation initiated by ultraviolet radiation in an exterior environment, and 3) the contamination from the support when paint is recovered. Finally a population study was performed on 35 graffitis coming from the city of Lausanne and surroundings areas, and the results were compared to the previous market study of spray cans.

The last part concentrated on the decision process during the pairwise comparison of spectra. First, an understanding of the actual practice among laboratories was initiated by submitting a questionnaire. Then, a proposition for a statistical method of comparison was advanced to improve the objectivity and transparency during the decision process. A method of comparison based on the correlation between spectra is proposed, followed by the integration into a Bayesian framework at both source and activity levels. Finally, some case examples are presented and the recommended methodology is discussed in order to define the role of the expert as well as the contribution of the tested statistical approach within a global analytical sequence for paint examinations.

LEXIQUE

<i>ACR</i>	Acrylique
<i>ALK OPH</i>	Alkyde orthophthalique
<i>ALK ISO</i>	Alkyde isophthalique
<i>ALK TER</i>	Alkyde téréphthalique
<i>ASTM</i>	American Society for Testing and Materials (Société américaine des tests et matériaux)
<i>AUC</i>	Area Under the Curve (Aire sous la courbe)
<i>BS</i>	Barium Sulfate (Sulfate de Barium)
<i>CARS</i>	Competitive Adaptive Reweighted Sampling
<i>DA</i>	Discriminant Analysis (Analyse discriminante)
<i>EMSC</i>	Extended Multiplicative Scatter Correction (Correction multiplicative étendue de la diffusion)
<i>ENFSI</i>	European Network of Forensic Science Institutes (Réseau européen des instituts de sciences forensiques)
<i>EPG</i>	European Paint & Glass group (Groupe européen peinture et verre)
<i>FTIR</i>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier)
<i>FN</i>	Faux négatifs
<i>FP</i>	Faux positifs
<i>GA</i>	Genetic Algorithm (Algorithmes génétiques)
<i>GCMS</i>	Gas Chromatography Mass Spectrometry (Chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse)
<i>HALS</i>	Hindered Amines Light Absorber (Stabilisant à la lumière de type amine encombrée)
<i>HCA</i>	Hierarchical Clusters Analysis (Analyse hiérarchique par clusters)
<i>HPLC</i>	High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie liquide à haute performance)
<i>LDA</i>	Linear Discriminant Analysis (Analyse discriminante linéaire)
<i>LR</i>	Likelihood Ratio (Rapport de vraisemblance)
<i>MEL</i>	Mélamine
<i>MSC</i>	Multiplicative Scatter Correction (Correction multiplicative de la diffusion)
<i>MSP</i>	Microspectrophotométrie
<i>MUT</i>	Martens Uncertainty Test (Test d'incertitude de Martens)
<i>NCL</i>	Nitrocellulose
<i>NIR</i>	Near Infrared (Proche infrarouge)

<i>Py-GCMS</i>	Pyrolyse – Gas Chromatography / Mass Spectroscopy (Pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse)
<i>PCA</i>	Principal Component Analysis (Analyse par composantes principales)
<i>PLS</i>	Partial Least Squares (Moindres carrés)
<i>POL</i>	Polyester
<i>QDA</i>	Quadratic Discriminant Analysis (Analyse discriminante quadratique)
<i>RMSEC</i>	Root Mean Squared Errors of Calibration (Erreur quadratique moyenne de calibration)
<i>RMSEV</i>	Root Mean Squares Errors of Validation (Erreur quadratique moyenne de validation)
<i>ROC</i>	Receiver Operating Characteristic (Fonction d'efficacité du récepteur)
<i>RSD</i>	Relative Standard Deviation (Déviation standard relative)
<i>SEM-EDX</i>	Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Microscope électronique à balayage – spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)
<i>SIMCA</i>	Soft Independent Modeling of Class Analogies (Modélisation indépendante des analogies de classes)
<i>SNV</i>	Standard Normal Variate (Variable normale standard)
<i>STY</i>	Styrène
<i>SVD</i>	Singular Value Decomposition (Décomposition en valeurs singulières)
<i>SVM</i>	Support Vector Machine (Machine à vecteurs de support)
<i>SWGEMAT</i>	Scientific Working Group on Materials science (Groupe de travail scientifique des sciences des matériaux)
<i>UR</i>	Uréthane
<i>UVA</i>	Ultra-Violet Absorber (Absorbeur ultra-violet)
<i>VN</i>	Vrais négatifs
<i>VP</i>	Vrais positifs
<i>XRF</i>	X-Ray Fluorescence (Fluorescence de rayons-X)

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1 Problématique et buts de la recherche	1
1.1 L'analyse forensique des peintures en spray	1
1.2 Orientation du travail.....	4
1.2.1 Problématique générale.....	4
1.2.2 Problématique des données spectroscopiques	9
1.3 Objectifs du travail	12
1.4 Structure de la thèse.....	14
Chapitre 2 Cadre théorique.....	17
2.1 Les peintures en Sciences Forensiques	17
2.1.1 Composition	18
2.1.2 Production.....	23
2.1.3 Vieillessement et dégradation	24
2.2 L'analyse des peintures en sciences forensiques.....	27
2.2.1 Exploitation	27
2.2.2 Spectroscopie Infrarouge	29
2.3 L'apport des méthodes multivariées	31
2.3.1 Principal Component Analysis (PCA)	33
2.3.2 Analyse hiérarchique par clusters	38
Chapitre 3 Optimisation de la méthode analytique FTIR	43
3.1 L'origine de la variabilité dans les spectres FTIR.....	43
3.1.1 Théorie FTIR - Interaction lumière vs matière.....	43
3.1.2 Appareillage et instruments FTIR	48
3.1.3 Contrôles de qualité et performances	56
3.1.4 Appareillage utilisé dans le cadre du travail	58
3.2 Les principaux types d'erreurs	59
3.2.1 Erreurs aléatoires	60
3.2.2 Erreurs systématiques.....	62
3.2.3 Remarques générales.....	64
3.3 Limiter la variabilité lors de la mesure	64
3.3.1 Design Experimental – Design factoriel fractionné	65
3.3.2 Résultats FTIR	69
3.4 Conclusion.....	86

Chapitre 4 Corriger la variabilité présente dans les spectres	93
4.1 Les prétraitements	93
4.1.1 Dérivées spectrales	94
4.1.2 Correction de la diffusion	94
4.1.3 Choix du meilleur prétraitement.....	96
4.2 La sélection de variables	108
4.2.1 Critère décisionnel	110
4.2.2 Méthodes manuelles.....	111
4.2.3 Méthodes séquentielles.....	112
4.2.4 Méthodes stochastiques	113
4.2.5 Choix de la meilleure technique de sélection de variables	114
4.3 Conclusion.....	128
Chapitre 5 La discrimination des peintures au niveau de la marque et du modèle.....	131
5.1 Les études de population dans le domaine des peintures en spray	132
5.1.1 L'apport des statistiques multivariées	134
5.2 Construction du set de données	136
5.3 Méthodes chimiométriques.....	140
5.3.1 Techniques non-supervisées (Exploratoires)	140
5.3.2 Techniques supervisées (Classification)	140
5.3.3 Validation des méthodes statistiques	142
5.4 Résultats	144
5.4.1 Etude exploratoire des peintures.....	144
5.4.2 Classification des peintures.....	158
5.5 Application à une procédure comparative forensique	163
5.6 Conclusion.....	165
Chapitre 6 La discrimination des peintures au niveau du lot de production	167
6.1 Les particularités de la discrimination au niveau des lots de production	168
6.2 Etude de lots de production de peintures en spray.....	169
6.2.1 L'homogénéité des peintures en spray	171
6.2.2 La variabilité des lots de peintures en spray	179
6.2.3 L'utilisation des pigments dans la production des peintures.....	188
6.3 Le Projet Batch (ENFSI)	189
6.3.1 Résultats.....	190
6.3.2 Comparaison des techniques	195
6.4 Conclusion.....	198

Chapitre 7 La gestion des traces.....	201
7.1 Les particularités liées aux traces de peinture.....	201
7.1.1 Influence du support	202
7.1.2 Effets environnementaux.....	204
7.2 Tests de dégradation des peintures en spray sur des supports différents	210
7.2.1 Dégradation physique	212
7.2.2 Dégradation chimique.....	214
7.2.3 Influence du type de support	224
7.2.4 Etudes complémentaires.....	228
7.3 Les traces provenant de graffitis.....	230
7.3.1 Résultats.....	232
7.3.2 Les données statistiques des bonbonnes séquestrées	236
7.3.3 Recherche de sources potentielles à l'aide des bases de données.....	236
7.4 Conclusion.....	238
Chapitre 8 La comparaison des spectres et leur évaluation dans des cas pratiques	243
8.1 La situation actuelle	243
8.1.1 Questionnaire – « Survey on Infrared Spectral Comparison ».....	245
8.2 La comparaison des spectres – un compromis entre objectivité et opinion d'expert.....	262
8.3 Les méthodes statistiques de comparaison	264
8.3.1 Modèles basés sur le Likelihood Ratio (LR)	264
8.4 Application aux données infrarouges de peintures en spray.....	268
8.4.1 Ajustement des courbes de distribution aux populations	272
8.4.2 Evaluation des courbes de distribution pour diverses populations	284
8.4.3 Recouvrement des courbes de distribution	298
8.4.4 Evaluation du Likelihood Ratio.....	305
8.4.5 Procédure standard de traitement statistique des spectres.....	311
8.5 Conclusion.....	316
Chapitre 9 Application à la gestion de cas pratiques	319
9.1 Application aux données du questionnaire « survey on infrared spectral comparison ».....	319
9.1.1 Casus #1	320
9.1.2 Casus #2	321
9.1.3 Casus #3	324
9.1.4 Casus #4	325
9.1.5 Casus #5	326
9.2 Application à un test de compétence	327

9.2.1	Contexte	327
9.2.2	Résultats.....	327
9.2.3	L'apport des statistiques multivariées	329
9.3	Application à un cas pratique	337
9.3.1	Contexte	337
9.3.2	Mission	338
9.3.3	Procédure suivie.....	338
9.3.4	Résultats.....	338
9.3.5	L'apport des statistiques multivariées	343
9.4	Conclusion.....	361
Chapitre 10 Discussion finale		363
10.1	Discussion finale	363
10.2	Perspectives.....	374
Chapitre 11 Conclusion		377
Chapitre 12 Bibliographie		379

Liste des travaux associés à la thèse

Articles

C.Muehlethaler, G.Massonnet, P.Esseiva, *Discrimination and classification of FTIR spectra of red, blue and green spray paints using a multivariate statistical approach*, **Forensic Science International** 244 (2014) 170-178.

C.Muehlethaler, G.Massonnet, P.Buzzini, *Influence of the shaking time on the forensic analysis of FTIR and Raman spectra of spray paints*, **Forensic Science International** 237 (2014) 78-85.

G.Massonnet, L.Gueissaz, C.Muehlethaler, *Paint Interpretation*, **Wiley Encyclopedia of Forensic Sciences**, edited by A. Jamieson & A.A. Moenssens. John Wiley and Sons (2014).

C.Muehlethaler, G.Massonnet, M.Deviterne, M.Bradley, A.Herrero, I.Diaz de Lezana, S.Lauper, D.Dubois, J.Geyer-Lippmann, S.Ketterer, S.Milet, M.Bertrand, W.Langer, B.Plage, G.Gorzawski, V.Lamothe, L.Marsh, R.Turunen, *Survey on batch-to-batch variation in spray paints: a collaborative study*, **Forensic Science International** 229 (2013) 80-91.

C.Muehlethaler, L.Gueissaz, G.Massonnet, CHEMISTRY/TRACE | *Forensic Paint Analysis*, **Encyclopedia of Forensic Sciences Second Edition**, edited by J. Siegel & P. Saukko. Waltham: Academic Press (2013) pp. 265-272.

C.Muehlethaler, G.Massonnet, P.Esseiva, *The application of chemometrics on infrared and raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints*, **Forensic Science International** 209 (2011) 173-182.

Présentations orales

C.Muehlethaler, G.Massonnet, *Spray paints examination and multivariate statistics: the benefits of a common approach*, Présentation orale, 10th Annual Meeting of European Paint and Glass Group, ENFSI, Coventry, United Kingdom (2014).

C.Muehlethaler, G.Massonnet, *The benefits of multivariate statistics for handling spray paint cases*. Présentation orale, 22nd International Symposium on Forensic Sciences, Australian and New Zealand Forensic Science Society, Adelaide, Australia (2014).

C.Muehlethaler, G.Massonnet, P.Buzzini, *Forensic spray paint analysis: homogeneity and stability of batch production*. Présentation orale, 2nd doctoral summer school in forensic science and criminology, Zermatt, Suisse (2013).

C.Muehlethaler, G.Massonnet. *Reducing the variability in infrared spectra of spray paints for forensic purposes*. Présentation orale, Conférence Chimométrie 2012, Lille, France (2012).

C.Muehlethaler, G.Massonnet, M.Deviterne-Lapeyre, M.Bradley, S.Milet, M.Bertrand, W.Langer, J.Geyer Lippmann, S.Lauper, L.March, S.Ketterer, R.Turunen, V.Lamothe, A.Herrero, I.Diaz de Lezana. *Paints: Survey on batch-to-batch variations 2011*. Présentation orale, 17th Annual Meeting of European Paint and Glass Group, ENFSI, Vilnius, Lithuania (2011).

Autres publications

D.Lambert, C.Muehlethaler, L.Gueissaz, G.Massonnet, *Raman analysis of multilayer automotive paints in forensic science: measurement variability and depth profile*, **Journal of Raman Spectroscopy**, 45, 11-12 (2014) 1285-1292.

C.Conti, J.Striova, I.Aliatis, E.Possenti, G.Massonnet, C.Muehlethaler, T.Poli, *The detection of Copper Resinate pigment in works of art: contribution from vibrational spectroscopy*, **Journal of Raman Spectroscopy**, 45, 11-12 (2014) 1186-1196.

Chapitre 1

PROBLÉMATIQUE ET BUTS DE LA RECHERCHE

Ce premier chapitre présente les raisons et les enjeux qui ont conduit à la réalisation de ce travail. Une première partie expose la procédure usuelle d'analyse des peintures en spray telle qu'elle est effectuée en Science Forensique, puis la problématique associée plus particulièrement aux données spectroscopiques. Les objectifs du travail sont ensuite présentés, et les différents chapitres constituant ce manuscrit détaillés.

1.1 L'ANALYSE FORENSIQUE DES PEINTURES EN SPRAY

L'analyse forensique de peintures en spray est souvent consécutive aux actes de vandalisme ou de dommages à la propriété. Lorsque des graffitis (« tags ») ou inscriptions murales sont observés sur des murs ou objets, le lésé peut déposer plainte dans le but d'ouvrir une procédure judiciaire. Bien que certains considèrent cela comme une forme d'art ou un moyen d'expression, les coûts de remise en état sont non négligeables et représentent la principale motivation au moment de déposer une plainte. Pour certaines compagnies publiques comme les Chemins de Fer Fédéraux (CFF), cela représente des sommes importantes: plus d'un million et demi de francs sont alloués chaque année à la réparation des dégâts. Une fois l'enquête ouverte, le but est principalement d'identifier le (les) auteur(s), et de lier les cas entre eux sur la base de la signature, du motif, ou de la couleur des graffitis.

Dans ces situations, l'analyse des peintures représente l'un des meilleurs moyens de relier plus spécifiquement un graffiti à une personne ou à une bonbonne de peinture en spray séquestrée. Le lien entre un suspect et un graffiti peut être indirect, par le biais d'une bonbonne de peinture en spray séquestrée chez ce dernier. Il peut également être direct, par transfert de peinture sur les habits ou la peau de l'auteur. La procédure habituelle implique une comparaison d'une peinture indiciaire prélevée directement sur le graffiti avec une ou plusieurs bonbonnes de comparaison séquestrées chez un suspect ou retrouvées sur les lieux, ou encore des gouttelettes de peinture retrouvées sur les habits du suspect et qui sont consécutives au sprayage.

Pour l'exploitation des peintures en criminalistique, de nombreuses techniques analytiques sont utilisées en laboratoire, notamment afin de définir les propriétés physico-chimiques de la peinture. La plupart des méthodes utilisées actuellement ont connu un développement important durant les dernières décennies, et sont aujourd'hui utilisées en routine dans les laboratoires. Leur utilisation courante a permis d'identifier un certain nombre de limitations.

Les peintures sont des matériaux extrêmement hétérogènes, consistant principalement en un mélange complexe d'ingrédients organiques et inorganiques. Il est dès lors nécessaire d'utiliser un nombre important de techniques différentes afin de caractériser leur composition. Parmi ces dernières, la *spectroscopie infrarouge* est sans doute la plus utilisée en routine. En plus de fournir de précieuses informations sur la composition chimique elle est très discriminante et permet de facilement distinguer deux peintures différentes. Lorsqu'elle est associée à d'autres techniques telles que la spectroscopie Raman ou la Pyrolyse GC/MS (Py-GC/MS), on obtient une séquence d'analyse très puissante permettant de distinguer des échantillons chimiquement proches.

Un exemple typique d'analyse de peinture sur des graffitis à l'aide de spectroscopie infrarouge est résumé en Figure 1.1. Des échantillons sous forme de traces – des abrasions prélevées d'un mur et/ou des gouttelettes retrouvées sur des habits – sont comparés à des échantillons de référence, produits à partir de bonbonnes de spray. Les spectres infrarouges mesurés peuvent permettre de distinguer les échantillons

présentant des compositions chimiques différentes et donc d'exclure une possible source commune.

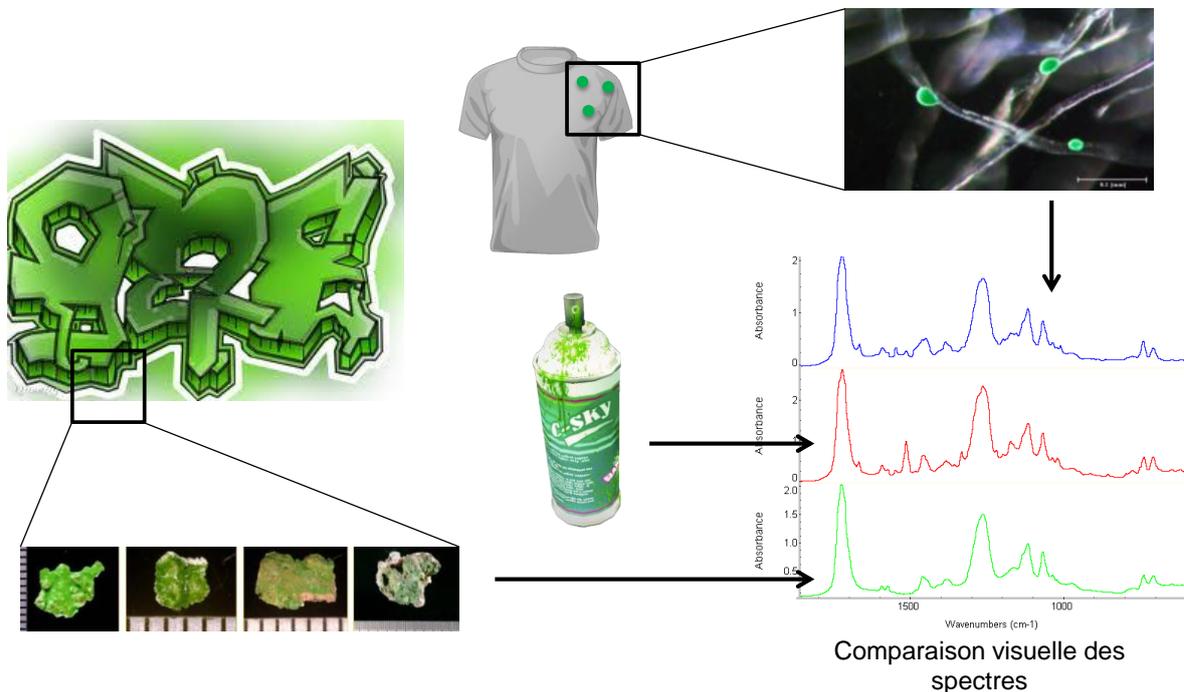


Figure 1.1 : Exemple typique d'analyse de peinture telle qu'elle est actuellement effectuée dans les laboratoires.
Source des images : cas pratiques traités à l'IPS et internet (www.google.com).

Dans l'exemple illustré, l'une des étapes les plus délicates de la procédure concerne la comparaison des spectres infrarouges, et notamment les critères de décision quant à leur éventuelle différenciation. Cette phase se base sur la présence/absence de pics (notion qualitative), ainsi que les éventuelles différences d'intensités relatives entre ces derniers (notion semi-quantitative). Il s'agit d'une étape menée visuellement, ce qui implique une part de subjectivité lors de la prise de décision. Toute décision repose donc sur les choix de l'expérimentateur, qui justifie généralement sa décision sur la base de la littérature à disposition ou de son expérience personnelle.

C'est dans ce cadre et selon cette problématique principale que s'inscrit ce travail. Le but de ce manuscrit est de présenter une approche alternative des critères de décision appliqués à l'analyse des peintures, à l'aide des possibilités offertes par le traitement statistique des spectres. L'analyse statistique des données chimiques (chimiométrie), et notamment les possibilités de calcul informatiques, ont les moyens d'apporter une confirmation et une justification plus objective et plus transparente aux notions

subjectives de la comparaison visuelle. Le but principal est d'ainsi améliorer l'interprétation des résultats analytiques et supporter la formulation des conclusions.

1.2 ORIENTATION DU TRAVAIL

1.2.1 Problématique générale

Considérées dans leur ensemble, les sciences forensiques comportent principalement deux axes de développement et de recherche. Un premier axe *analytique*, qui comprend toutes les nouvelles méthodes instrumentales, les développements dans la gestion et le traitement des traces et tout ce qui concerne le travail en laboratoire ou sur les lieux.

Le deuxième intervient plus tard dans le processus et concerne *l'évaluation* et *l'interprétation* des résultats. Il s'agit d'un domaine très vaste qui couvre le traitement statistique des données ainsi que la formulation des conclusions. Ce domaine est très important, puisque ce sont les conclusions, et surtout la manière dont elles sont formulées, qui seront transmises au magistrat et lui seront utiles pour la prise de décision (jugement).

Appliqués plus particulièrement au domaine des peintures, ces deux axes de recherche ont connus des évolutions distinctes. Afin d'illustrer cela, une recherche a été effectuée à l'aide de mots-clés parmi les 5 journaux les plus réputés et spécialisés en Sciences Forensiques¹. A cela il faut rajouter toutes les publications « peintures » dans d'autres journaux analytiques, non spécialisés en sciences forensiques, qui ne sont pas inclus dans ce chiffre. Alors que l'évolution des publications *analytiques* ou *instrumentales* s'est faite de manière constante avec une moyenne de 2 articles par année durant les dernières décennies (Figure 1.2), les publications sur *l'interprétation* ou *l'évaluation* des résultats se sont stabilisées et ont connu un développement beaucoup moins important. Il semble qu'une fois les principes généraux édictés, les développements supplémentaires dans le domaine ont été minimaux.

¹ *Science & Justice* (anciennement *Journal of the Forensic Science Society*), *Forensic Science International*, *Journal of Forensic Sciences*, *Journal of the Canadian Society of Forensic Sciences*.

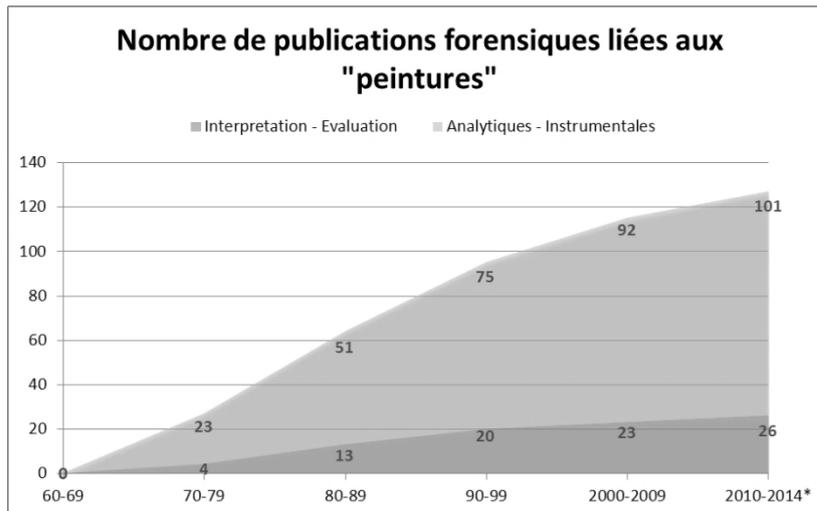


Figure 1.2 : Evolution des publications liées aux peintures durant les 50 dernières années. Deux catégories sont comparées : a) celles traitant de l'interprétation et de l'évaluation des résultats, et b) celles traitant des techniques analytiques et des développements instrumentaux.

Toutefois dans la pratique ces deux domaines de recherche sont importants. En effet, suite aux examens et à la procédure de comparaison entre échantillons, deux types de rapports peuvent être fournis aux magistrats ou services de police [1]. Premièrement un *rapport analytique*, présentant les résultats chimiques uniquement et se basant sur une conclusion du type « les échantillons sont analytiquement (in-)différentiables ». Deuxièmement, lorsque les éléments et les circonstances le permettent un *rapport d'expertise* (évaluatif) peut être fourni. Ce dernier se base sur une approche logique et tente d'expliquer les résultats analytiques selon deux hypothèses alternatives [2]. Une interprétation de ce type fait intervenir de nombreux paramètres tels que la fréquence d'apparition des caractéristiques de la peinture (niveau source), ainsi que leur présence en bruit de fond, leur transfert et leur persistance (niveau activité). Elle est donc beaucoup plus complexe à traiter qu'une conclusion de type analytique, mais permet également de fournir des résultats plus informatifs aux mandants (magistrats ou corps de police). Toutes ces étapes liées à l'interprétation nécessitent de nombreuses recherches fondamentales afin d'être applicables en pratique et c'est actuellement ce qui fait défaut au domaine de l'analyse des peintures.

Pour cette raison, les conclusions d'un rapport dans le domaine des peintures restent dans la plupart des laboratoires limitées aux informations analytiques. Les experts voulant fournir des rapports interprétatifs se confrontent principalement aux problématiques suivantes :

- Les casus et expertises dans le domaine des peintures font appel à de nombreuses techniques utilisées en séquence, et il est difficile de combiner ces résultats de manière objective. La solution serait de les traiter séparément, ce qui demande davantage de temps et de ressources à consacrer à l'interprétation des résultats.
- La discrimination des peintures par les différentes techniques analytiques fait principalement appel à l'avis personnel de l'expérimentateur, à ses connaissances, et à son expérience dans le domaine. Le manque de connaissances sur les limites de discrimination, comme par exemple entre des lots de production différents, conduit à des divergences dans l'évaluation des résultats analytiques.
- L'utilisation du théorème de Bayes pour évaluer l'indice nécessite de comprendre et d'effectuer des recherches sur les paramètres de transfert, persistance, bruit de fond et fréquence d'apparition des peintures. Bien que certaines études se soient intéressées à ce sujet pour des problématiques particulières [3], elles constituent des cas isolés et il est difficile de généraliser les principes à des peintures en spray, domestiques, et automobiles (multi-couches).

Actuellement, la pratique au sein des laboratoires nous montre qu'une évaluation chiffrée peut aussi être obtenue en justifiant correctement les observations sur la littérature [4]. C'est ce qui est actuellement utilisé dans la plupart des laboratoires, où les conclusions sont formulées selon une échelle verbale (et largement basées sur l'expérience), sans que des formules complexes ne soient utilisées.

Néanmoins cette façon de procéder, davantage subjective, présente des problèmes de rigueur dans la comparaison. Il y a 20 ans déjà, le domaine de l'analyse des peintures était pointé du doigt pour ses difficultés. Dans une série d'articles publiés en 1995, Peterson et Markham ont comparé les résultats de tests de compétence effectués par des laboratoires durant la période 1978-1991 [5, 6]. Ils ont comparé de nombreux types de traces, dont entre autres les *peintures*, *fibres*, *produits stupéfiants* et *inflammables*, *explosifs*, *documents*, et *traces digitales*. Les tests concernant les peintures étaient toujours basés sur une question de comparaison (attribuer une source à un ou plusieurs échantillons inconnus). Des erreurs étaient comptabilisées lorsque les conclusions des laboratoires allaient à l'encontre des informations fournies par les producteurs. Sur la période étudiée, 18% des résultats comptabilisés concernaient des laboratoires ayant

conclu de manière erronée, ce qui fait du domaine des peintures le moins bons parmi ceux étudiés, suivi des comparaisons de verre (13%), des mélanges de fluides biologiques (11%) et des fibres (11%). Parmi les raisons évoquées par le comité d'organisation des tests de compétence (PAC) figuraient notamment [5, 6]:

- Les causes les plus communes d'erreurs dans les conclusions étaient : 1) sélection de tests inadéquats, 2) mauvaise détermination de la solubilité² et 3) mauvaise manipulation ou interprétation des résultats d'analyses FTIR ou Py-GC/MS.
- En prenant l'exemple de la Py-GC/MS, le PAC indique qu'il apparaît clairement que les laboratoires emploient différents critères quant à la signification attribuée à de petites différences de pyrogrammes³.
- Un test en particulier impliquait des comparaisons de différents lots de production de peintures automobiles, et plus de 75% des laboratoires ont conclu à une non-différenciation alors que la réponse attendue était une exclusion de source commune.

Dans leur conclusions ils évoquent le fait que les développements dans la production des peintures s'accompagnent de différences toujours plus minimes entre les produits et que la discrimination est de plus en plus difficile à l'aide des techniques à disposition. Les peintures possèdent également des caractéristiques de *classe*, en opposition aux caractéristiques *individuelles* rencontrées dans d'autres domaines tels que l'ADN ou les traces digitales.

Parallèlement, dans un rapport sur le futur et le renforcement des sciences forensiques, financé par le département américain de la justice, les conclusions concernant le domaine des peintures sont les suivantes (traduction libre de l'anglais) : « [...] *les différents groupes de travail ont établi des recommandations sur le domaine, mais n'ont pas conseillé de formulations pour les rapports, ni de critères pour déterminer les conclusions, [...]. Des travaux additionnels sont nécessaires afin de produire un langage commun et une manière de reporter les conclusions ainsi que les sources d'incertitudes. Des travaux de ce genre ont été réalisés dans les autres disciplines forensiques. [...] L'analyse des peintures*

² Bien que très rarement utilisés aujourd'hui, les tests de solubilité étaient largement employés à l'époque pour déterminer le type de résine et les propriétés des peintures.

³ Les mêmes conclusions s'appliquent également à la spectroscopie infrarouge.

et revêtements est basée sur de solides fondations chimiques pour permettre l'identification de classe. [...] Cependant la communauté n'a pas défini de critères précis pour déterminer lorsque deux échantillons proviennent d'une source commune » [7].

Les sciences forensiques dans leur ensemble ont débouché ces dernières années sur un grand effort commun de s'améliorer et d'être considérées comme une science, validée, et qui puisse être utilisée au tribunal. Parmi les principales critiques, et pour beaucoup de domaines pas uniquement les peintures, on reproche une certaine subjectivité ainsi que des biais contextuels dans la prise de décisions [8]. Dans un article traitant de la performance des experts et de l'objectivité, Dror estime que (traduction libre de l'anglais):

« L'ambition d'être scientifique et objectif est admirable et doit être encouragée. Développer des méthodes scientifiques et des protocoles stricts et détaillés, masquer les informations non pertinentes et éviter les biais contextuels non pertinents, utiliser des outils statistiques et des mesures permettant une quantification précise et objective, ainsi que des procédures pour la collecte et l'analyse d'indices [...], sont des étapes importantes et justifiées dans le but d'améliorer le travail forensique en tant que science » [8].

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, apporter une solution générale aux problèmes de l'évaluation des résultats semble utopique et trop vaste. Il a donc été décidé de se focaliser sur la technique la plus populaire parmi les laboratoires forensiques, la *spectroscopie infrarouge*.

Afin d'étudier les plus faibles différences visibles entre les échantillons, l'ensemble du travail reposera donc sur la notion de *variabilité spectrale*. Le but est d'étudier d'un point de vue statistique l'influence des différents paramètres sur l'allure générale des spectres. Cela permettra de fournir des critères objectifs venant en aide à l'expert lors de la comparaison de spectres infrarouges afin de faciliter la phase interprétative. C'est pourquoi, afin de mieux cerner les enjeux de ce travail de recherche, il est nécessaire de présenter les difficultés liées à l'utilisation de données spectrales dans la pratique telle qu'elle est effectuée aujourd'hui.

1.2.2 Problématique des données spectroscopiques

L'utilisation en routine de la spectroscopie infrarouge soulève des difficultés qui peuvent être résumées en 4 points.

1.2.2.1 Visualisation des données

La principale difficulté consiste à visualiser de nombreux spectres simultanément et, en second lieu, à en extraire les informations pertinentes.

Dans l'exemple ci-dessous (Figure 1.3), 16 spectres infrarouges (4 répliques de 4 peintures de compositions chimiques différentes) sont représentés. Alors que l'on devrait remarquer 4 groupes distincts, il est très difficile d'observer l'ensemble des spectres en une fois, et il devient alors nécessaire de procéder par étapes. La procédure habituelle consiste à sélectionner un réplica représentatif parmi tous ceux disponibles pour chaque peinture. Ces réplicas sont ensuite comparés deux-à-deux afin de mettre en évidence les différences/concordances existantes. Cette façon de procéder comporte deux principaux désavantages : a) en sélectionnant un réplica uniquement, on perd de vue la notion de variation au sein d'une même peinture (intra-variabilité) et subsidiairement b) les comparaisons ne se basent que sur des « paires » de spectres et ne représentent pas une vision globale du jeu de données.

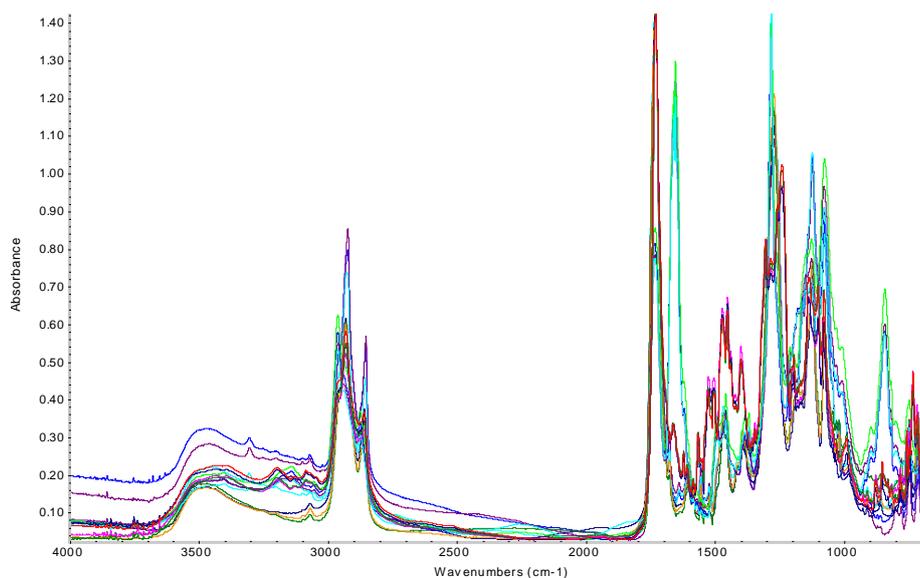


Figure 1.3 : 16 spectres infrarouges (4 répliques de 4 peintures différentes). Bien que ces derniers présentent des caractéristiques distinctes il est très difficile de les différencier sous cette forme.

1.2.2.2 Filtrage de l'information

Toute mesure effectuée sur un spectromètre comporte inévitablement une partie de « bruit », une variation systématique induite par l'appareil ou l'échantillon lui-même, qui peut cacher la véritable information chimique que l'on cherche à mettre en évidence. Afin de filtrer et minimiser (ou éliminer) cette variation parasite il est nécessaire de l'identifier, de comprendre son origine, et de définir sa nature (qu'elle soit stochastique ou linéaire).

Actuellement la gestion des spectres infrarouges ne comprend pas d'étape systématique de filtrage de l'information. On utilise généralement le spectre indiciaire brut superposé à un spectre de comparaison. On ne peut donc pas garantir que les différences spectrales sur lesquelles se base la prise de décision ne soient dues à des éléments non pertinents qui ne représentent pas de l'information chimique.

1.2.2.3 Analyses quantitatives

Quantifier la présence d'un composé à partir de son spectre est possible mais néanmoins très difficile à mettre en œuvre. Contrairement aux méthodes chromatographiques (GCMS, HPLC), la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration n'est pas triviale et, bien que des modèles existent (p.ex. la Loi de Lambert-Beer pour la spectroscopie Infrarouge), la quantification n'est possible que pour des échantillons « idéaux » qui sont rarement approchés dans la réalité. Le besoin en méthodes statistiques pour s'approcher de conditions dites idéales est donc inévitable afin de construire des méthodes de calibration (directe, indirecte, moindres carrés) [9, 10]. A l'aide de ces méthodes il est alors possible d'utiliser des courbes de calibration produites à l'aide d'échantillons connus afin de quantifier un échantillon inconnu, sans obligatoirement connaître ni développer une formule complexe.

1.2.2.4 Comparaison visuelle des spectres

A l'heure actuelle, la plupart des décisions concernant l'association ou l'exclusion de deux spectres sont prises par l'expérimentateur lui-même, lequel justifie ses décisions par son expérience dans le domaine. Les comparaisons sont essentiellement visuelles et l'allure générale du spectre, la position et l'intensité des pics sont utilisées conjointement pour prendre une décision.

La plupart des groupes de travail européens (EPG⁴) ou américains (SWG⁵) ont écrit des guides de travail, censés aider les scientifiques dans l'analyse et l'interprétation des résultats. Le Tableau 1.1 en résume les points les plus importants pour les peintures.

SWG ⁵ Paint ASTM [11]	EPG IR Guidelines [12] ⁶
<ul style="list-style-type: none"> - La classification des peintures se fait par une évaluation des bandes d'absorption présentes, notamment leur position, forme et intensité. - Les spectres peuvent ensuite être comparés. <ul style="list-style-type: none"> - La comparaison entre un spectre inconnu et une référence peut se faire en absorbance et/ou transmittance. - Les facteurs à considérer lors de la comparaison sont : la présence/absence de pics, leur position, leur forme et leurs intensités relatives. - Les absorptions caractéristiques présentes dans un spectre doivent l'être également dans l'autre. Leurs positions peuvent varier de $\pm 5\text{cm}^{-1}$. - Des mesures répliquées peuvent être nécessaires afin d'évaluer la reproductibilité des positions d'absorption. - L'une des trois conclusions suivantes est utilisée lors de la comparaison des spectres : <ul style="list-style-type: none"> - Ils sont différenciables s'ils comportent des différences. - Ils sont indifférenciables s'ils ne contiennent aucune différence. - La comparaison spectrale est inconclusive si la taille de l'échantillon ou les conditions d'analyse empêchent de se déterminer sur les différences. 	<ul style="list-style-type: none"> - La qualité des spectres doit être estimée <ul style="list-style-type: none"> - Domaine de transmission - Correction signaux H₂O, CO₂ - Niveau de bruit de fond - Traitement des données - Interférence - Il est hautement recommandé de répéter les mesures d'échantillons (au moins 2 fois), et ceci doit être fait dans tous les cas lorsque suffisamment de matériel de comparaison (ou indiciaire) est à disposition - Aucune autre consigne concernant la comparaison

Tableau 1.1 : Résumé des guides de travail et procédures standardisées concernant l'analyse des peintures par spectroscopie infrarouge.

Dans la majorité des cas, la comparaison visuelle des spectres sur la base de ces guidelines est suffisante pour décider d'une exclusion. La discrimination se base sur la présence/absence ainsi que sur les différences d'intensités relatives des pics caractéristiques des groupes fonctionnels. Ces derniers sont relativement bien définis et la comparaison aisée.

C'est cependant différent lorsqu'il s'agit de très petits pics ou de légères modifications dans la ligne de base. Il est plus difficile d'attribuer ces variations à des absorptions de groupes fonctionnels et leur présence est davantage liée à la préparation ou à la nature physique de l'échantillon. Dans ces cas de figure, le scientifique est beaucoup moins à l'aise pour expliquer ces différences et se contente souvent de conclure à une non-différenciation impliquant généralement l'utilisation subséquente d'une ou plusieurs techniques complémentaires.

⁴ European Paint & Glass Group, groupe de travail de l'ENFSI (European Network of Forensic Science Institutes).

⁵ Scientific Working Group on Material Analysis.

⁶ Document interne non destiné à la publication.

1.3 OBJECTIFS DU TRAVAIL

Comme exposé, l'objectif principal de ce projet de recherche traite de la *comparaison objective* des spectres infrarouges afin d'apporter une aide à la prise de décision dans des situations dites compliquées. Ces situations particulières concernent les spectres qui ne peuvent pas immédiatement être considérés comme (in)différenciables car ils présentent seulement d'infimes variations qui sont très difficiles à interpréter.

Le choix s'est porté sur la *spectroscopie infrarouge* car c'est la méthode la plus couramment employée afin de caractériser les échantillons de peinture, et que l'interprétation de ses résultats soulève un certain nombre de problèmes qui ont été présentés. Il a également été choisi de se concentrer sur les *peintures en spray*, qui constituent un échantillonnage permettant de tester l'intégralité des paramètres d'intérêt. Ainsi le cadre principal de la recherche est fixé.

Cependant, il n'est pas possible de s'attaquer directement à la problématique de la comparaison sans comprendre les facteurs d'influence et les potentielles sources de variation dans les spectres. Il faut donc repartir du tout début de la procédure et tenter d'identifier et de comprendre l'influence de chacune des étapes sur les spectres résultants, les unes après les autres. De la *production des peintures au prélèvement* ou à *l'analyse chimique*, toutes ces étapes sont potentiellement susceptibles d'introduire une part de variabilité dans les spectres infrarouges et donc de produire de légères différences qu'il faut réussir à expliquer. Il est donc primordial de les maîtriser avant de pouvoir objectivement s'occuper de la phase de comparaison des spectres. La Figure 1.4 présente un résumé des étapes considérées et servira de fil conducteur tout au long du travail.

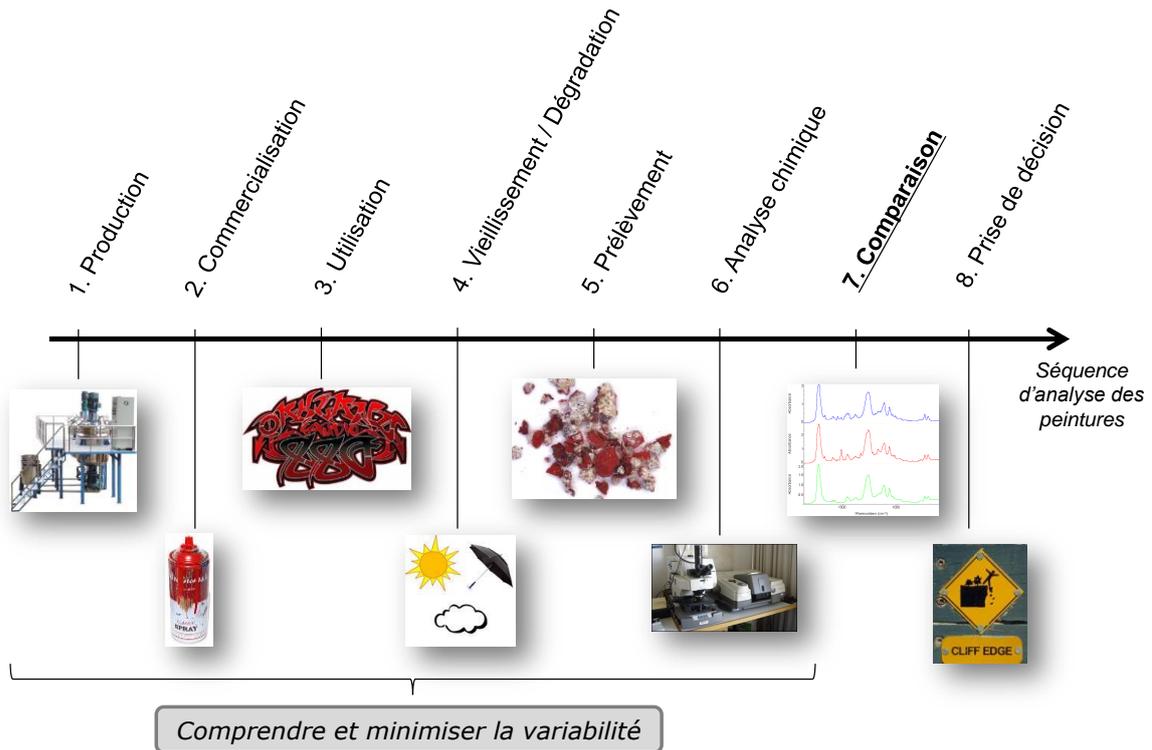


Figure 1.4 : Résumé de la problématique du travail, qui consiste à comprendre et à minimiser la variabilité associée à chaque étape de la procédure analytique. Source des images : cas pratiques traités à l'IPS et internet (www.google.com).

Sur la base des problématiques exposées ci-dessus, ce projet de recherche prendra l'orientation suivante :

L'objectif principal est de mettre en place une procédure de gestion des échantillons de peinture en spray par spectroscopie infrarouge, allant de la mesure initiale jusqu'à la formulation des conclusions.

La procédure mise en œuvre permettra également de répondre à de nombreuses questions annexes qui apparaissent durant les phases initiales des analyses/expertises dans le domaine des peintures, telles que :

1. **Production** : *Comment sont produites les peintures ? Existe-t-il des différences entre des lots de production successifs ?*
2. **Commercialisation** : *Quelle est la diversité des peintures en spray ? Existe-t-il des peintures de marques différentes ayant une composition chimique similaire ?*

3. **Utilisation** : *Est-ce que des différences chimiques peuvent apparaître suite à un secouage insuffisant de la bonbonne de peinture ? Est-ce que le sprayage est homogène sur l'entièreté de la surface recouverte?*
4. **Vieillessement** : *Est-ce que les peintures subissent des effets environnementaux ? Cela a-t-il une influence sur leur composition chimique ? Est-il possible d'estimer le temps depuis lequel une peinture a été appliquée sur un support ?*
5. **Prélèvement** : *Quels sont les risques de contamination lorsque de la peinture est prélevée de son support ? Comment les prévenir ?*
6. **Analyse chimique** : *Existe-t-il une meilleure façon d'acquérir les données infrarouges, de meilleurs paramètres d'analyse ou de meilleures préparations des échantillons? Est-il nécessaire de corriger ou diminuer les erreurs (systématiques ou aléatoires) afin d'améliorer le signal chimique ?*
7. **Comparaison** : *Quelle est la meilleure méthode de comparaison des spectres ? Quel est l'avantage par rapport à une décision manuelle basée sur l'expérience ?*
8. **Prise de décision** : *comment prendre des décisions selon une approche Bayésienne continue?*

Le but principal du travail n'est pas de refaire de manière exhaustive toutes les études déjà effectuées dans le domaine des peintures, mais plutôt de fournir une procédure globale d'analyse selon un point de vue statistique. Tout au long du travail, les spectres infrarouges serviront de base à la réflexion et seront évalués dans ce but. La mise en place d'une procédure de ce type dans un temps restreint implique de choisir un échantillonnage limité mais tout de même adapté à chacune des étapes concernées, raison pour laquelle les chapitres seront traités de manière indépendante.

1.4 STRUCTURE DE LA THÈSE

Le travail est séparé en 10 chapitres individuels et abordant des problématiques distinctes qui ont été présentées dans la Figure 1.4. Les chapitres seront traités selon un ordre défini par la séquence analytique, débutant par la mesure, et sont résumés dans la Figure 1.5. Chacun des chapitres ayant ses propres spécificités, il a ainsi été décidé de les traiter indépendamment. Au début de chaque chapitre, une partie théorique résume la

thématique abordée, puis les données utilisées et les résultats pratiques obtenus sont exposés et discutés.

Le chapitre 2 présente le contexte théorique ainsi que la littérature sur lesquels l'ensemble du travail s'est fondé.

Le chapitre 3 traite de l'optimisation des paramètres analytiques afin d'obtenir des spectres infrarouges reproductibles. Le chapitre débute par une présentation de l'instrumentation FTIR ainsi qu'une analyse détaillée des facteurs influençant la qualité des spectres. La seconde partie présente les résultats d'une optimisation à l'aide de plans d'expérience (design of experiments) et fournit des directives afin de mesurer les échantillons de peinture dans des conditions optimales.

Le chapitre 4 démontre que les spectres, bien que correctement mesurés, comportent tout de même une part d'« erreurs » (systématiques et aléatoires) qu'il est nécessaire de corriger. Les principales techniques de prétraitements et de sélections des variables sont présentées et appliquées sur un set de données afin de démontrer leur efficacité.

Le chapitre 5 vise à définir les capacités de discrimination des méthodes spectroscopiques au niveau des marques/modèles de peintures. Il compare une approche basée sur l'inspection visuelle des spectres avec des méthodes statistiques de discrimination et de classification.

Le chapitre 6 présente quant à lui la discrimination au niveau des lots de production. Ces études permettent d'obtenir de précieuses informations sur les limites à l'intérieur desquelles il est possible de différencier des échantillons.

Le chapitre 7 traite de la gestion des traces de peintures. La problématique principale liée aux traces est exposée (quantité de matériel limitée, contamination du support, ou dégradation/vieillesse liés à leur environnement). Des tests de vieillissement et de dégradation d'échantillons de peinture sur des supports différents sont ensuite présentés.

Le chapitre 8 concerne la comparaison des spectres. La première partie présente un questionnaire online qui a été transmis aux personnes membres du groupe de travail européen dans le domaine des peintures, afin d'identifier les éléments-clés du processus

de comparaison. Ensuite, différentes méthodes de comparaison sont confrontées et testées, puis leur implémentation dans une procédure classique est discutée.

Finalement le chapitre 9 traite de la systématisation de tous les résultats obtenus et propose un canvas de raisonnement pouvant être utile dans le travail quotidien, puis appliqué à une expertise réelle traitée dans nos laboratoires.

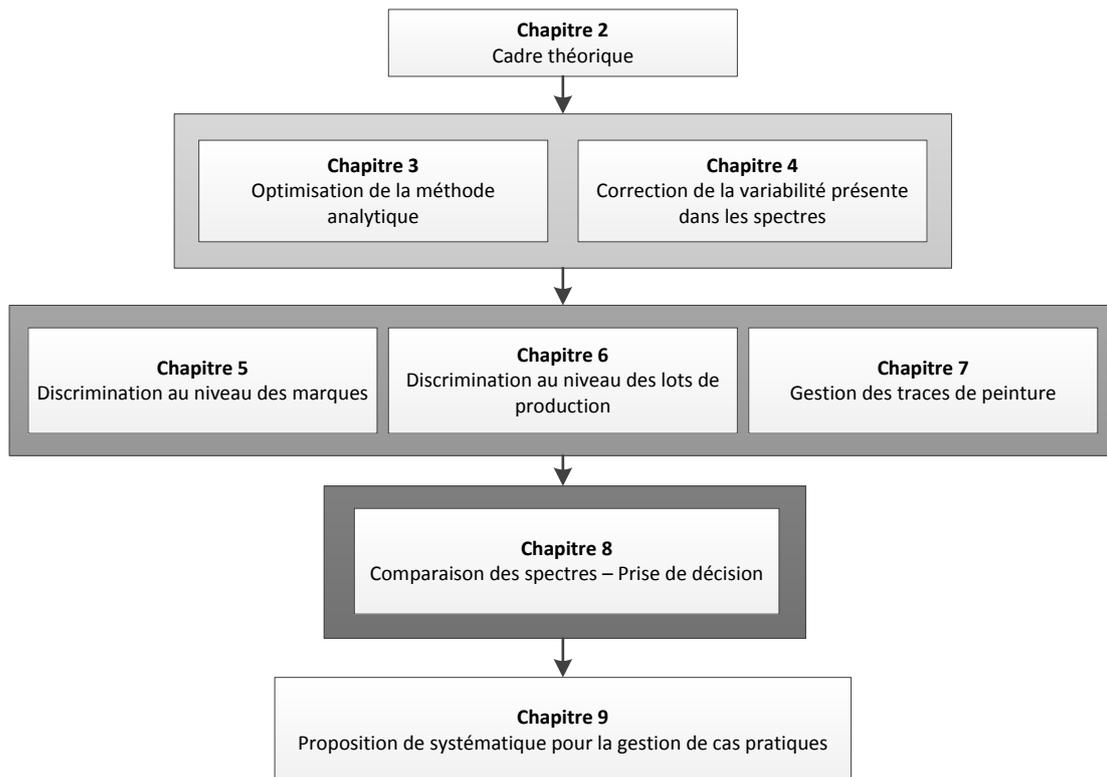


Figure 1.5 : Illustration des chapitres traités dans le travail de thèse.

Chapitre 2

CADRE THÉORIQUE

Ce chapitre a pour but de présenter les notions théoriques de base nécessaires à la compréhension des éléments présentés dans les chapitres suivants. Il comporte trois parties, une première présentant les peintures de manière générale, leur composition, leur production et leur vieillissement. La deuxième partie traite de l'analyse des peintures en sciences forensiques, d'abord de manière générale, puis adaptée plus particulièrement à la spectroscopie infrarouge. Finalement la dernière partie présente les principales catégories de méthodes statistiques utilisées dans la suite du manuscrit.

2.1 LES PEINTURES EN SCIENCES FORENSIQUES

Les peintures font partie des traces fréquemment rencontrées en criminalistique. Elles sont appliquées sur de nombreux objets de notre quotidien et se transfèrent facilement lors de contact(s) entre ces derniers. Le transfert de peintures peut se faire sous la forme de *fragments* lorsqu'elle se sépare de son support, d'*abrasions* lorsque la force n'est pas suffisante pour détacher un morceau, ou finalement de *taches* ou *gouttelettes* lorsque des peintures liquides sont utilisées. Les accidents de la circulation, cambriolages ou vandalismes sur des bâtiments sont autant de situations où l'on peut retrouver des traces de peinture. Lors de leur exploitation forensique, ces fragments sont analysés et leurs propriétés physico-chimiques déterminées.

On distingue les peintures *automobiles* (généralement sous la forme d'un système de plusieurs couches) des peintures *domestiques* (peintures d'outils, d'objets, de décorations ou en spray). Ces dernières peuvent éventuellement comporter plusieurs couches mais se retrouvent dans la majorité des cas sous forme monocouche. On peut également citer les analyses de peintures dans le *domaine des arts*, où il s'agit plus spécifiquement de détecter des contrefaçons, des anachronismes ou des altérations. Dans le cadre de ce travail l'intérêt sera porté aux **peintures en spray** uniquement.

Les peintures étant des produits de masse de notre entourage, leurs compositions sont très variables selon les fonctions prévues et selon les propriétés recherchées par les industries. Cette variété conduit néanmoins à un risque non négligeable que deux peintures présentent des spectres infrarouges indifférenciables. Cependant, cette diversité des formulations constitue également un avantage lorsqu'il faut en estimer la rareté [13].

2.1.1 Composition

Les peintures consistent, sous leur forme la plus basique, en une dispersion de particules solides, appelées *pigments*, dans un milieu liquide appelé *véhicule* [14]. Le véhicule est constitué d'un mélange de *résine* et de *solvant*. Après déposition sur un support le solvant s'évapore et les pigments forment une couche solide avec la résine qui polymérise. D'autres substances peuvent être ajoutées au véhicule pour en améliorer l'application et les propriétés.

Résine

Les résines sont les composants les plus importants des peintures, car ce sont elles qui offrent la protection requise afin de résister aux attaques de l'environnement. En séchant et durcissant elles forment une couche protectrice apportant la cohésion, la flexibilité et les propriétés physiques propres à la peinture. La proportion de résine peut varier entre 20-50% du poids de la peinture avant déposition [15, 16]. Les résines les plus populaires dans les peintures en spray sont de types *alkydes* ou de type *acryliques*.

Les résines *alkydes* sont des polymères formés à partir de la conjugaison d'*alcools* et d'*acides* [17]. Les principaux alcools (glycerol, butylène glycol, pentaerythritol) combinés

aux principaux acides (orthophthalique, isophthalique, terephthalique) fournissent déjà une très grande variété de possibilités à faible coût (Figure 2.1). Ces résines sont également modifiées à l'aide d'huiles, d'acides gras ou d'autres résines afin d'obtenir les propriétés désirées. On distingue par exemple les résines souples – séchant facilement à l'air libre – et les résines dures et cassantes – nécessitant de la chaleur pour sécher correctement. Certaines des résines alkydes sont également appelées *polyesters* dans des ouvrages spécialisés. Une peinture *alkyde* fait généralement référence à l'acide orthophthalique, alors que les *polyesters* font références aux acides isophthaliques et terephthaliques [14].

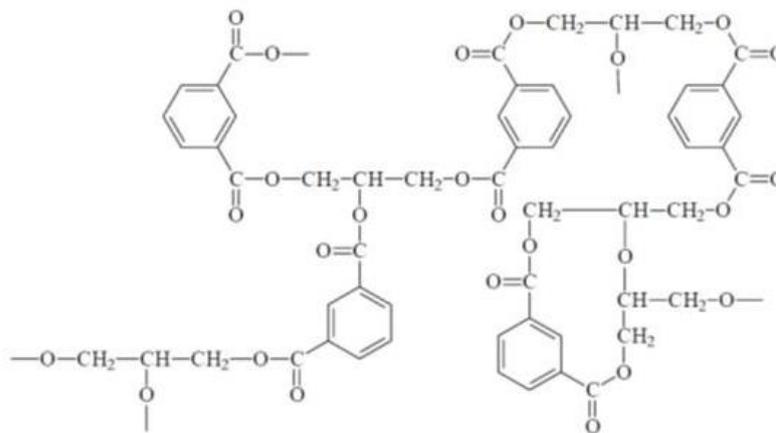


Figure 2.1 : Illustration de la structure d'un polymère d'alkyde glycérophthalique, formé à partir du glycérol et d'anhydrides phthaliques par estérification. Illustration provenant de [18].

Les résines *acryliques*, très largement utilisées dans les peintures à base d'eau, sont des dérivées de monomères *acrylates* et *methacrylates* (Figure 2.2). Elles sont constituées de chaînes (formule générale $(C=CCOOH)_n$) d'esters des acides acryliques et méthacryliques (avec comme principaux groupements méthyl, éthyl, butyl ou 2-ethyl hexyl).



Figure 2.2 : Exemple de monomères utilisés dans les résines acryliques. A gauche : polyméthylméthacrylate (PMMA), à droite : polyéthylacrylate (PEA). Illustrations provenant d'un document interne ESC.

Tout comme les résines alkydes, on peut modifier les acryliques à l'aide d'autres résines et/ou huiles. Les résines *nitrocelluloses*, *epoxy* et *uréthanes* sont principalement utilisées comme résines *additionnelles* en combinaison avec les types de résines principales.

Solvants

Le solvant est utilisé principalement dans le but de réduire la viscosité de la résine afin de permettre le mélange homogène de tous les constituants [19]. Par la suite, il doit rapidement s'évaporer afin de permettre à la résine de durcir et former un film protecteur d'épaisseur uniforme. Il ne fait ainsi généralement plus partie des composés analysés lorsque la peinture est sèche. Le choix du solvant se base sur divers facteurs comme sa toxicité, sa volatilité, son coût, et sa polarité, ce dernier paramètre étant très important afin de garantir une bonne dissolution de la résine et des pigments [20].

Pigments

Les pigments servent principalement à apporter la couleur et l'aspect visuel des peintures. On distingue les pigments organiques et les pigments inorganiques.

Les pigments *organiques* peuvent être d'origine naturelle ou synthétique, mais sont généralement regroupés sous le même terme car tout pigment naturel organique a très probablement un équivalent synthétique d'une plus grande pureté. Les pigments organiques possèdent une couleur (brillance et clarté) qu'il est très difficile d'approcher avec des pigments inorganiques. Ils sont donc très largement répandus et représentent les meilleures options pour produire des couleurs vives.

Les pigments *inorganiques* se caractérisent pour leur part par une meilleure stabilité face aux UV, sont plus résistants à la chaleur et possèdent de bonnes propriétés anti-corrosion. Les principaux pigments colorés sont listés dans le Tableau 2.1.

Les pigments de couleur blanche sont très largement utilisés pour apporter une nuance d'opacité aux peintures. Le plus utilisé étant le dioxyde de titane (TiO_2), qui est jusqu'à dix fois plus opaque que les autres pigments blancs (p.ex. oxyde de zinc ou carbonate de plomb). Il est également bon marché et non toxique.

Les pigments noirs forment également une catégorie à part, car il en existe 4 types principaux : le noir de carbone (synthétique), le charbon (minéral), le « bone black » et enfin le « furnace black » produit par les résidus de combustion d'huiles et de gaz. Le noir de carbone est le plus utilisé dans les peintures domestiques.

Classes principales	Jaune	Orange	Rouge	Brun	Violet	Bleu	Vert	Noir	Blanc	Exemples (non exhaustif)
Organiques										
Monoazo	X	X	X	X	X					PY73, PY74, PO5, PR12, PR112, PR170, PR170, PY83,
Diazo	X	X	X	X		X				PY128, PR23, PR242
Azo (condensation)	X	X	X	X						PR48
Sel azo	X	X	X	X						PY129, PY150, PG10, PG8
Complexe métallique azo	X	X	X	X			X			POG2, PR176
Benzimidazolone	X	X	X	X						PB15, PB16, PB17, PG7, PG36
Phthalocyanide	X	X	X	X	X	X	X			PR83, PR177
Anthraquinone	X	X	X	X	X	X	X			PO48, PO49, PR122, PV19, PV42,
Quinacridone	X		X		X					PV23
Dioxazine					X					PR149, PR179, PBK31
Perylene			X	X						PR88, PV36
Thioindigo			X		X					PBK7
Inorganiques								X		
Noir carbone										
Dioxyde de titane									X	PW6
Oxydes de fer	X		X	X				X		PY42, PY43, PR101, PBr6, PB17, PBK11
Chromates de zinc	X									PY36
Azurites						X				PB30
Oxydes de chrome						X	X			PB36, PG17, PG18
Sulfides de cadmium	X		X	X	X		X			PY53, PO20, PR108
Cobaltes					X	X	X			PV14, PB28, PB35, PG26,
Lithopone									X	PW5

Tableau 2.1 : Liste des principales classes de pigments colorés organiques et inorganiques. Inspiré de [21, 22].

Matières de charge

En plus des pigments qui fournissent la couleur et l'opacité, des *matières de charge* peuvent être ajoutées afin de modifier les propriétés mécaniques, l'aspect et/ou l'application de la peinture. On considère également les matières de charge comme des pigments dont l'indice de réfraction est identique à la résine [14]. Ils n'ont ainsi aucune influence sur les propriétés optiques de la peinture. Parmi les plus utilisées, les *barites* (*sulfate de barium*) servent principalement d'épaississant et renforcent les propriétés mécaniques du revêtement. Le *silicate d'aluminium* est également utilisé comme matière de charge, et permet de réduire la brillance de la peinture. Finalement le *talc* (*silicate de magnésium*) améliore la flexibilité et la durabilité de la peinture [15]. Leur usage dans les peintures en spray est moins répandu que pour les peintures automobiles ou domestiques mais reste possible pour certaines marques.

Additifs

Finalement des additifs peuvent être ajoutés au mélange en infimes quantités afin de lui fournir des protections particulières. On distingue en ce sens les siccatifs, les plastifiants, les anti-flammes, les fongicides, les antigels, les anti-UV, ou les insecticides. La liste est non exhaustive et de très nombreuses possibilités de combinaison existent. De par leur très faible prévalence dans les peintures en spray, et du fait que lorsqu'ils sont présents c'est en proportions très infimes, les additifs ne sont généralement pas (ou difficilement) détectés/identifiés.

Gaz propulseur

Les peintures en spray ont la particularité de posséder un gaz propulseur dans leur composition. Ce dernier expulse la peinture (sous forme liquide) au travers d'une buse afin de la disperser (sprayer) de manière uniforme sous forme d'aérosol (Figure 2.3).

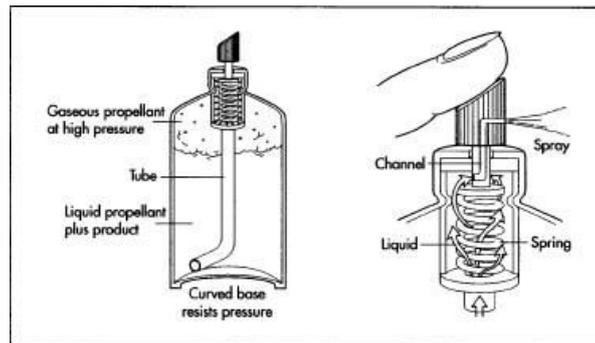


Figure 2.3 : Image tirée de <http://www.madehow.com/Volume-7/Spray-Paint.html> (le 21.02.14).

Le chlorofluorocarbone (CFC) a été largement utilisé avant 1978, date à laquelle son utilisation a été bannie pour ses effets sur la couche d'ozone. D'autres gaz tels que le butane et le propane ont ensuite été utilisés en remplacement [23]. Plus récemment, les hydrofluorocarbones (HFC) ont été introduits et se montrent encore moins nocifs que les hydrocarbures (butane et propane). De par sa nature très volatile, le gaz propulseur n'est plus présent lorsque la peinture sèche et, par conséquent, ne peut pas être détecté lors des analyses subséquentes.

2.1.2 Production

La production des peintures se fait presque exclusivement par une série successive de mélanges. Les pigments, matières de charge et autres additifs étant inertes, ils ne font donc intervenir aucune chimie dans la préparation. Les différentes étapes sont toutes surveillées, contrôlées et au besoin ajustées afin de garantir les propriétés de la couleur et de la qualité générale des peintures. Pour la production des peintures en spray, on distingue généralement les 8 étapes suivantes [23]:

1. Dispersion des pigments dans une résine.
2. Les additifs, les matières de charge, les solvants et les colorants sont ensuite ajoutés et mélangés afin de donner à la peinture les propriétés recherchées.
3. Lavage des bonbonnes par air comprimé pour éliminer toutes traces de dépôts et poussières.
4. Remplissage des contenants à l'aide de chaînes de production automatisées.
5. Ajout du gaz propulseur sous forme liquéfiée et fermeture des bonbonnes.
6. Passage des bonbonnes dans un bain chauffé pour déceler la présence de trous ou de fuites.
7. Séchage à l'aide d'air comprimé et pose du couvercle.
8. Stockage de la peinture en vue d'une commercialisation.

La dispersion des pigments dans la résine est l'étape la plus importante du processus. Il est nécessaire d'obtenir une bonne homogénéité de la peinture, dans la distribution de taille et répartition des pigments. Ces derniers sont généralement reçus sous forme d'agglomérats de poudre sèche et il est délicat de les ajouter tout en gardant une solution stable présentant des pigments isolés et uniformément distribués.

Contrôle qualité de la peinture

Le contrôle qualité des peintures est effectué à plusieurs étapes durant la production. Ce sont des étapes importantes du processus car c'est à ce moment qu'interviennent la comparaison avec les standards de couleur ainsi que les différents ajustements qui en découlent. Ces ajustements sont potentiellement très intéressants en Sciences Forensiques car ils peuvent apporter des éléments distinctifs et propres à chaque lot de production. Une couleur trop pâle sera renforcée par l'ajout de pigments, et une couleur trop forte diluée par l'ajout de solvant ou éclaircie à l'aide de dioxyde de titane (TiO₂). De plus, l'utilisation de pigments d'autres couleurs peut compenser des déviations dans les propriétés optiques, sur le principe des couleurs complémentaires. Par exemple un décalage dans le jaune peut être compensé par des pigments bleus et vice-versa.

Ce contrôle et la comparaison avec des standards peut être fait visuellement ou à l'aide de techniques instrumentales plus élaborées. La spectrophotométrie est la technique de référence car elle permet l'analyse objective de la couleur par mesure de son spectre d'absorption dans le domaine visible. Le spectre d'absorption exprimé en coordonnées CIELAB⁷ permet de quantifier le niveau de similarité entre l'échantillon et la référence et de surveiller les déviations. Historiquement l'analyse en *réflexion* des échantillons secs était la technique la plus répandue. Mais de récents développements permettent de mesurer des échantillons n'ayant pas encore séchés (« *wet samples* »), ce qui comporte un gain de temps considérable dans l'ajustement des lots de production [24].

2.1.3 Vieillessement et dégradation

L'étude du vieillissement des peintures et de leur capacité à résister aux effets environnementaux (« *weathering* ») s'est principalement développée dans deux secteurs.

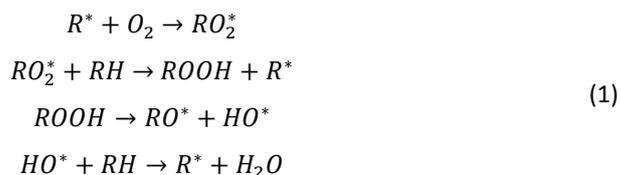
⁷ Système de représentation des couleurs basé sur 3 valeurs (L^*a^*b) que sont la clarté (L), la gamme de l'axe rouge-vert (a) et de l'axe jaune-bleu (b). Système défini par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE).

L'industrie automobile principalement, a cherché à analyser les signes précurseurs d'une dégradation de la peinture, au niveau chimique, physique et optique pour ainsi améliorer les formulations et gagner en stabilité dans le temps. Le domaine de l'art d'autre part, a étudié les compositions de peintures anciennes (gommes et résines) et de l'effet du temps sur celles-ci dans des perspectives de restauration.

Les premiers travaux visaient à comprendre les principes chimiques derrière le vieillissement des peintures et à identifier les facteurs principaux les affectant. Parmi ces derniers, trois ont pu être distingués : les *dégradations thermiques* (pyrolyse, hydrogenation, gasification), les *dégradations chimiques* (solvolysse, ozonolyse, oxydation) et finalement les *dégradations biologiques* (champignons, moisissures, enzymes, algues) [25, 26]. L'effet de l'environnement est, pour sa part, particulièrement marqué sur les peintures à cause de l'action combinée des effets physiques et chimiques du rayonnement UV, de l'action oxydative de l'oxygène atmosphérique, et de l'action hydrolytique de l'eau (pluie, humidité) [17, 27, 28].

Le principal mécanisme à la base de la dégradation se produisant en surface de polymères tels que les peintures est la *photo-oxydation*. La photo-oxydation est un processus cyclique qui s'initie par l'absorption de *photons* (provenant de la lumière naturelle, UV, ou artificielle) puis l'utilisation de l'excédent d'énergie fourni pour fractionner ses liaisons chimiques. Il existe des mécanismes spécifiques propres à chaque type de polymères [29] mais les principes généraux peuvent être résumés de la manière suivante [28]:

1. *Initiation* : absorption de photons, fraction des liaisons chimiques et création de radicaux libres (R^*). S'ensuit une réaction des radicaux libres avec l'oxygène présent dans l'atmosphère pour créer des radicaux peroxydes (RO_2^*).
2. *Propagation* : les radicaux ainsi créés forment une réaction en chaîne avec le polymère qui conduit à la création de nouveaux radicaux (R^* , RO^* et HO^*). Grâce à ce processus exponentiel, d'infimes quantités de radicaux initiaux peuvent conduire à une dégradation assez significative de la peinture en peu de temps.



L'environnement extérieur étant très complexes, de nombreux facteurs peuvent modifier ou accélérer ces mécanismes, tels que des effets thermiques, la présence de polluants ou une forte humidité. La dégradation s'initie toujours en surface et pénètre graduellement dans le matériau.

La photo-oxydation peut produire des groupements *carbonyles* (C=O), *carboxyles* (COOH), *hydroxyles* (OH) ou *peroxydes* (ROOR') au sein même du polymère et ce sont ces derniers qui sont la cible des analyses instrumentales subséquentes. Il devient ainsi possible de mettre en évidence la dégradation et de différencier des peintures sujettes ou non à l'environnement extérieur. En spectroscopie infrarouge cet effet est facilement identifiable et différentes études ont comparé des rapports d'aires de ces groupements pour déterminer le niveau d'oxydation des peintures (« photo-oxydation index ») [26, 30, 31] (Figure 2.4).

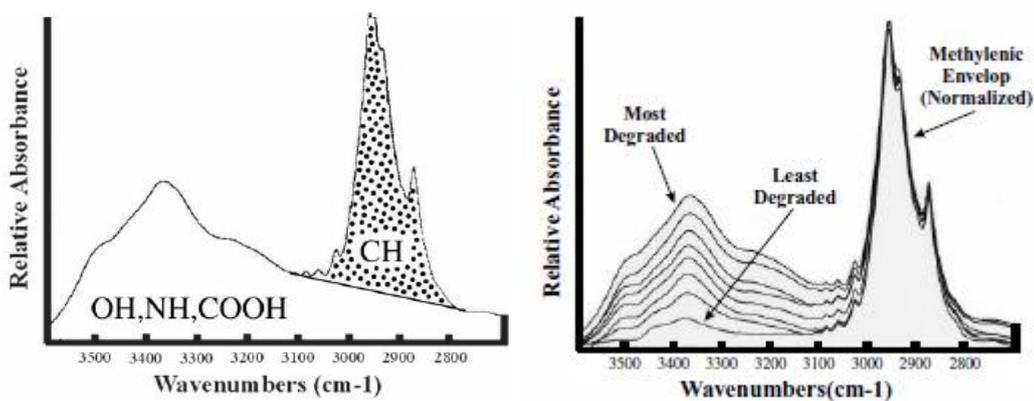


Figure 2.4 : Exemple de calcul de « photo-oxydation index » par détermination du ratio des aires [OH, NH, COOH]/[CH] en spectroscopie infrarouge. Les peintures les plus dégradées présentent une augmentation des proportions de OH, NH et COOH. Illustration tirée de [31].

De plus l'influence de la photo-oxydation est différenciée en fonction des types de résines utilisées ; une peinture de retouche de type polyuréthane résiste mieux au vieillissement qu'une peinture acrylique-mélanine [32]. Il a également été démontré que les pigments peuvent avoir un effet sur la dégradation des peintures. Des résines acryliques de couleur différentes subissent des dégradations inégales, notamment à cause des oxydes de métaux qui peuvent sensibiliser davantage la peinture aux effets environnementaux [33-

35]. Deux effets contradictoires ont été reportés pour le dioxyde de titane (TiO_2), qui peut agir comme absorbeur de la radiation UV, ou au contraire accélérer le processus de dégradation [35-37].

Pour contrer ces effets, les industries ont mis au point diverses alternatives basées, pour la plupart, sur l'ajout d'additifs dans la composition des peintures, principalement au niveau des couches de protection (vernis, laques) [38-40] :

- Les additifs UVA (« *ultraviolet absorbers* ») permettent d'absorber la lumière du soleil qui entrainerait potentiellement l'apparition de radicaux libres.
- Les additifs HALS (« *hindered amines light stabilizers* ») sont ajoutés afin de réduire l'apparition de photo-oxydation, par capture des radicaux libres formés.

Ces deux types de protections sont les plus répandues et permettent d'améliorer significativement la durabilité des peintures. La présence de ces additifs dans des peintures de type spray n'a pas été documentée à ce jour ce qui semblerait les rendre davantage sujettes aux dégradations.

2.2 L'ANALYSE DES PEINTURES EN SCIENCES FORENSIQUES

2.2.1 Exploitation

L'exploitation forensique des traces de peinture suit un schéma répondant à deux besoins : a) aller du général au particulier en privilégiant les techniques ciblant les composés principaux avant tout et b) privilégier les techniques non destructives en début de séquence. Le choix des techniques utilisées dépend donc fortement du cas et des éléments nécessaires pour le traiter. Similairement, la forme des traces (fragments ou abrasions) va également dicter le choix des techniques applicables. La recherche et le prélèvement des traces de peinture et/ou éléments de comparaison sont donc principalement dirigés par la pré-évaluation du cas.

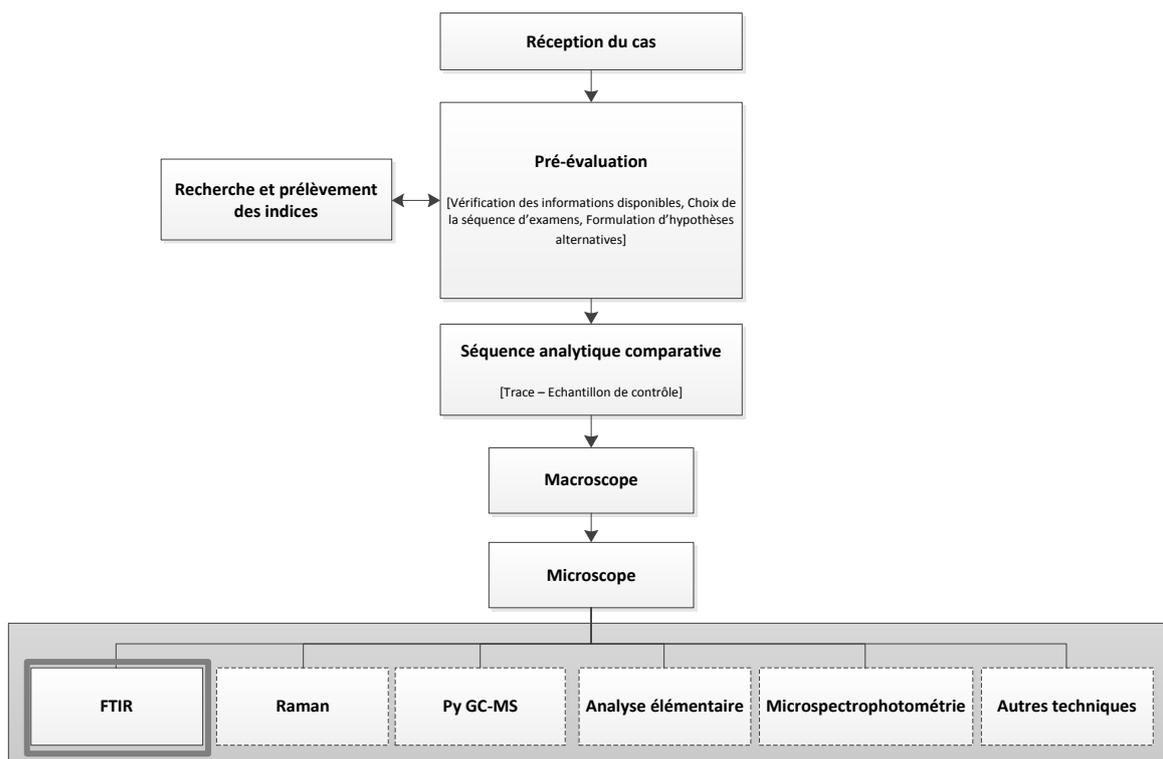


Figure 2.5 : Séquence d'examen telle qu'appliquée aux peintures, allant de la réception du cas aux techniques analytiques. Inspirée et traduite de [41].

Comme exposé dans la Figure 2.5, la spectroscopie *FTIR*, qui est à la base de la présente recherche, n'est pas une technique intervenant au tout début de la séquence analytique comparative. Les *examens optiques* (macroscopie et microscopie) sont parmi les plus discriminants pour les échantillons de peinture et ne doivent en aucun cas être négligés. Quant aux méthodes subséquentes permettant de mettre en évidence les caractéristiques chimiques, le *FTIR* est généralement utilisé en premier car facilement mis en œuvre et permettant d'obtenir une très bonne discrimination⁸. La résine et les principales matières de charge peuvent être facilement identifiées à l'aide de cette technique et sa complémentarité avec le *Raman*, qui permet d'identifier le type de pigments, fournit de très bons résultats. Pour des échantillons non différenciables, des techniques supplémentaires sont nécessaires et permettent d'obtenir une meilleure sensibilité. La *Py-GC/MS* fournit de très bons résultats et certains auteurs lui attribuent un pouvoir discriminant supérieur au *FTIR*, permettant également de distinguer parmi des lots de production différents (voir chapitre 6). Elle est cependant plus difficile à mettre en œuvre et destructive, contrairement au *FTIR* qui est considéré comme semi-destructif.

⁸ La littérature se référant à l'utilisation du *FTIR* en Sciences Forensiques ainsi que les capacités de différenciation de la méthode seront davantage développés au chapitre 5.

Finally, *l'Analyse Élémentaire* permet d'obtenir la composition relative des éléments présents dans la peinture, également lorsqu'ils sont présents sous forme de traces (<0.1 % poids). Les composés inorganiques sont très facilement détectés, ce qui n'est pas le cas pour les composés organiques (leur présence peut cependant être présumée par certains éléments).

De manière générale, toutes ces techniques représentent de très bonnes solutions pour caractériser une peinture mais n'ont pas la même sensibilité en fonction des différents composants. Le Tableau 2.2 résume les composés cibles des principales techniques utilisées dans le domaine des peintures :

MÉTHODE ANALYTIQUE	COMPOSÉS DÉTECTÉS
Microspectrophotométrie (MSP)	Pigments
Spectrométrie Infrarouge (FTIR)	Résine, matières de charge, (pigments)
Spectrométrie Raman	Pigments, (résine, matières de charge)
Pyrolyse GC/MS (Py-GC/MS)	Résine, additifs, pigments
SEM/EDX, Fluorescence rayons X (XRF)	Pigments, matières de charge

Tableau 2.2 : Composés ciblés par les principales techniques de l'analyse des peintures.

De nombreuses études de population ont comparé les performances de ces techniques sur des échantillonnages de peintures en spray, incluant également des statistiques sur les combinaisons de résines et pigments les plus communes⁹[42-46]. On remarque ainsi que toutes ces études obtiennent des discriminations de l'ordre de 0.95-0.99 avec le FTIR, ce qui en fait la technique de choix pour distinguer les types de résine. Le Raman est également très performant afin d'identifier les pigments utilisés (>0.90).

2.2.2 Spectroscopie Infrarouge

Le terme *spectroscopie* comprend les méthodes d'analyses relatives à la lumière et aux autres types de rayonnements (X, Ultraviolet, Infrarouge). Les mécanismes de l'interaction *lumière - matière* et le rayonnement employé vont définir la terminologie des techniques. Le rayonnement *Infrarouge*, induit quant à lui des transitions

⁹ Cette partie sera développée plus en détail au chapitre 5.

vibrationnelles ou *rotationnelles*. La mesure de ces transitions constitue la base de la technique de spectroscopie infrarouge.

Le rayonnement infrarouge peut être séparé en 3 régions, le *proche infrarouge* (NIR, 14'500-4000 cm^{-1}), le *moyen infrarouge* (IR, 4000-400 cm^{-1}) et le *lointain infrarouge* (FIR, 400-10 cm^{-1}). Le proche infrarouge est assez pauvre en absorptions spécifiques mais est très largement utilisé dans certains laboratoires effectuant des analyses quantitatives. Le moyen infrarouge est lui par contre beaucoup plus riche en absorptions spécifiques aux composés examinés et est largement utilisé en sciences forensiques [47] (Figure 2.6).

Le spectre obtenu est généralement représenté par un graphique des absorptions en fonction des longueurs d'ondes ou de la fréquence. L'utilisation des *longueurs d'ondes* (nm ou μm) est possible, mais on lui préfère généralement l'emploi des *nombres d'ondes*, dont les unités sont exprimées en cm^{-1} . Un nombre d'onde est inversement proportionnel à la longueur d'onde et est exprimé par $10'000/\lambda$.

Les spectres infrarouges peuvent être représentés en *absorbance* ou en *transmittance*. La transmittance (T) et l'absorbance (A) sont définies par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Avec I le rayonnement transmis et I_0 le rayonnement incident. On exprime généralement la transmittance en pourcentage, soit $T\% = I/I_0 \times 100$.

De manière générale, un spectre d'absorption est un graphique de l'atténuation de l'intensité du rayonnement en fonction de la *longueur d'onde*, de la *fréquence* ou du *nombre d'onde* [48]. Contrairement à la transmittance, l'absorbance d'une solution augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, dû à la relation logarithmique entretenue entre les deux termes. Le chapitre 3.2.1 discute plus en détail les principes théoriques et l'instrumentation de la spectroscopie Infrarouge.

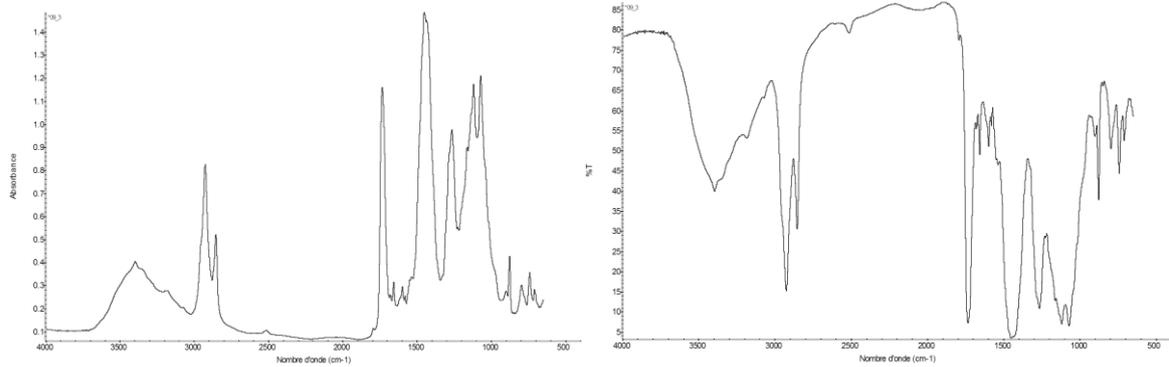


Figure 2.6 : Exemple de spectres infrarouges de peinture. A gauche en unités d'absorbance et à droite en unités de % transmittance.

2.3 L'APPORT DES MÉTHODES MULTIVARIÉES

Cette section a pour but de présenter les statistiques multivariées et les principales méthodes utilisées dans ce projet.

Il existe une différence fondamentale entre l'utilisation de statistiques univariées et de statistiques multivariées. De manière schématisée, les statistiques multivariées (également appelées *chimométrie* lorsqu'elles sont spécifiquement appliquées à des données chimiques) permettent de traiter les données sous forme de *matrices de nombres*, en lieu et place des *spectres* communément utilisés. Elles reposent sur le principe que chaque spectre est constitué d'un nombre conséquent de valeurs. Ainsi pour n échantillons différents, on aura à disposition m variables décrivant le spectre mesuré (Figure 2.7).

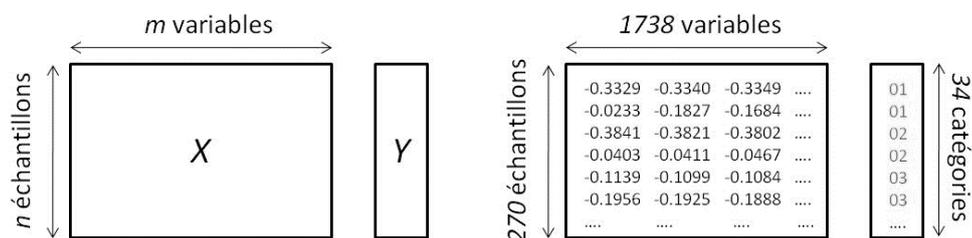


Figure 2.7 : Création d'une matrice de données à partir des spectres infrarouges mesurés. n échantillons de m variables forment la matrice des données X , la matrice des classes Y regroupe l'information d'appartenance à un groupe particulier (catégories).

Les méthodes statistiques multivariées groupent toutes les mesures effectuées dans une seule et unique matrice, qui sera la base de chacune des méthodes. L'avantage est donc

de tout traiter en même temps et de profiter des relations entre les différentes variables pour améliorer notre compréhension des liens entre les échantillons, d'où le terme *multivariées*. L'utilisation de statistiques *univariées* telles que la moyenne ou l'écart-type permet quant à elle d'obtenir de précieuses informations sur des variables individuelles mais est parfois insuffisante pour déterminer la véritable structure d'un jeu de données. Cette différence fondamentale entre univariée et multivariée est due à la présence de *corrélation* entre les différentes variables. Cela signifie que des groupes de variables influencent conjointement les résultats et qu'il faut en tenir compte judicieusement afin de modéliser la totalité de l'information contenue dans notre jeu de données. Il n'est par exemple pas nécessaire de considérer toutes les variables qui constituent un pic, car elles décrivent principalement la même caractéristique chimique. Une sélection de 2 ou 3 variables pertinentes peut suffire à représenter une information identique.

On distingue deux grandes catégories de méthodes chimiométriques : les méthodes non-supervisées et les supervisées. Les méthodes non-supervisées utilisent la matrice des données X uniquement, sans connaissance préalable de leur appartenance à une classe. On parle également de techniques *exploratoires* car elles tentent de trouver des structures ou des groupements sans avoir recours à d'autres informations que les spectres bruts initiaux. Les méthodes supervisées font quant à elles appel à une matrice Y , regroupant les valeurs de référence à une classe. Elles tirent profit de l'information contenue dans Y pour maximiser les différences entre les groupes et trouver de meilleures manières de grouper ou séparer les échantillons. C'est le cas des principales méthodes de *classification*, de *régression* ou de *calibration*. Grâce à la comparaison entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs réelles de référence, on dispose d'un moyen d'estimer les performances du modèle ainsi que ses capacités de classification.

En conclusion, les statistiques multivariées comportent trois avantages qui sont adaptés au point-de-vue forensique [49, 50]:

1. Fournir un maximum d'informations pertinentes par l'analyse et la mise en évidence de structures, de groupes, de schémas, de relations entre les données, ou de corrélations entre les variables, d'un jeu de données conséquent (plusieurs centaines de variables).

2. Obtenir des connaissances supplémentaires sur les systèmes chimiques utilisés.
3. Concevoir et sélectionner des procédures expérimentales optimales.

Parmi les techniques multivariées les plus populaires, beaucoup cherchent à diminuer la dimensionnalité du jeu de données. Elles représentent les nombreuses variables initiales sous une forme réduite, en combinant les groupes de variables dont la corrélation est significative. On obtient ainsi une visualisation simplifiée de la totalité du jeu de données, tout en essayant de garder un maximum d'information pertinente sur leur structure. La PCA ainsi que l'analyse par Clusters sont présentées dans la suite car elles constituent la base de l'analyse exploratoire des données et sont utilisées tout au long du manuscrit. Les techniques plus avancées de classification seront présentées en préambule aux chapitres leur correspondant.

2.3.1 Principal Component Analysis (PCA)

L'analyse en composantes principales est la méthode la plus populaire de réduction des données. Elle constitue la base de nombreuses autres techniques (SIMCA « soft independent modelling of class analogies » et PCR « principal component regression », étant les plus connues). Ce succès s'explique car elle offre tous les avantages recherchés pour le traitement des données multivariées: a) une représentation graphique simple et intuitive, b) une réduction de la dimensionnalité des données et c) un fonctionnement qui permet d'isoler la variation non désirée de l'information chimique pertinente. Son principe consiste à construire un nouveau set d'axes appelés *composantes principales* (PCs), qui représentent des combinaisons linéaires des variables initiales [51]. Ces composantes principales sont choisies de telle manière qu'elles expliquent une variance maximale et sont orthogonales les unes aux autres (Figure 2.8). La première composante est placée selon l'axe le plus variant, suivie de la seconde dans un axe perpendiculaire et ainsi de suite. De cette manière, une représentation du nuage de points selon les nouvelles composantes permet une représentation optimisée (un maximum de variance) et également simplifiée (la dimension initiale est réduite à un nombre restreint de composantes).

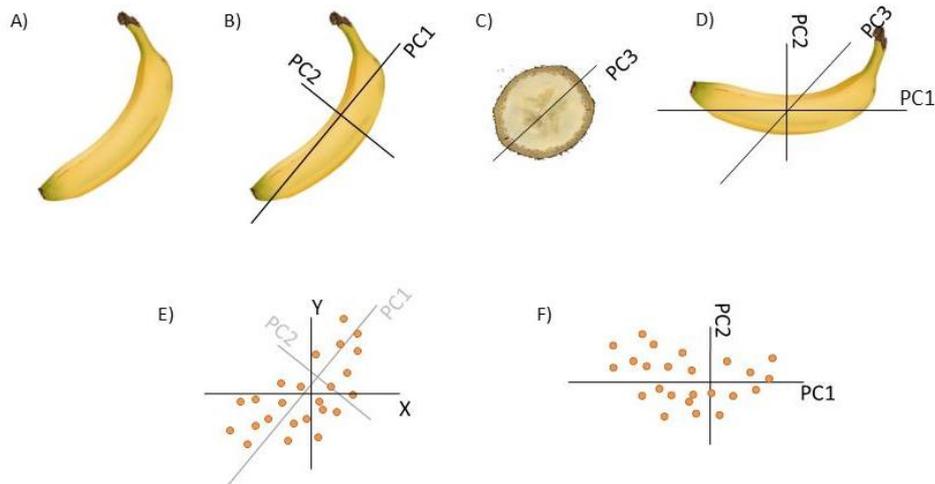


Figure 2.8 : Illustration schématisée des directions de variance maximales à l'aide des trois axes d'une banane (longueur, courbure et diamètre) (A, B, C) et projection dans le nouveau système d'axes des composantes principales (D). L'application du même principe à un nuage de points (E et F) permet de réduire le nombre de dimensions initiales à un nombre plus petit de composantes principales. Les coordonnées des points dans le nouvel espace vectoriel des composantes principales sont appelées scores.

L'énorme avantage de la PCA concerne la décomposition des données initiales en 3 éléments distincts, tous utiles à l'interprétation des données : les scores, les loadings et les erreurs.

Les scores représentent les coefficients des combinaisons linéaires des données initiales, mais également les coordonnées de l'échantillon selon les composantes principales. On peut donc les représenter graphiquement à l'aide d'un *score plot* (Figure 2.9) utile à la visualisation de groupements et/ou de séparations. Les premières composantes principales (PC1, PC2 et éventuellement PC3) sont généralement choisies pour être représentées, car elles expriment la majorité de la variance. Il est commun que les trois premières composantes représentent entre 80 et 90% de la variance initiale.

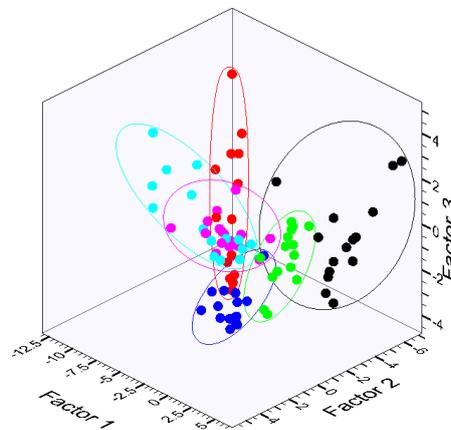


Figure 2.9 : Exemple de score plot PCA utilisant les 3 premières composantes principales.

Les loadings concernent le « poids » accordé à chaque variable initiale dans l'espace des scores (selon la relation $T_A = X \cdot P_A$, équation (4)). Les *loadings plot* permettent ainsi d'identifier quelles variables sont responsables de la variation observée dans les composantes principales et de quelle manière elles affectent cette variance (Figure 2.10). « L'effet » d'une variable s'exprimera sur les scores plots par une contribution positive ou négative à la composante principale en question.

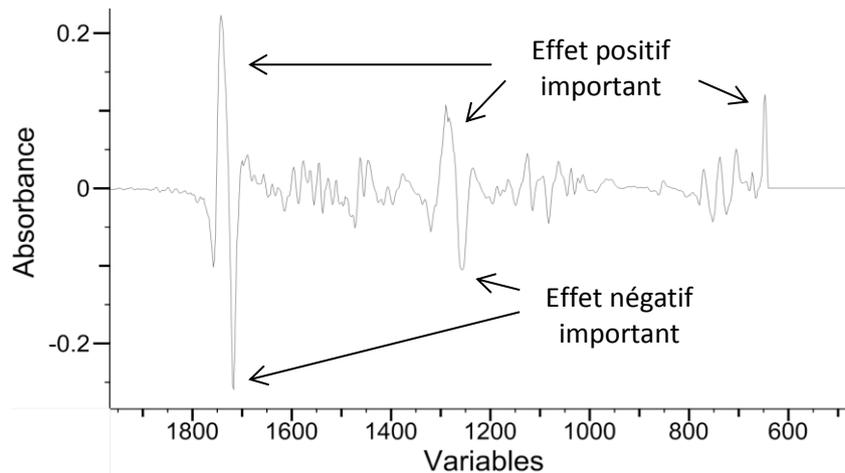


Figure 2.10 : Exemple de loading plot avec indication des variables importantes pour la composante principale en question.

Finalement les *erreurs* concernent toute la partie non prise en compte par la PCA. Sachant que les composantes principales sont ordonnées selon leur variance expliquée, il est possible de ne considérer que les 3 premières (et le 80-90% de variance associée par exemple), plutôt que la totalité qui expliquera le 100% de la variance initiale. La variance contenue dans les données comprend aussi bien les différences réelles entre les échantillons, que le bruit de fond et/ou les erreurs associées à la mesure. Il est donc nécessaire de séparer ces deux types de variations, raison pour laquelle il est recommandé de ne pas conserver le 100% de la variance. Plusieurs méthodes existent afin de déterminer le nombre *idéal* de composantes à utiliser. Généralement la valeur optimale peut être calculée et fournie par le programme statistique (sous la forme de cross-validation ou de test set). D'autres méthodes plus empiriques permettent de définir un nombre idéal de composantes, tels que de conserver toutes les composantes expliquant une variance supérieure à 1%, ou d'inclure autant de composantes qu'il est nécessaire afin d'arriver à 80 ou 90% de variance expliquée.

Le calcul des coordonnées des échantillons dans le nouvel espace vectoriel fait appel à l'algèbre matriciel. Un certain nombre d'algorithmes de calcul de la PCA existent sur le marché, les plus connus étant NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) et SVD (Singular Value Decomposition) [52]. Les calculs par NIPALS sont plus précis (en terme de valeurs numériques) mais légèrement plus lents que par SVD car ils calculent les composantes les unes après les autres. SVD est la méthode la plus souvent implémentée dans les programmes statistiques et fonctionne selon le principe suivant :

Soient n échantillons représentés par k variables spectrales. Ces derniers peuvent être schématisés à l'aide de x_{ik} , x étant la valeur de la k -ème variable pour l'échantillon i . La matrice X contient les valeurs d'absorbance de chacune des variables pour chacun des échantillons ($n \cdot k$). Selon l'algorithme SVD, toute matrice X peut être décomposée en produit de trois matrices (Figure 2.11):

$$X = T_0 \cdot S \cdot P^T \quad (3)$$

Où T_0 est la matrice des *Scores* normalisés à 1, P^T est la transposée de la matrice des *Loadings* et S une matrice diagonale $k \cdot k$ contenant les valeurs singulières (déviations standards des scores). On peut également introduire dans l'équation le terme A , qui représente le nombre de composantes (*PCs*) et ne peut pas être supérieur à la plus petite dimension de la matrice des données ($n \cdot k$). Le choix de la valeur de A doit respecter deux principes contradictoires: conserver une variabilité optimale en intégrant le plus possible de composantes et restreindre les dimensions en éliminant les composantes inutiles. Le calcul des scores et des loadings se fait de la manière suivante :

$$\text{Scores: } T_A = T_0 \cdot S = X \cdot P_A \quad (4)$$

$$\text{Loadings: } P_A = X^T \cdot T_0 \cdot S^{-1} = X^T \cdot T_A \cdot S^{-2} \quad (5)$$

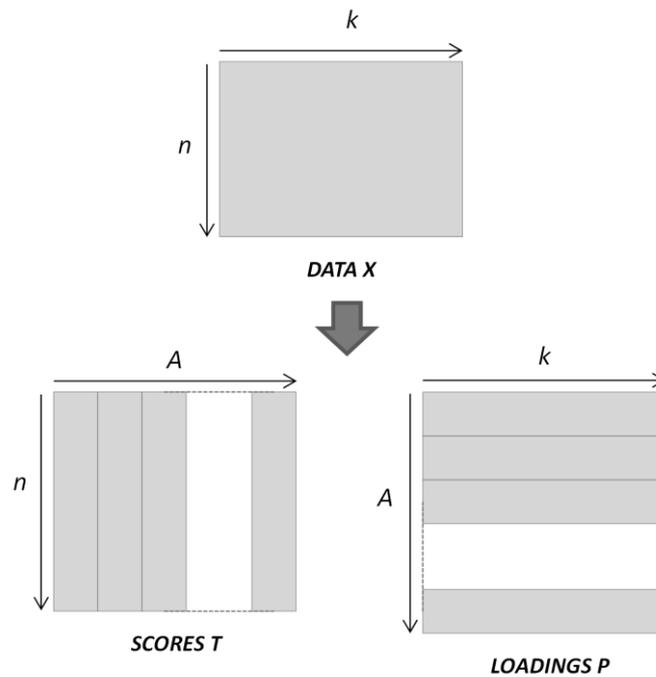


Figure 2.11 : Illustration des matrices de données (X) des scores (T) et des loadings (P) ainsi que leurs dimensions respectives.

Les scores et loadings doivent respecter un certain nombre de propriétés mathématiques, parmi lesquelles [53]:

1. Les vecteurs doivent être mutuellement orthogonaux : le coefficient de corrélation entre chaque paire de deux vecteurs doit être égal à zéro.

$$\sum_{n=1}^n t_{na} \cdot t_{nb} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{k=1}^k p_{ak} \cdot p_{bk} = 0 \quad (6)$$

2. Chaque vecteur loading doit être normalisé.

$$\sum_{n=1}^n p_{ak}^2 = 1 \quad (7)$$

3. La matrice carrée $T^T \cdot T$ ne doit contenir que des valeurs nulles mis à part sur sa diagonale, où les valeurs sont reliées à l'importance des composantes principales (PCs) successives. La matrice carrée $P \cdot P^T$ est quant à elle une matrice identité, avec sa dimension égale au nombre de composantes principales.

Finalement chaque échantillon est représenté par les composantes principales (Y_1, Y_2, \dots, Y_A) qui sont des combinaisons linéaires de ses variables initiales et des scores calculés.

Soit :

$$Y_A = t_{11}x_{11} + t_{12}x_{12} + \dots + t_{ik}x_{ik} \quad (8)$$

2.3.2 Analyse hiérarchique par clusters

La PCA étant une méthode exploratoire, elle ne permet pas de quantifier la similarité entre deux spectres de manière reproductible. Les méthodes de *Clustering* font partie des non-supervisées et permettent de former des groupes d'échantillons partageant des caractéristiques proches sans aucune information préalable d'appartenance à une classe. Les échantillons sont groupés sur la base d'une mesure de similarité (ou dissimilarité) qui peut être de plusieurs types, généralement dérivés des classiques distances euclidiennes et de corrélations [54].

Mesures de similarité

Pour deux spectres x et y composés de n variables, les métriques suivantes peuvent être définies.

La distance euclidienne exprime l'écart absolu entre deux spectres et repose sur les principes trigonométriques de base, adaptés aux problématiques multivariées.

Distance Euclidienne
$$\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad (9)$$

Une dérivée de la distance euclidienne est la distance de Manhattan qui, contrairement à cette dernière, ne calcule pas le chemin le plus direct mais somme les distances effectuées en abscisse et en ordonnée. Elle tire son nom du réseau des rues de Manhattan et des différentes directions nécessaires pour relier un point A à un point B.

Distance Manhattan
$$\sum_{i=1}^n |x_i - y_i| \quad (10)$$

La distance de Mahalanobis tient compte dans le calcul de la corrélation entre les variables, de telle sorte qu'elles soient pondérées en fonction de leur importance. La formule fait donc intervenir la matrice de covariance C , et lorsque cette dernière est unitaire, la distance de Mahalanobis est équivalente à la distance euclidienne.

Distance Mahalanobis
$$\sqrt{(x_i - y_i)C^{-1}(x_i - y_i)} \quad (11)$$

Le coefficient de corrélation de Bravais-Pearson mesure la force du lien entre deux ou plusieurs variables. Il fournit une valeur comprise entre -1 et 1 (avec 0 signifiant une relation nulle). Il est défini comme la covariance entre x et y , divisée par le produit de leurs déviations standards.

$$\text{Corrélation Bravais-Pearson} \quad \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)(y_i - \bar{y}_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}} \quad (12)$$

La fonction cosinus mesure l'angle formé par deux vecteurs. Plus l'angle est faible, plus les vecteurs sont proches. Elle est très proche de la corrélation de Pearson car elle correspond à une version de cette dernière dont les valeurs n'ont pas été centrées (la moyenne n'a pas été soustraite).

$$\text{Fonction cosinus} \quad \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i^2}} \quad (13)$$

La corrélation de Spearman est utilisée lorsque les données ne suivent pas une loi normale ou lorsque la relation entre ces dernières n'est pas linéaire (ou supposée non linéaire). La corrélation de Spearman comporte une étape de classement en assignant un « rang » à chaque variable, de la plus grande à la plus petite. Par la suite la corrélation de Bravais-Pearson peut être utilisée sur les données classées, ou alors le calcul peut se faire en utilisant la formule suivante :

$$\text{Corrélation Spearman} \quad 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{m^3 - m} \quad (14)$$

Avec d_i la différence entre les rangs de la variable i pour x et y , et m le nombre d'échantillons.

Dans la suite de ce manuscrit les valeurs de corrélation obtenues correspondent à la valeur absolue de 1-corrélation afin d'avoir une mesure présentant les mêmes propriétés que les autres mesures.

Méthodes de groupage

Une fois la similarité entre les échantillons calculée, des méthodes de groupage sont utilisées afin de mettre en évidence les différents groupes. Les méthodes de groupage (« clustering ») sont de deux types, *hiérarchiques* ou de *partitionnement*. Les méthodes

hiérarchiques *agglomératives* partent d'une situation de départ où chaque échantillon est considéré comme un cluster simple et tentent de les regrouper avec d'autres clusters par étapes successives. Les méthodes *divisives*, débutent avec un unique cluster contenant tous les échantillons qui sont ensuite séparés dans différents groupes (Figure 2.12).

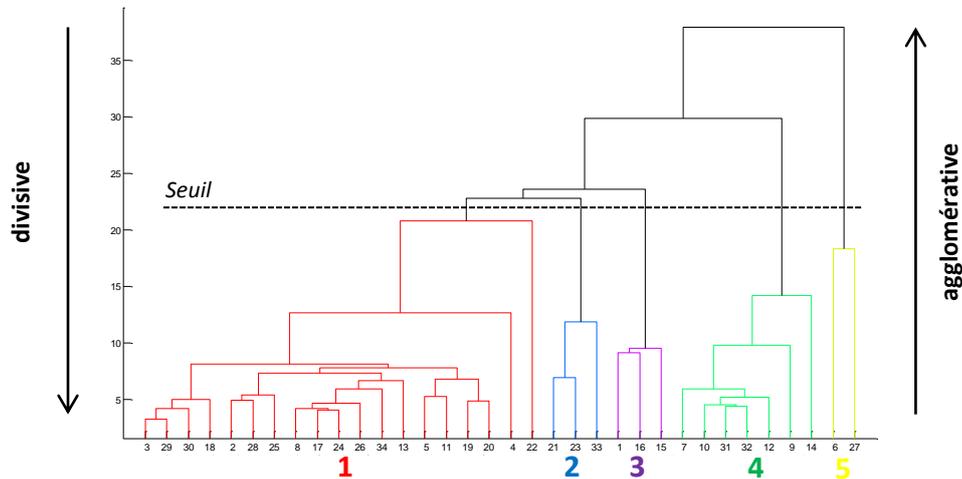


Figure 2.12 : Illustration des méthodes de clustering divisives et agglomératives, représentées sous forme de dendrogramme (schéma en arbre).

Les algorithmes de groupement hiérarchiques les plus couramment utilisés sont le *centroidal linkage*, *single linkage* et *complete linkage*. Par défaut, lorsqu'un nouveau cluster est formé, la distance par rapport aux autres échantillons peut être calculée par rapport au centroïde du cluster (*centroidal*), à sa distance maximale (*complete*) ou minimale (*single*). Il existe également l'algorithme de *Ward*, qui permet d'optimiser l'intégration à un nouveau cluster selon l'erreur quadratique moyenne du nouvel échantillon par rapport au groupe déjà formé.

Les méthodes de partitionnement ne font pas appel à une recherche hiérarchique mais reposent sur le principe d'optimisation d'un critère mesurant le groupage des données. Pour les *fuzzy c-clustering*, chaque échantillon a une certaine probabilité d'appartenance à un cluster. Ainsi, des points limites (en bordure par exemple) pourront être distingués des points proches du centre du cluster auxquels on attribuera davantage de poids. Dans son fonctionnement le *fuzzy clustering* est très proche des *k-means clustering*. Les *K-means clustering* sont basés sur un processus itératif. La méthode commence par allouer les échantillons à K points dans l'espace, puis groupe les échantillons en minimisant la somme des carrés à l'intérieur d'un cluster. Pour chaque groupe formé, un nouveau

centroïde K est calculé et l'attribution recommence, jusqu'à ce que les centroïdes soient stables.

Détermination du seuil de discrimination

L'utilisation de représentations graphiques du type dendrogramme permet de rapidement avoir un aperçu de la proximité entre les différents échantillons. La distance (similarité) à laquelle deux clusters sont groupés est indiquée sur l'axe-y et permet pour une même valeur de voir les différents groupages effectués. Sur l'illustration de la Figure 2.12, une valeur de seuil à 22 est indiquée, et permet de séparer le lot en 5 groupes distincts.

Le seuil peut être fixé manuellement en fonction de critères statistiques tels que le nombre de groupes à obtenir, ou une valeur limite à ne pas dépasser. Il est également possible de déterminer la valeur optimale en optimisant le taux d'erreur obtenu. Ce calcul se fait grâce aux courbes ROC (Receiver Operating Characteristic), qui calculent les taux de faux positifs et de vrais positifs à chaque valeur du seuil. Il est ensuite aisé de déterminer l'endroit qui maximise/minimise ces taux et fournit la meilleure séparation entre les échantillons.

Chapitre 3

OPTIMISATION DE LA MÉTHODE

ANALYTIQUE FTIR

Ce chapitre traite de l'optimisation des mesures en FTIR afin de limiter autant que possible toute variation non-désirée dans le spectre final. Le but de la première partie est de comprendre le fonctionnement de l'appareil, comment sont mesurés les spectres et quels paramètres ont la plus forte influence sur leur allure générale. Ensuite, une optimisation des mesures à l'aide de plans d'expérience (experimental design) est proposée. Les facteurs influençant la répétabilité de mesures (intra-variabilité) sont identifiés et optimisés selon différents facteurs de réponses.

3.1 L'ORIGINE DE LA VARIABILITÉ DANS LES SPECTRES FTIR

3.1.1 Théorie FTIR - Interaction lumière vs matière

La variation systématique non désirée dans les spectres infrarouges provient principalement du rayonnement parasite. Ce dernier peut être expliqué par la nature de l'appareillage utilisé ainsi que par la nature de l'échantillon mesuré. Ces deux éléments sont étroitement liés et influencent conjointement le niveau de rayonnement parasite mesuré. La compréhension de ce rayonnement parasite nécessite la connaissance de la théorie à la base du FTIR.

Un échantillon mesuré par spectroscopie donne lieu à deux types de réflexions, *spéculaire* ou *diffuse* (Figure 3.1). La *réflexion spéculaire* ne contient aucune information sur le matériau et l'intensité du rayonnement arrivant au détecteur est égale à l'intensité initiale ($I = I_0$). N'étant pas désirée, la réflexion spéculaire est censée être minimisée par l'appareillage utilisé, en adaptant sa géométrie et sa construction afin qu'elle n'arrive pas au détecteur.

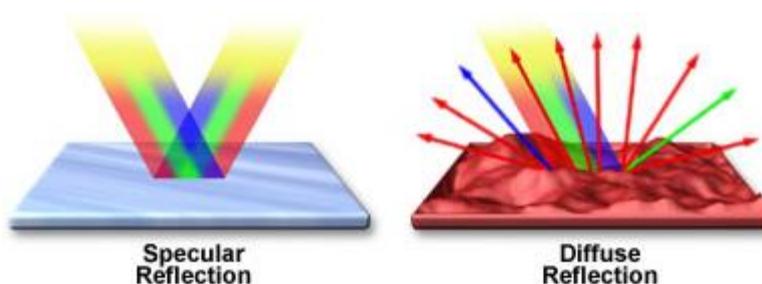


Figure 3.1 : Illustration des deux types de réflexions rencontrées en spectroscopie Infrarouge. A gauche : spéculaire, à droite : diffuse. Tiré de <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/reflection/specular/index.html> (20.02.14).

La *réflexion diffuse* quant à elle contient les informations chimiques du matériau irradié, dont certaines longueurs d'ondes ont été diminuées par *absorption*. On a donc $I \neq I_0$. Toutefois, *l'absorption* n'est pas le seul phénomène physique ayant lieu, les particules solides produisant également une *diffusion* du rayonnement initial sans transfert d'énergie ($I = I_0$). Cette diffusion se produisant dans toutes les directions, la géométrie et la construction de l'appareillage ne permettent cette fois plus de la minimiser et une partie va atteindre le détecteur, produisant des erreurs et artefacts sur les spectres. Les formes principales de diffusion sont la diffusion de *Lorentz-Mie* et la diffusion de *Rayleigh*, qui sont dépendantes de la taille des particules.

Car, comme indiqué par Chalmers [55], les artefacts liés à la diffusion des particules sur les spectres apparaissent principalement lorsque ces dernières sont supérieures à la longueur d'onde d'excitation utilisée. Une taille inférieure à $2 \mu\text{m}$ devrait être respectée afin d'éviter ces effets [55]. Ce n'est malheureusement pas le cas pour les peintures, avec des particules allant de $0.1\text{-}100\mu\text{m}$ pour les pigments, et $1\text{-}100\mu\text{m}$ pour les matières de charge (Tableau 3.1). En comparaison, une excitation infrarouge correspond à environ 1000nm ($1\mu\text{m}$), et est donc potentiellement inférieure à certaines particules.

<u>Matière(s) de charge(s)</u>		<u>Pigment(s)</u>		
<i>1-100 μm</i>		<i>0.1 - 100 μm</i>		
Taille	1-3	Carbonate de calcium	100	Pigments irridescents
	1.5-30	Silicate de magnesium	50	Cobalt violet, Manganese bleu
	20-100	Silicate d'aluminium	10	Cobalt vert, Manganese violet
	>1	Sulfate de barium	5	Cobalt bleu, Oxydes de fer jaunes
			0.1	Zinc blanc, Bleu de prusse, Pigments organiques de synthèse (p.ex. Phthalocyanines, Naphthol)
		0.05	Carbone noir	

Tableau 3.1 : Exemples de tailles pour des particules faisant partie de la composition des peintures. Tiré de : <http://www.handprint.com/HP/WCL/pigmt3.html#attributes>. (20.02.14).

Lorsque les particules sont plus grandes que la lumière d'excitation c'est la diffusion de *Lorentz-Mie* qui est prédominante. La théorie de Lorentz-Mie établit que la diffusion des particules est plus intense dans certaines directions, notamment dans la direction opposée à la lumière incidente. Lorsque les particules sont beaucoup plus petites que la lumière d'excitation (inférieures à $\lambda/10$), alors la diffusion se fait par diffusion *Rayleigh*, avec une intensité indépendante de la direction (Figure 3.2).

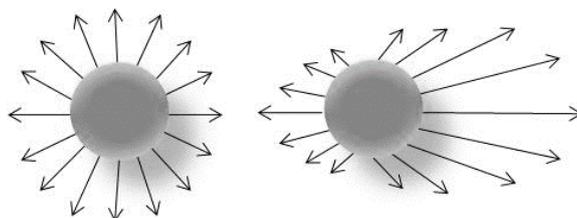


Figure 3.2 : Illustration de la diffusion Rayleigh (gauche) avec une intensité indépendante de la direction et diffusion de Lorentz-Mie (droite) avec une diffusion plus intense dans la direction opposée à la lumière incidente.

La théorie de la diffusion de Lorentz-Mie établit également une dépendance entre la longueur d'onde d'excitation et l'intensité de la diffusion. Cet effet produit une ligne de base descendante vers les plus petits nombres d'ondes qui peut être visible sur les spectres [55]. Ce phénomène est typiquement observé dans les spectres infrarouges de certaines peintures lorsque les conditions de mesure sont rendues difficiles (quantité d'échantillon faible et pas homogène, ou présence de contaminants) (Figure 3.3). Le second artefact lié à la taille des particules qui est visible dans les spectres est « l'effet Christiansen » [56, 57], qui provoque un décalage d'absorption entre les points à la base du pic. Ainsi pour un pic d'absorption, la base donnant vers les plus hauts nombres d'ondes sera plus intense que du côté des nombres d'ondes plus faibles. Cet effet est plus difficilement identifiable car les spectres infrarouges de peintures comportent souvent de

nombreux pics se chevauchant. De plus il est également confondu avec la ligne de base ascendante qui provoque ce décalage dans le même sens.

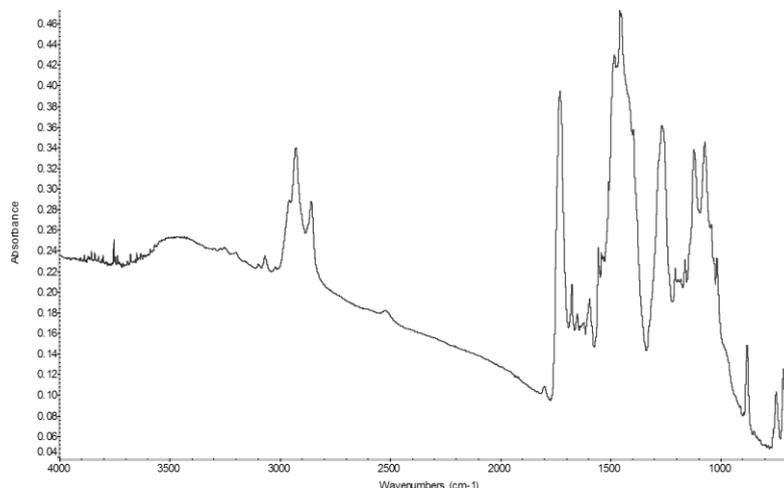


Figure 3.3 : Ligne de base descendante observée dans un spectre de peinture en graffiti provenant d'un mur. Effet lié à la diffusion Lorentz-Mie de particules de grandes tailles présentes dans l'échantillon.

Finalement, l'utilisation d'une ouverture (diaphragme) permettant de régler la fenêtre de mesure sur les spectromètres infrarouge provoque un phénomène de diffraction similaire aux franges de diffraction pour un point. Selon ce modèle, la lumière passant au travers d'un trou n'apparaît pas comme un point mais comme un spot central intense entouré d'une succession d'anneaux sombres et clairs. Dans le cas du FTIR ces lobes peuvent se trouver en dehors de la zone délimitée par la fenêtre et ainsi être absorbés par des composés qu'on ne souhaite pas mesurer. L'intensité de la diffraction augmente avec la longueur d'onde et donc l'aire effectivement analysée sur l'échantillon devient plus grande avec de plus hautes longueurs d'ondes [58].

Une dernière forme d'artefact apparaît dans les spectres mesurés en transmission : les *franges d'interférence*. Lorsque les échantillons sont très fins, d'épaisseur homogène et diffusant très peu, ils peuvent provoquer une réflexion interne du faisceau, qui se recombine par la suite avec le faisceau original et provoque des interférences constructives ou destructives. Cet effet est visible sous la forme de structures sinusoidales dans la ligne de base, dont l'amplitude et la fréquence sont déterminées par l'épaisseur de l'échantillon, sa nature, et la résolution utilisée [55].

De manière plus générale, la nature de l'échantillon, et plus particulièrement son aspect de surface (nature des particules, présence de défauts ou de contaminants) vont

fortement influencer la quantité de diffusion arrivant au détecteur. Cette diffusion produira des variations qui, bien que systématiques, vont introduire une non-linéarité entre le rayonnement initial et l'absorbance mesurée. La relation linéaire entre l'absorbance d'un matériau et sa concentration peut être expliquée par la loi de *Lambert-Beer*. Cette relation fournit un fondement objectif à la discrimination des peintures analysées par spectroscopie. En effet, avec une justification de la linéarité de la méthode (absorbance du matériau en fonction de la concentration) et de sa capacité à mettre en évidence de légères différences de concentrations entre des échantillons, nous gagnons la capacité de différencier des échantillons présentant des compositions chimiques similaires, bien que distinctes dans leurs proportions.

Loi de Lambert-Beer

La loi de Lambert-Beer est définie par la formule suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b c \quad (15)$$

Avec ε le coefficient d'absorption molaire, b la longueur du trajet optique (traversant l'échantillon, en cm) et c la concentration de soluté absorbant (en mol/l). Comme le montre cette relation, l'absorbance est fonction de la concentration, mais également de la longueur du trajet optique, car le nombre de particules absorbantes varie en fonction de l'épaisseur traversée¹⁰. La loi de Lambert-Beer s'applique également aux solutions présentant plusieurs particules absorbantes différentes et l'absorbance totale est donnée par :

$$A_{totale} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n \quad (16)$$

Pour une concentration donnée, la relation linéaire entre l'absorbance et la longueur du trajet optique est démontrée et on ne connaît aucune exception [48]. Cependant lorsque b est constant, on observe des écarts de linéarité entre c et A , dus aux composés chimiques ou à l'appareillage utilisé. Une des limitations est due aux solutions concentrées (généralement plus de 0.01M). Lorsque les particules sont trop proches, elles

¹⁰ La longueur du trajet optique est particulièrement importante pour l'analyse de peintures, car la technique d'échantillonnage actuellement employée ne permet pas de garantir que l'épaisseur soit uniforme sur un même fragment, ni qu'elle soit identique d'un échantillon à un autre.

peuvent perturber la distribution de charges des particules voisines et donc influencer leur capacité à absorber un rayonnement donné.

D'autres limitations, qui sont de moindre importance dans notre cas, concernent les modifications chimiques qu'un analyte peut avoir lorsqu'il réagit avec le solvant dans des solutions aqueuses. Dans le cas présent, les échantillons de peinture étant sous forme solide, cette limitation ne devrait pas représenter un problème. Il est de moindre importance également, que la loi de Lambert-Beer ne s'applique parfaitement que pour un rayonnement initial absolument monochromatique. Bien que cela ne soit pas le cas sur l'instrument FTIR, cette propriété est négligeable entre des mesures effectuées sur le même appareil.

De nombreuses techniques permettant de corriger ces limitations à la loi de Lambert-Beer ont été mises au point (notamment les prétraitements des spectres pour corriger spécifiquement les effets de diffraction de la lumière) et il est théoriquement possible de presque totalement les éliminer. Le chapitre 4 se focalisera sur ces prétraitements et présentera les possibilités offertes à ce niveau.

Finalement, après avoir étudié les artefacts théoriques de la *spectroscopie infrarouge* dans son ensemble, il ne faut pas oublier qu'un certain nombre de composants propres aux instruments FTIR peuvent également avoir un effet sur la réponse spectrale. Ils sont listés dans la partie suivante.

3.1.2 Appareillage et instruments FTIR

Un appareillage FTIR se distingue des autres types de spectromètres infrarouges de type dispersifs car il comporte un interféromètre et nécessite une transformée de Fourier (FT : « Fourier Transform ») durant le processus de mesure d'un spectre. La Figure 3.4 illustre les différents composants d'un spectromètre FTIR [59].

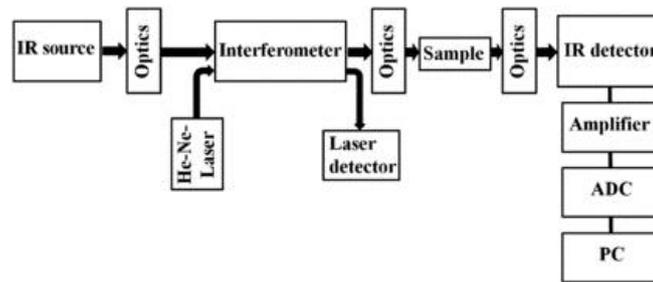


Figure 3.4 : Composants d'un spectromètre FTIR. La source de radiation IR transmet le rayonnement au travers de lentilles (système optique) jusqu'à l'interféromètre, puis à l'échantillon, et finalement à la partie du détecteur. L'ADC (Analog-to-Digital Converter) permet de convertir le signal et le visualiser sur ordinateur (PC). Illustration tirée de [59].

Les principaux éléments identifiés sont respectivement :

- Une *source de radiation* émettant dans le domaine infrarouge.
- Un *interféromètre* permettant de décomposer le rayonnement infrarouge.
- Un *dispositif porte-échantillon* permettant de focaliser le rayonnement sur ce dernier.
- Un *détecteur* afin d'enregistrer le signal résultant et le convertir en mesure de l'absorbance.
- Un *système optique* adapté au rayonnement infrarouge.

Chacun de ces composants peut avoir un effet distinct sur le spectre mesuré. Leurs particularités sont présentées dans la suite.

Source de radiation

La source de rayonnement infrarouge influence le domaine spectral utilisable. Deux types principaux sont observés dans les spectromètres FTIR : les céramiques, qui peuvent chauffer jusqu'à 1000°K et permettent d'utiliser un domaine allant de 5000 à 300cm⁻¹ environ, et les sources Globar qui peuvent couvrir un domaine de 8000 à 50cm⁻¹, dépendant de leurs capacités en refroidissement (800° ou 1200°K) [60].

Interféromètre

Les interféromètres sont à la base des appareils à transformée de Fourier (FTIR). Ils consistent généralement en deux miroirs, l'un fixe et l'autre déplaçable. Un séparateur de faisceau sépare la radiation initiale sur les deux miroirs à part égale [61]. L'un des faisceaux est réfléchi dans un miroir fixe alors que l'autre est réfléchi dans un miroir

mobile (Figure 3.5). Lorsque les deux faisceaux se recombinent, les mouvements du miroir déplaçable produisent des interférences constructives ou destructives qui modulent la fréquence des longueurs d'ondes. La totalité des longueurs d'ondes de la radiation initiale se combinent donc sous forme d'un interferogramme, représentant ces interactions en fonction de la position du miroir (δ). Un interferogramme est généralement représenté par un large pic et un certain nombre de pics d'intensité moindre de part et d'autres de ce dernier (Figure 3.6).

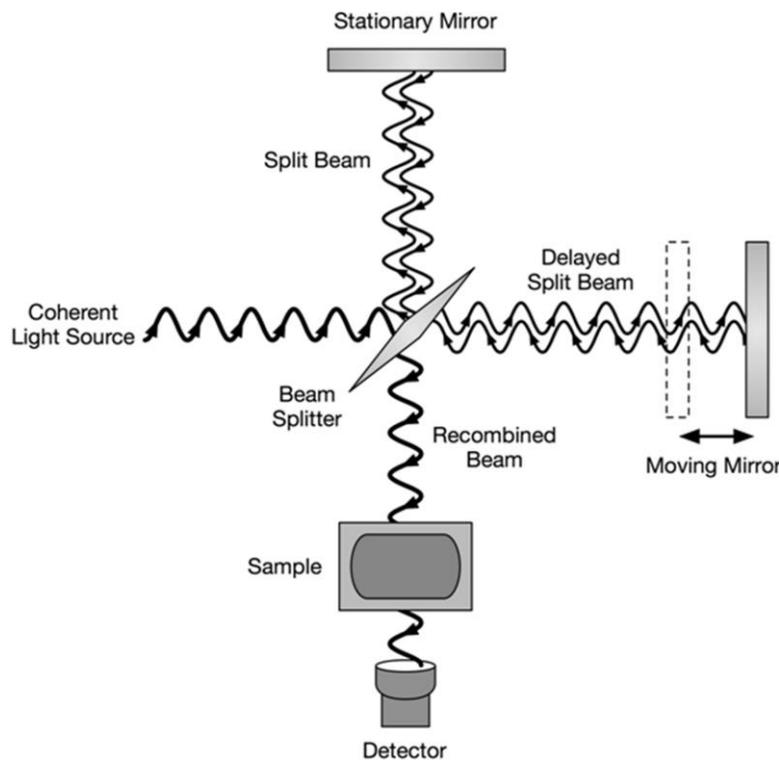


Figure 3.5 : Illustration d'un interféromètre de Michelson constitué de deux miroirs, un fixe et un mobile. Image provenant de : http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy. (20.02.14).

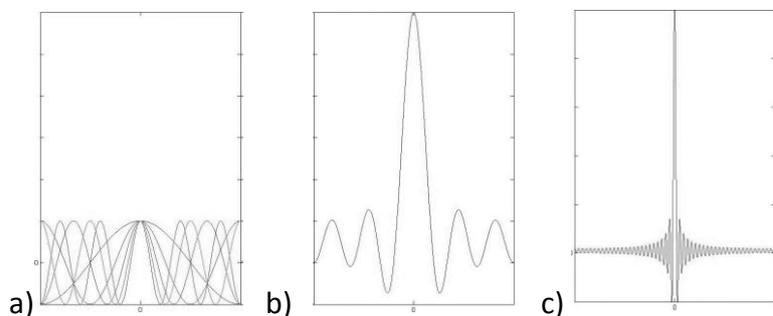


Figure 3.6 : a) illustration d'une lumière polychromatique (5 longueurs d'ondes) se combinant pour former b) un interferogramme, et c) illustration similaire d'un interferogramme mais cette fois avec 50 longueurs d'ondes interférentes.

Le large pic au centre est composé des interférences constructives de toutes les longueurs d'ondes, lorsque le trajet du miroir est de 0 ($\delta=0$). En dehors du pic principal à 0, les interférences plus ou moins grandes dépendent de la distance parcourue par le miroir mobile. On dirige ensuite cet interferogramme sur l'échantillon, qui va en atténuer sélectivement certaines parties en absorbant de l'énergie des longueurs d'ondes composant la radiation initiale.

En arrivant au détecteur, l'interferogramme est ensuite converti en spectre infrarouge par une transformée de Fourier, processus mathématique permettant de revenir au domaine « fréquence ».

La transformée de Fourier est généralement effectuée conjointement à deux principes, la *truncation* et l'*apodisation*. Le modèle mathématique de la transformée de Fourier considère les déplacements du miroir dans le calcul. A une distance de déplacement plus grande correspond une résolution plus grande. En d'autres termes, les interférences entre les deux faisceaux conduisent à un pic plus large sur le spectre final avec des déplacements du miroir plus grands [60]. Comme les déplacements du miroir sont limités et ne vont pas de $+\infty$ à $-\infty$, cela pose une limite supérieure à la résolution que l'on peut obtenir. Une solution consiste à utiliser un interferogramme en entier ($+\infty$ à $-\infty$), puis de le tronquer afin de correspondre aux valeurs permises par le miroir. Cela revient à avoir une fonction mathématique de valeur 1 sur le domaine du miroir et 0 aux bornes de celui-ci.

Comme le pic principal après transformée de Fourier est également toujours accompagné de vaguelettes, il est possible de limiter leur apparition en utilisant une troncation monotone décroissante de part et d'autre du pic central de l'interferogramme. Mathématiquement ceci est effectué à l'aide d'une *fonction d'apodisation* (du grec « *apodos* », sans pieds). N'importe quelle fonction valant 1 à $\delta=0$ puis décroissante jusqu'aux bornes maximales de déplacement du miroir peut être utilisée (voir Figure 3.7 illustrant les principales fonctions). Le but de l'apodisation est de diminuer l'amplitude de ces vaguelettes, au coût cependant d'augmenter la largeur du pic final après transformée de Fourier (l'épaisseur maximum à mi-hauteur est plus grande) [62].

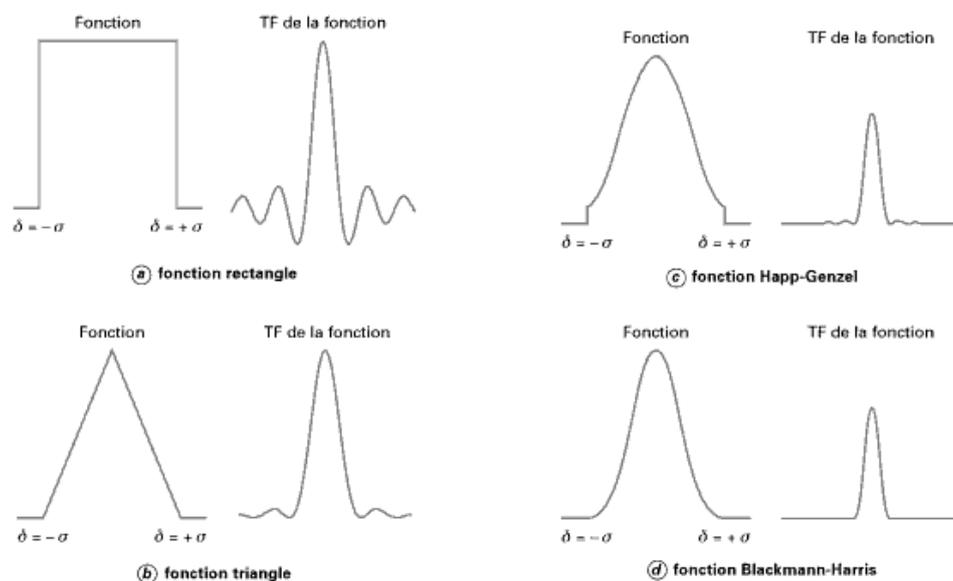


Figure 3.7 : Illustration des principales fonctions d'apodisation, permettant d'effectuer les transformées de Fourier. Image tirée de [60].

Comme un certain nombre de fonctions d'apodisation existent, de nombreuses études comparatives ont cherché à estimer leur effet sur les spectres [62-64]. Une étude de Parker et Tooke [64] montre que l'élimination des vaguelettes est mieux effectuée par les fonctions *Happ-Genzel* et *Norton-Beer* (moyenne et forte).

Cet effet sur la résolution et forme des pics a une grande influence lors d'applications quantitatives de la spectroscopie infrarouge. Bien qu'aucune fonction ne représente une solution optimale, il faut garder à l'esprit que la comparaison de deux spectres apodisés de manières différentes peut comporter des différences parfois significatives.

Dispositif porte-échantillon

Un spectromètre FTIR comporte de nombreuses façons de « présenter » le rayonnement infrarouge sur les échantillons. Celles-ci dépendent de l'état de l'échantillon qui peut se trouver sous forme solide, forme liquide ou même sous forme de poudres. Toutes nécessitent des techniques particulières avec des paramètres qui leur sont propres [65].

L'une des plus largement utilisée est la *réflexion interne* (ATR) qui permet d'effectuer une analyse de surface grâce au contact entre l'échantillon et une pointe en cristal. Cette technique ne nécessite aucune préparation de l'échantillon, est utilisable aussi bien sur des solides que des liquides, associée ou non à un microscope (micro-ATR), et permet

d'analyser l'échantillon jusqu'à une profondeur de quelques microns [66]. La *réflexion diffuse* (DRIFT « diffuse reflectance infrared fourier transform») permet pour sa part de mesurer des échantillons sous forme de poudre, en collectant l'entièreté de la radiation émise de manière diffuse par les nombreuses particules à l'aide d'un miroir ellipsoïdal [67].

Dans le cadre de ce travail des mesures en *transmission couplées à un microscope* seront utilisées, car elles permettent d'obtenir des spectres de meilleure qualité [47]. Deux techniques d'échantillonnage existent à ce sujet ; pour les poudres il est possible de les mélanger et de les compacter en petits disques transparents avec de la poudre de KBr. Pour les échantillons solides, ces derniers doivent être rendus suffisamment fins pour laisser passer le rayonnement infrarouge en transmission, puis ils sont déposés sur une pastille de KBr industrielle¹¹. Dans ce cas précis, le(s) paramètre(s) influençant le plus la qualité de la préparation sont l'épaisseur de l'échantillon et la qualité de la pastille de KBr sur laquelle est déposé l'échantillon (qui fournit un signal « background » qui doit être soustrait du spectre infrarouge). Une épaisseur de peinture de 5-15µm est nécessaire. Pour ce faire, les échantillons sont soit écrasés à l'aide d'une petite roulette ou alors inclus dans une résine et découpés en fines sections (coupes microtomiques). Dans le cadre de l'analyse de peintures en spray, les coupes microtomiques sont difficilement utilisables à cause de la très fine épaisseur du revêtement qui rend l'inclusion dans les résines très délicate. L'épaisseur d'une couche de peinture en spray peut également fortement varier d'un endroit à l'autre, allant de 5 à plus de 100µm. La possibilité d'effectuer des inclusions et des coupes microtomiques, ainsi que la manipulation des fragments est facilitée lorsqu'ils sont composés de plusieurs couches tel qu'illustré en Figure 3.8.

¹¹ La pastille de KBr est la solution la plus populaire, mais il est également possible de placer l'échantillon sur des supports composés de cellules diamants ou ouverts (air).

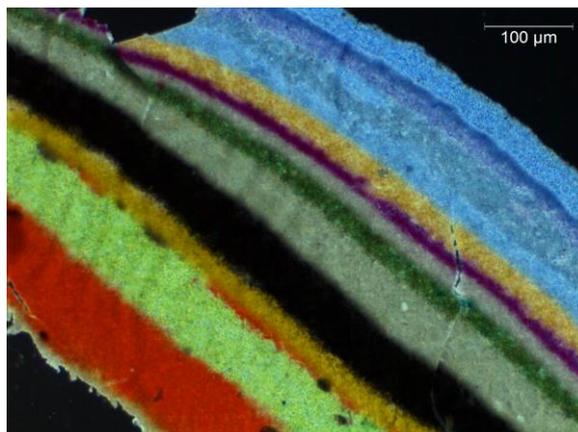


Figure 3.8 : Illustration d'un fragment de peinture en spray multi-couche. Fragment préparé par inclusion dans une résine Technovit, coupe microtomique de 5µm d'épaisseur et observation en microscopie fond noir (grossissement 200x environ).

L'épaisseur de l'échantillon influence fortement l'intensité de rayonnement transmise au détecteur et est donc de première importance afin d'expliquer la variabilité présente dans les spectres. Cette importance s'explique également à l'aide de la loi de Lambert-Beer, car l'épaisseur traversée est donnée par b (longueur du trajet optique), qui est donc directement proportionnelle à l'absorbance mesurée. C'est également pour ces raisons que la préparation d'échantillon constitue un paramètre important à considérer. C'est particulièrement le cas en sciences forensiques où l'on se trouve confronté à des matériaux sous forme de traces, qui ont subi les effets de l'environnement, sont présents en très petites quantités et souvent difficile à manipuler pour les mesurer dans de bonnes conditions.

Les possibles contaminations des échantillons sous forme de traces constituent un autre point important à considérer lors de la préparation des échantillons. La séparation de la peinture de son support n'est pas toujours possible et il arrive fréquemment que des pics étrangers apparaissent sur les spectres. Ces effets étant spécifiques aux peintures sous forme de traces, ils seront traités plus spécialement dans le chapitre 7.

Détecteur

Deux types de détecteurs principaux sont utilisés en FTIR, les Mercury-Cadmium-Telluride (MCT) et les Deuterated TriGlycine Sulphate (DTGS). Les détecteurs DTGS ont l'avantage de travailler à température ambiante, et couvrent un large domaine d'analyse ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) [68]. Ils sont par contre moins sensibles que les détecteurs MCT et possèdent un temps de réponse plus élevé. Les détecteurs MCT couvrent un domaine plus restreint (de

4000 à 650-450 cm^{-1} suivant les configurations) et doivent pour leur part être refroidis à l'aide d'azote liquide afin de correctement fonctionner et d'atteindre la sensibilité qui en fait leur principal avantage. Cette sensibilité est la principale raison de leur utilisation couplée à des microscopes afin d'analyser des matériaux sous formes de traces. Les détecteurs MCT existent également en deux configurations : le MCT-A, proposant un domaine jusqu'à 600 cm^{-1} et une très bonne sensibilité dans les moyens infrarouges, et le MCT-B permettant d'aller jusqu'à 450 cm^{-1} mais présentant une sensibilité moindre. Les détecteurs MCT possèdent cependant un désavantage principal qui est leur non-linéarité dans la réponse mesurée. La détection des photons n'étant pas proportionnelle à l'intensité lumineuse initiale, cela produit des déviations (ligne de base) rendant toute application quantitative difficile voire impossible. Un certain nombre de solutions « matérielles » pour éviter ces désavantages ont été proposées (notamment en modifiant les résistances et l'illumination du détecteur [69]). Le principal inconvénient est que la modulation du flux de photons sur le détecteur est corrigée par des ajustements du dispositif (et donc fixe), et elle ne permet pas de facilement s'adapter à différents échantillons. Des solutions de correction mathématiques ont donc été proposées. Shao et Griffiths [70] ont ainsi établi que la non-linéarité du détecteur affecte principalement les quelques points au centre de l'interférogramme et que leur correction permet de diminuer cet effet.

Système optique

Les performances des détecteurs et leurs domaines d'analyses sont également largement corrélés aux matériaux utilisés dans le système optique. Des fenêtres en KBr (MCT) ou en CsI (DTGS) peuvent être employées.

L'utilisation d'appareils FTIR couplés à des microscopes implique également des changements, car les lentilles en verre classiques ainsi que certains miroirs absorbent les radiations IR. Des optiques spéciales recouvertes de métaux (p.ex. Al, Ag, Au) doivent être utilisées [68].

3.1.3 Contrôles de qualité et performances

Comme présenté ci-dessus, les instruments FTIR comportent de nombreux composants, qui peuvent tous potentiellement influencer la mesure analytique en cas de dysfonctionnement. Il est donc primordial d'effectuer régulièrement des contrôles de la qualité et des performances de l'instrument sur des échantillons standards, tels que du polystyrène (Figure 3.9). Comme proposés par les standards ASTM [11, 71], ces contrôles doivent également être documentés et effectués tous les mois dans la mesure du possible. La procédure habituelle consiste à mesurer les échantillons standards à intervalles réguliers (échantillon), lesquels sont ensuite comparés avec d'anciennes mesures (références) afin de s'assurer de la stabilité de l'instrument. Il y est indiqué également que les spectromètres FTIR sont prévus pour être laissés allumés (ou en veille) et que toute mise hors tension implique de devoir effectuer un nouveau contrôle.

Parmi les paramètres extérieurs nécessaires à prendre en compte lors des contrôles qualité figurent entre autre: l'environnement du spectromètre (température, vibrations, champs électriques ou magnétiques), les changements de mise au point (focus), l'échauffement des échantillons, et l'alignement du trajet optique.

Les principaux contrôles à effectuer, représentés ci-dessous, sont tous issus et traduits de l'ASTM E1421-99 (2009) « *Standard practice for describing and measuring performance of fourier transform mid-infrared (FT-MIR) spectrometers : level zero and level one tests* » [71].

Energie (% transmission - absorbance)

Le spectre de l'échantillon observé en transmittance et comparé à la référence ne doit pas présenter de changements significatifs, notamment dans la région des plus hautes longueurs d'ondes. Il est de plus possible de calculer des ratios entre certains pics afin de s'assurer de la stabilité du signal.

Une baisse d'énergie dans les hautes valeurs de nombre d'ondes est généralement consécutive à un mauvais alignement de l'interféromètre ou à une réduction de la température à la source de radiation IR. Si l'instrument se trouve dans un environnement humide, cette baisse d'énergie peut être due à la présence de condensation sur le trajet

optique IR. Une baisse de l'énergie indépendante du nombre d'onde peut être consécutive à une obstruction du faisceau ou au mauvais alignement des éléments optiques visibles.

Rapport signal sur bruit de fond

La ligne de base d'un spectre à blanc¹² doit se trouver à 100% de transmittance et comporter un niveau de bruit de fond raisonnable. Tout décalage supérieur à 1-2% doit être documenté.

Un bruit de fond important peut être dû à un mauvais alignement, un dysfonctionnement de la source IR, ou encore du détecteur ou des composants électroniques. Des variations du bruit de fond systématiques, telles que des vaguelettes sinusoidales ou des pics, peuvent indiquer des interférences électro-magnétiques ou la présence de vapeurs d'eau en trop grande quantité dans le spectromètre.

Interférogramme

Il est possible d'utiliser l'interférogramme afin de contrôler la qualité du signal de l'appareil. Ce dernier n'est généralement pas sauvegardé automatiquement lors de la mesure d'un spectre mais peut être affiché si nécessaire. L'observation du lobe central permet de déceler des différences d'absorbances, qui affecteront principalement les hauts nombres d'ondes. Une plus grande précaution est nécessaire afin d'interpréter ces différences.

Un lobe central trop intense est indicatif d'un profil énergétique déformé (rayonnement parasite), alors qu'une intensité trop faible aura tendance à produire des spectres avec un rapport signal sur bruit de fond moindre.

Calibration axe-x

Un décalage de l'axe-x doit être vérifié et documenté par rapport aux pics standards du polystyrène proposés par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Ces derniers sont illustrés dans la Figure 3.9.

¹² Cela correspond à une mesure sans qu'aucun échantillon ne se trouve dans le trajet optique, autre que l'air ambiant.

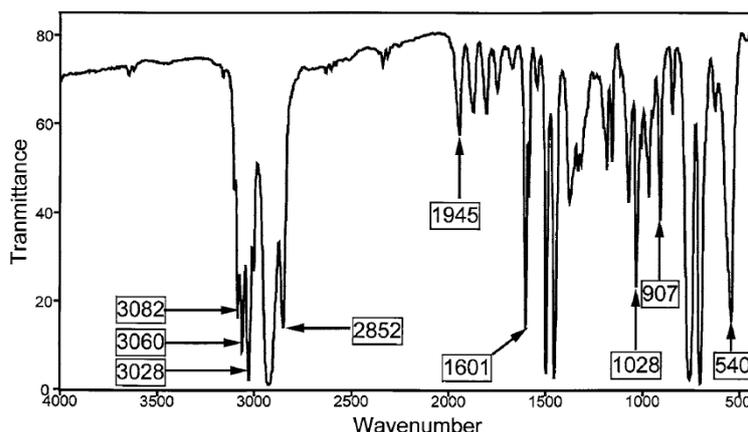


Figure 3.9 : Position des pics du polystyrène recommandés par l’IUPAC lors du contrôle de l’axe-x (décalages de pics). Illustration provenant de [71].

Un décalage des pics peut être dû à une différence entre l’alignement du faisceau IR et du faisceau laser, et être consécutif à une maintenance de l’appareil. Une calibration et un réalignement des rayons permettent généralement de corriger ce problème.

Calibration axe-y

Le niveau d’absorbance globale du spectre de l’échantillon doit être documenté par rapport aux références plus anciennes (absorbance maximale de pics caractéristiques). Une différence d’absorbance dans l’une des régions du spectre peut provenir d’un défaut de détecteur ou de l’électronique de ce dernier.

3.1.4 Appareillage utilisé dans le cadre du travail

Les paramètres techniques de l’appareil utilisé à l’institut de police scientifique de Lausanne (Figure 3.10) sont mentionnés dans le Tableau 3.2.

Spectromètre	Nicolet 6700 FTIR Spectrometer
Microscope	Nicolet Continuum FT-IR Microscope
Objectif	32x Infinity Reffachromat + Condenseur 32x
Source IR	ETC Ever-Glo™ Mid-IR
Détecteur	Mercury Cadmium Telluride (MCT-A), 4000-600cm ⁻¹
Programme	OMNIC 9.1

Tableau 3.2 : Caractéristiques techniques du spectromètre FTIR utilisé dans le cadre du travail.



Figure 3.10 : Spectromètre FTIR Thermo-Fisher à disposition à l'institut de police scientifique, Université de Lausanne.

3.2 LES PRINCIPAUX TYPES D'ERREURS

Un spectre sous sa forme brute peut être défini par un signal (intensité de réponse) en fonction des variables du domaine spectral étudié. Ce signal, indépendamment de l'instrumentation spectroscopique utilisée, peut être décomposé en 3 fractions distinctes (Figure 3.11). Ainsi, en plus de **l'information chimique** contenue dans les pics, tout spectre comporte une part **d'erreurs aléatoires** et une part **d'erreurs systématiques**.

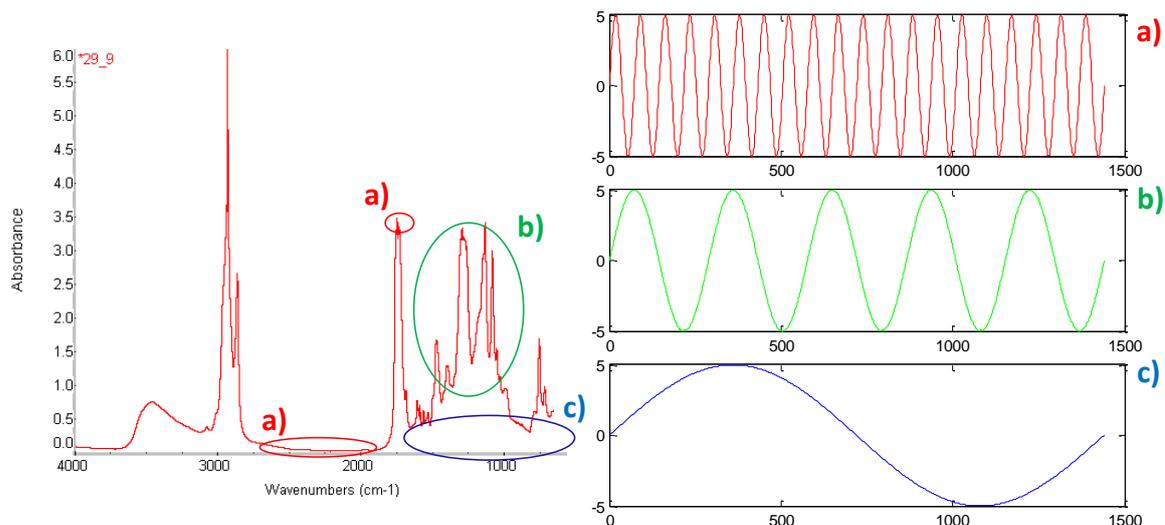


Figure 3.11 : Un spectre peut, de manière simplifiée, être séparé en 3 fractions : a) le bruit (erreurs aléatoires, rouge), qui a des composantes spectrales hautes fréquences, b) les pics (information chimique, vert), et finalement c) la ligne de base (erreurs systématiques, bleu), qui a des composantes spectrales basses fréquences [72].

On peut d'une manière générale qualifier l'information chimique de variation **désirée**, et les erreurs aléatoires et systématiques de variation **non-désirée**. La variation non-désirée dans les spectres de peintures en spray peut avoir trois sources différentes :

- Composition : Les peintures sont des mélanges hétérogènes de plusieurs constituants (pigments, résine, matières de charge). Les proportions entre ces

derniers peuvent varier, et leur homogénéité doit être évaluée par des mesures répliquées à différents endroits.

- Environnement/Exposition : La nature chimique de traces de peintures se trouvant sur un support peut varier selon son exposition à l'environnement extérieur (vieillesse, dégradation, contamination), mais également en fonction du mode de prélèvement et de conservation utilisé (influence du support, contamination, quantité de matériel disponible).
- Mesure : Les paramètres instrumentaux et la préparation d'échantillon pour une mesure FTIR peuvent influencer la variation spectrale. L'optimisation de la mesure est donc nécessaire afin d'éliminer les signaux parasites (diffusion de la lumière, effet des particules).

La combinaison de ces trois sources de variation produit un signal complexe, qu'il est difficile de catégoriser d'*aléatoire* ou *systématique*. Il faut donc considérer les deux conjointement lors des étapes de correction, et ainsi agir sur les deux en même temps.

Les différentes sources de variation non-désirées liées à la *mesure* sont exposées dans la suite de ce chapitre, puis celles concernant la *composition* et *l'environnement/exposition* seront traitées plus en détails dans les chapitres 5, 6 et 7.

3.2.1 Erreurs aléatoires

Les *erreurs aléatoires* (ou « bruit ») ont une nature stochastique et apparaissent aléatoirement sur l'entièreté du domaine de mesure (ligne 6, Figure 3.13). Elles sont présentes sur tous les spectres mesurés, dues d'une part à l'échantillon même et d'autre part à l'appareil effectuant la mesure. De par leur nature aléatoire, ces dernières peuvent difficilement être attendues et corrigées, mais peuvent néanmoins être minimisées en maîtrisant les paramètres de la mesure et/ou en utilisant la moyenne de plusieurs répliques. La formule générale présentant les erreurs aléatoires pour un spectre mesuré (Z_{mes}) est de la forme :

$$Z_{mes} = Z_{réel} + \varepsilon \quad (17)$$

Le coefficient ε , représentant les erreurs aléatoires, est tiré d'une loi normale, dépendant de la nature du bruit. Le bruit présent dans les spectres peut en effet se présenter sous

deux formes. Le bruit dit *homoscedastique* est indépendant de l'intensité de la réponse. Cela implique que dans un spectre, indépendamment que l'on se trouve dans un pic (réponse haute) ou dans la ligne de base (réponse basse), le bruit est identiquement distribué. Le bruit *hétéroscedastique* quant à lui implique que pour une variable donnée, le bruit associé est dépendant de la réponse, et plus cette dernière est haute plus l'erreur aléatoire associée sera haute également. La catégorisation du bruit dans l'une ou l'autre de ces classes est importante en spectroscopie, car cela va influencer les prétraitements et les méthodes de sélection des variables utilisables, ainsi que leurs effets respectifs (Figure 3.12).

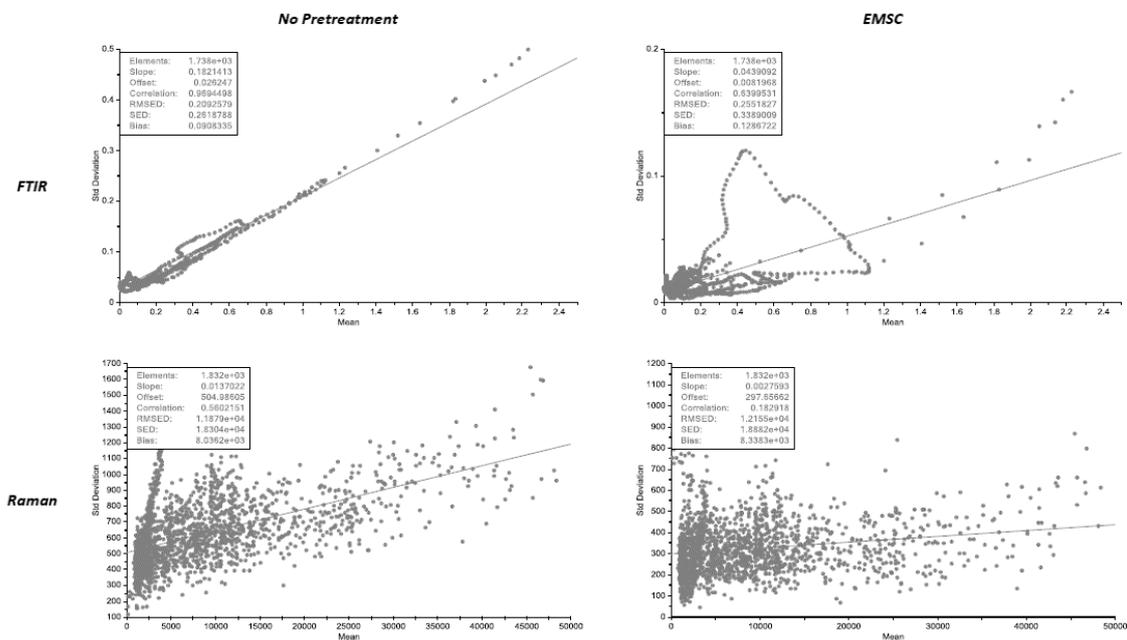


Figure 3.12 : Représentation de la déviation standard en fonction de la moyenne pour un échantillonnage de 15 spectres composés de 1695 variables, mesurés par infrarouge et Raman. À gauche données brutes, à droite données après prétraitement par EMSC « extended multiplicative scatter/signal correction ».

Les données infrarouges comportent du bruit hétéroscedastique. La corrélation mesurée entre la moyenne et la déviation standard présente des valeurs supérieures à 0.95. Cette corrélation est très forte, et la pente de la droite atteste d'une relation linéaire entre ces deux paramètres. En comparaison pour les données Raman, la corrélation est beaucoup moins forte (0.56) et la relation entre la moyenne et la déviation standard présente une pente très faible, presque plate. Ainsi, la déviation standard varie indépendamment de l'intensité de la réponse. En d'autres termes, elle est équivalente dans les pics et dans la ligne de base : le bruit est homoscedastique. La partie de droite de la figure démontre

l'utilité des prétraitements. Dans les deux cas la corrélation diminue fortement et la pente de la droite de régression devient presque plate, les données se rapprochant d'une distribution homoscedastique.

3.2.2 Erreurs systématiques

Les erreurs dites systématiques sont également non désirées et, tout comme les erreurs aléatoires, sont inévitables. Elles ont cependant de par leur nature systématique une logique mathématique qui les rend facilement détectables et corrigibles. Les lignes 1 à 5 de la Figure 3.13 présentent les principaux types d'erreurs systématiques que l'on peut rencontrer dans les spectres.

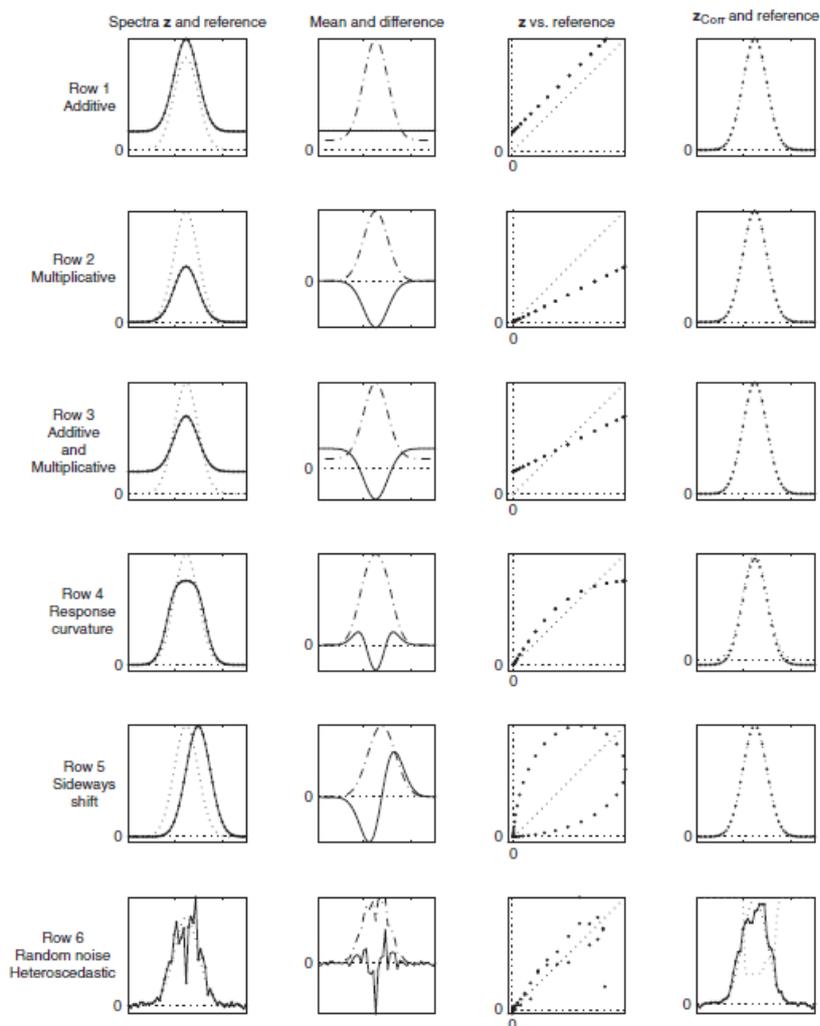


Figure 3.13 : Illustration des problèmes de variation pouvant affecter les pics. La première colonne présente les données mesurées (z , ligne solide) en fonction d'un spectre de référence (r , traitillé). La deuxième colonne montre la moyenne ainsi que la différence entre ces derniers. Dans la troisième, z est représenté graphiquement en fonction de r et dans la quatrième, z_{corr} et r sont illustrés. Tiré de [73].

Additifs

Les effets additifs concernent les variations d'intensité dans la ligne de base. Sur l'ensemble du domaine, le spectre mesuré z_{mes} comporte un décalage de taille a tels que :

$$z_{mes} = z_{réel} + a \quad (18)$$

Cela correspond à une translation du spectre en entier selon un coefficient a . La nature et la valeur du coefficient a peuvent être estimées à partir des données observées et/ou d'un spectre de référence.

Multiplicatifs

Les effets multiplicatifs produisent une pente sur le spectre. Cette dernière est proportionnelle aux longueurs d'ondes du domaine, et peut être approximée par un coefficient b , tels que :

$$z_{mes} = b \cdot z_{réel} \quad (19)$$

Les spectres bruts comportent généralement des composantes additives et multiplicatives. La formule générale peut donc être vue comme :

$$z_{mes} = b \cdot z_{réel} + a \quad (20)$$

En conséquence il est possible mathématiquement de corriger le spectre mesuré afin d'éliminer ces effets et d'ainsi obtenir le spectre corrigé (z_{corr}) exempt de toute variabilité non désirée en utilisant la formule suivante:

$$z_{corr} = (z_{mes} - a) / b \quad (21)$$

Non-linéarité de la réponse

La courbature de la réponse peut affecter les pics, principalement à cause de problèmes d'appareillage et de *lumière parasite*. Ces effets produisent une non-linéarité du spectre mesuré par rapport au spectre de référence, induisant par exemple des baisses d'intensité du signal au sommet des pics. Cette non-linéarité peut être expliquée par la formule générale décrivant l'absorbance d'un matériau:

$$\text{Absorbance} = - \log (I / I_0) \quad (22)$$

Avec I l'intensité de la lumière passant au travers du matériau, et I_0 l'intensité initiale de la source de lumière. Ainsi pour un spectre mesuré on obtient :

$$z_{mes} = - \log (I / I_0) \quad (23)$$

On peut maintenant prendre en compte l'intensité du rayonnement parasite à l'intérieur de l'appareillage (I_{par}) et l'exprimer tel que :

$$z_{mes} = - \log (I + I_{par} / I_0) \quad (24)$$

Décalages de pics

Un décalage des pics δ vers des longueurs d'ondes plus hautes ou plus basses est également observé dans les données spectroscopiques. Ainsi pour l'intensité mesurée à une longueur d'onde i , la formule générale est :

$$z_{mes}(i + \delta(i)) = z_{réel}(i) \quad (25)$$

Les décalages systématiques affectant l'entièreté du spectre peuvent facilement être corrigés et/ou compensés à l'aide de calibration ou alignement des valeurs.

3.2.3 Remarques générales

Une revue détaillée des principaux types d'erreurs présents dans les spectres infrarouges a été présentée par Birch et Clarke [74]. Cette référence est une bonne base à l'identification de problèmes spécifiques apparaissant dans les spectres. Elle comprend aussi bien les problèmes liés à l'instrumentation, à l'interaction avec l'échantillon, à l'échantillon lui-même, ou aux procédures de mesure.

La section suivante présente les possibilités offertes afin de limiter ces erreurs lors de la mesure. La correction détaillée des spectres sera pour sa part développée dans le chapitre 4.

3.3 LIMITER LA VARIABILITÉ LORS DE LA MESURE

Comme présenté ci-dessus, un certain nombre de causes peuvent influencer la qualité de la réponse lors d'une mesure. Une quantité plus ou moins grande de bruit parasite va obligatoirement accompagner l'information chimique désirée et il est nécessaire de la limiter. La qualité de la réponse dépend de nombreux facteurs tels que la *nature des échantillons*, la *préparation des échantillons*, ainsi que les *paramètres de mesure*. Pour les comparer, il est nécessaire d'utiliser une démarche méthodique afin d'évaluer la

contribution de chacun sur la variable réponse. L'utilisation de plans d'expérience (design expérimentaux) permet d'évaluer ces paramètres de manière systématique afin de mieux visualiser et optimiser leurs effets et les potentielles relations qu'ils entretiennent entre eux.

3.3.1 Design Experimental – Design factoriel fractionné

Un *design factoriel* est une catégorie de design expérimentaux où les facteurs (paramètres) sont variés indépendamment et mesurés selon plusieurs combinaisons. Dans le cas de k facteurs, ayant chacun s niveaux, il existe s^k combinaisons possibles que l'on pourrait mesurer. Dans le cas le plus simple, $s = 2$ et chaque paramètre possède un niveau *haut* et un niveau *bas*. Ces niveaux peuvent aussi bien être catégoriques que numériques. Pour de petites valeurs de k il est possible de tester toutes les combinaisons possibles, on parle de *design factoriel complet*. Néanmoins lorsque k devient trop grand le nombre de mesures croît exponentiellement et il devient difficile de pouvoir toutes les tester (8 facteurs à 2 niveaux représentent $2^8 = 256$ expériences). Dans un but exploratoire et afin de rapidement mettre en évidence des tendances, il est possible d'analyser uniquement une fraction du design factoriel complet, on parle alors de *design factoriel fractionné*.

Avant de présenter le moyen le plus populaire d'obtenir une fraction du design factoriel complet, il est nécessaire d'introduire la notion d'*interaction* (effet combiné de deux ou plusieurs facteurs). Dans l'exemple illustré par le Tableau 3.3, les niveaux de chaque facteur sont catégorisés en +1 et -1. Cette notation, bien qu'arbitraire, est particulièrement utile pour illustrer les effets d'interaction. En effet, en plus des facteurs principaux (a, b ou c) il est possible d'estimer l'effet combiné entre ces derniers (ab, ac, cb, abc par exemple). Pour l'estimer, on multiplie les niveaux correspondants de chaque facteur selon les lignes du tableau. Le tableau suivant présente les interactions possibles entre les effets principaux d'un design 2^3 .

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Exp1	1	1	1	1	1	1	1
Exp2	1	1	-1	1	-1	-1	-1
Exp3	1	-1	-1	-1	-1	1	1
Exp4	-1	-1	-1	1	1	1	-1
Exp5	1	-1	1	-1	1	-1	-1
Exp6	-1	1	1	-1	-1	1	-1
Exp7	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Exp8	-1	1	-1	-1	1	-1	1

Tableau 3.3 : Design factoriel complet 2^3 avec les colonnes d'interactions représentées par le produit correspondant des trois colonnes originales.

La présence des interactions doit être judicieusement prise en compte par l'expérimentateur, car elles peuvent parfois avoir des influences beaucoup plus grandes que les effets principaux. Des fausses conclusions peuvent être formulées si les interactions ne sont pas considérées. Ainsi, elles doivent dans la mesure du possible être estimées à l'aide du modèle. Cependant, le choix d'épargner du temps en limitant le nombre d'analyses par un design factoriel fractionné comporte un coût. En considérant uniquement un tiers ou une moitié des expérimentations du design factoriel complet, on ne sera plus capable d'estimer convenablement toutes les interactions. Le choix des fractions peut se faire de différentes manières, et l'utilisation de programmes tels Unscrambler[®](Camo software) permet également de les sélectionner automatiquement. La méthode de fractionnement la plus populaire consiste à séparer les effets principaux selon leur contribution positive ou négative. Pour ce faire, le produit de chaque ligne est calculé, et les deux fractions définies sur la base du signe (+ ou -) (Tableau 3.4).

	A	B	C	Effet	Fraction
Exp1	1	1	1	abc	+
Exp2	1	1	-1	ab	-
Exp3	1	-1	-1	a	+
Exp4	-1	-1	-1	(1)	-
Exp5	1	-1	1	ac	-
Exp6	-1	1	1	bc	-
Exp7	-1	-1	1	c	+
Exp8	-1	1	-1	b	+

Tableau 3.4 : Choix des fractions sur la base du signe positif (+) ou négatif (-) associé aux interactions des facteurs principaux.

Finalement, afin de comparer chaque facteur leur *effet* est calculé de la manière suivante [75, 76]:

$$Y = \sum \frac{y_h}{n/2} - \sum \frac{y_b}{n/2} \quad (26)$$

Concrètement, cela signifie que l'effet d'un facteur possédant 2 niveaux correspond à la réponse moyenne des niveaux hauts (y_h) moins la réponse moyenne des niveaux bas (y_b). Ces effets peuvent être représentés sous forme d'un graphique de *distribution normale* ou *semi-normale*. Ils permettent de voir toute déviation entre les données et une distribution théorique normale, qui devrait former une ligne droite. Les échantillons s'éloignant de la droite normale possèdent un effet significatif qui n'est pas dû au hasard. Le calcul de la significativité est généralement effectué par les programmes informatiques à l'aide de tests de Student à 1%, 5%, ou 10%.

Le choix de la variable réponse qui est utilisée pour estimer les facteurs est de première importance et cette dernière conditionnera fortement les conclusions de l'expérimentation. Dans le cas des données spectroscopiques il est difficile de restreindre un spectre de 2000 variables à une seule variable réponse et un choix devra être effectué. La section 4.2 développe cette question et les différentes possibilités offertes.

3.3.1.1 Choix des facteurs

Les designs expérimentaux fractionnés correspondent à une étape de screening afin de rapidement se rendre compte des facteurs importants. Il est donc préférable d'y inclure la totalité des facteurs pouvant influencer la mesure. Les facteurs suivants ont été retenus pour le FTIR (Tableau 3.5):

Facteur ¹³	Niveau
Résolution (A)	2 - 16
Nombre de Scans (B)	1 – 32
Épaisseur (C)	Simple - Double
Type de peinture (D)	1 (rouge) – 2 (verte)
Taille de fenêtre mesure (E)	Min (25x25µm) – Max (150x150µm)

Tableau 3.5 : Facteurs retenus pour le design expérimental FTIR.

¹³ Le facteur « épaisseur » a tout de même été intégré au design FTIR. Le problème étant que l'épaisseur de la préparation (écrasé avec une « roulette ») n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre et n'est pas généralisable aux échantillons forensiques sous forme de traces dont on ne peut pas prévoir la qualité. Il a été décidé de comparer une couche simple écrasée à la roulette avec une double couche de peinture (couche simple repliée sur elle-même). Ainsi, dans une optique de screening cet élément n'est pas écarté et sera traité de la manière la plus reproductible possible.

Cette liste se veut être la plus exhaustive possible, incluant également des facteurs non expérimentaux comme le *type de peinture*. Le but est de vérifier que la variabilité *analytique* associée aux mesures n'est pas dépendante du type de peinture (ce facteur ne devrait pas être significatif), mais uniquement des paramètres de mesure, raison pour laquelle deux peintures de marques différentes et couleurs différentes ont été utilisées. On s'attend en revanche à observer davantage de variabilité liée à *l'homogénéité* parmi des échantillons de peintures différentes. Finalement, pour les facteurs n'étant pas catégorisable sous la forme de niveaux hauts et bas, ces derniers seront testés séparément. Il s'agit notamment pour le FTIR du *focus*¹⁴ ainsi que de la *fonction d'apodisation* utilisée.

3.3.1.2 *Choix de la réponse*

Il existe plusieurs mesures pouvant être utilisées pour représenter la variable réponse, avec la contrainte de devoir résumer l'ensemble des répliques en une seule valeur. Cette mesure doit également posséder une relation linéaire avec la « qualité » de l'information chimique (intensité des pics) et l'homogénéité d'un certain nombre de mesures (répliques). Pour des raisons pratiques, il a été décidé de comparer plusieurs types de réponses.

Tous les facteurs réponses choisis mesurent *l'intra-variabilité* au sein des répliques et vont donc être utilisées pour s'exprimer sur la répétabilité de la technique grâce à de nombreuses mesures répliquées.

L'utilisation de *RSD (Relative Standard Deviation)* permet de se représenter cette variabilité. Dans le cas de données spectrales, les RSD (ou %RSD) se calculent pour chaque longueur d'onde *i* et représentent la valeur absolue de variation, obtenue en divisant la déviation standard σ par la moyenne \bar{x} :

$$RSD = 100 \cdot \frac{\sigma_i}{\bar{x}_i} \quad (27)$$

Afin de résumer la totalité de ces RSD à une seule valeur, la moyenne et la médiane ont été utilisées. La médiane semble moins sensible aux valeurs extrêmes, mais la moyenne plus à même d'indiquer la tendance globale au sein des répliques. Le désavantage des RSD

¹⁴ Il a été considéré préférable d'étudier l'effet du focus lorsqu'on se trouve au-dessus et au-dessous de l'échantillon et de le discuter en relation avec l'homogénéité de l'échantillon, ce qui n'était pas possible sous la forme de niveaux bivariés.

est l'intégration « par défaut » de la variabilité non désirée dans la réponse, tels que la ligne de base ou le niveau de bruit de fond. Le but étant ici d'étudier les données brutes, aucun prétraitement ne sera entrepris au préalable pour diminuer ces effets.

La stabilité des différents réplicas sera également estimée à l'aide de la mesure de *corrélation* (section 2.3.3). Le coefficient de corrélation peut prendre des valeurs comprises entre -1 et 1. Une valeur proche de 0 indique une indépendance linéaire entre les deux spectres, alors qu'une valeur proche de 1 ou -1 indique qu'ils sont fortement corrélés. Le calcul est basé sur une valeur de 1-corrélation.

3.3.2 Résultats FTIR

Les résultats liés à l'optimisation de la mesure FTIR sont présentés en quatre parties :

1. Un design expérimental de *screening* pour la totalité des facteurs présentés dans le Tableau 3.5 est effectué. Ce dernier permet d'estimer les facteurs influençant le plus fortement l'intra-variabilité (répétabilité de la mesure).
2. Un design d'*optimisation* est effectué pour deux facteurs, choisis comme étant particulièrement pertinents suite au design de screening.
3. Un test individuel des facteurs n'ayant pas pu être intégrés au design est effectué. Ces facteurs ne pouvant être catégorisés en niveaux hauts et niveaux bas, ils sont testés individuellement (focus, apodisation).
4. Les résultats sont finalement estimés visuellement pour les facteurs influençant l'inter-variabilité.

3.3.2.1 *Design Expérimental de Screening*

Le design expérimental choisi comporte 16 expérimentations, qui correspondent à une moitié des 2^5 (32) du design factoriel complet (voir Tableau 3.6).

		A	B	C	D	E
Expérimentation	Interaction	Résolution	Nb Scans	Epaisseur	Peinture	Fenêtre mesure
1	e	2	1	Double	1	Min [25x25 µm]
2	a	16	32	Double	2	Max [150x150 µm]
3	b	16	1	Double	2	Min
4	abe	2	1	Double	2	Max
5	c	16	32	Double	1	Min
6	ace	2	32	Double	2	Min
7	bce	2	1	Simple	2	Min
8	abc	2	32	Simple	1	Min
9	d	16	1	Simple	1	Min
10	ade	2	32	Simple	2	Max
11	bde	16	32	Simple	2	Min
12	abd	16	1	Simple	2	Max
13	cde	2	1	Simple	1	Max
14	acd	16	32	Simple	1	Max
15	bcd	2	32	Double	1	Max
16	abcde	16	1	Double	1	Max

Tableau 3.6 : Détail des 16 expérimentations choisies pour le design expérimental, avec les valeurs choisies pour chacun des 5 facteurs.

Pour chacune des expérimentations 5 spectres ont été mesurés et une variable réponse calculée pour le lot. Le Tableau 3.7 présente l'effet calculé de chaque expérimentation selon les variables réponses choisies. Afin de pouvoir comparer les types de réponses, les moyennes pour les « RSD normalisés à la valeur maximale », ainsi que pour « 1-corrélation » (de type Pearson) sont choisies. On cherche en effet à obtenir une réponse variant entre 0 et 1, 1 étant la situation la plus défavorable. Le peu de mesures expérimentales étant un facteur limitant concernant les degrés de liberté des tests statistiques, des modèles de régression de type *effets principaux + interactions* sont utilisés. Ces derniers conduisent tout de même à une faible significativité des résultats car le nombre d'expériences réalisées (16) ne permettent pas de bien modéliser les interactions d'ordre 2 (15 variables, donc 1 degré de liberté par variable).

Le Tableau 3.7 nous indique que les RSD comportent une distribution beaucoup plus aléatoire que la corrélation, la différence entre moyenne et médiane étant souvent conséquente. Cela confirme ainsi le présupposé que les valeurs de RSD sont principalement affectées par des valeurs extrêmes de quelques pics majoritaires.

Effets	Corrélation		1-Corrélation		RSD		RSD Normalisés valeur max	
	Moyenne	Médiane	Moyenne	Médiane	Moyenne	Médiane	Moyenne	Médiane
Résolution (A)	0.06683	0.07538	-0.06683	-0.07538	0.16406	1.35285	0.00616	0.05057
Nb Scans (B)	0.06960	0.07835	-0.06960	-0.07835	0.81960	2.02930	0.03078	0.07585
Epaisseur (C)	0.00241	0.01170	-0.00241	-0.01170	-5.66495	-5.34368	-0.21273	-0.19974
Peinture (D)	-0.03514	-0.03812	0.03514	0.03812	-0.86401	-0.77036	-0.03245	-0.02879
Taille Fenetre (E)	0.04622	0.05476	-0.04622	-0.05476	0.44928	0.94652	0.01687	0.03538
Résolution*Nb Scans (AB)	-0.07398	-0.07677	0.07398	0.07677	1.22925	0.61674	0.04616	0.02305
Résolution*Epaisseur (AC)	-0.00717	-0.01080	0.00717	0.01080	1.76452	2.18534	0.06626	0.08168
Nb Scans*Epaisseur (BC)	-0.00722	-0.01142	0.00722	0.01142	1.08823	0.52364	0.04087	0.01957
Résolution*Peinture (AD)	0.02825	0.03782	-0.02825	-0.03782	3.73496	4.44598	0.14026	0.16618
Nb Scans*Peinture (BD)	0.02794	0.03673	-0.02794	-0.03673	2.42567	2.53753	0.09109	0.09485
Epaisseur *Peinture (CD)	0.04200	0.05060	-0.04200	-0.05060	0.44847	1.92302	0.01684	0.07188
Résolution*Taille Fenetre (AE)	-0.04515	-0.04869	0.04515	0.04869	3.68649	3.81414	0.13844	0.14257
Nb Scans*Taille Fenetre (BE)	-0.04744	-0.05088	0.04744	0.05088	3.31260	2.16938	0.12440	0.08109
Epaisseur *Taille Fenetre (CE)	-0.03707	-0.04018	0.03707	0.04018	5.88027	6.09286	0.22082	0.22774
Peinture*Taille Fenetre (DE)	0.00334	0.01220	-0.00334	-0.01220	4.05303	4.08980	0.15220	0.15287

Tableau 3.7 : Valeurs des effets pour chaque facteur calculés par design expérimental, pour des réponses de type corrélation, 1-corrélation, RSD ou RSD normalisés, avec respectivement la moyenne ou la médiane.

La mesure de l'effet pour la moyenne des valeurs « 1-corrélation » entre les réplicas permet, pour chacune des 16 expériences réalisées, de construire les graphiques de distribution normale et semi-normale pour les effets principaux ainsi que pour les interactions de 2^{ème} ordre (Figure 3.14). On y remarque que la résolution (A), le nombre de scans (B), ainsi que l'interaction entre ces derniers ont les facteurs réponses les plus hauts. Ces derniers ne sont cependant pas significatifs à 5% (test de Student avec une p-value de 0.05) et peuvent donc être dus au hasard (le facteur B (nombre de scans) est cependant significatif à 10% (valeur absolue 0.0696, p-value 0.0985)). La taille de la fenêtre de mesure (E), et son interaction avec la résolution (AE) ou le nombre de scans (AB) ont également un effet sur la valeur de corrélation obtenue. L'épaisseur de l'échantillon seule (C) possède un effet très proche de 0 et semble donc ne pas avoir d'incidence sur les valeurs de corrélation.

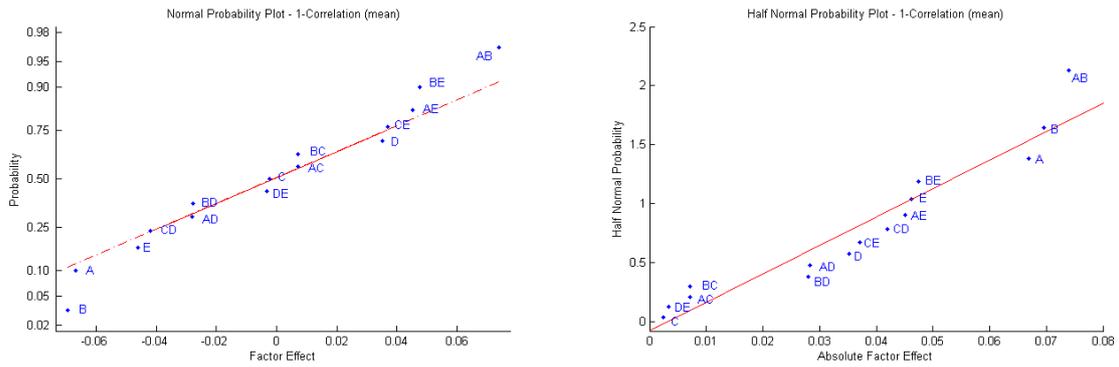


Figure 3.14 : Résultats du design expérimental, 1-corrélation moyenne entre les répliques.

Les graphiques de distribution normale et semi-normale pour les RSD (ayant au préalable été normalisés à la valeur maximale) sont présentés dans la Figure 3.15. On remarque que le facteur épaisseur de l'échantillon (C) est le plus important, de même que son interaction avec la fenêtre de mesure (CE). Toutes les interactions de 2^{ème} ordre contenant le facteur fenêtre de mesure (BE, AE, DE) ont un effet supérieur aux autres interactions. Finalement les facteurs principaux A, E, B et D ont tous un effet très faible et proche de 0, ils sont nettement moins importants que l'épaisseur de l'échantillon.

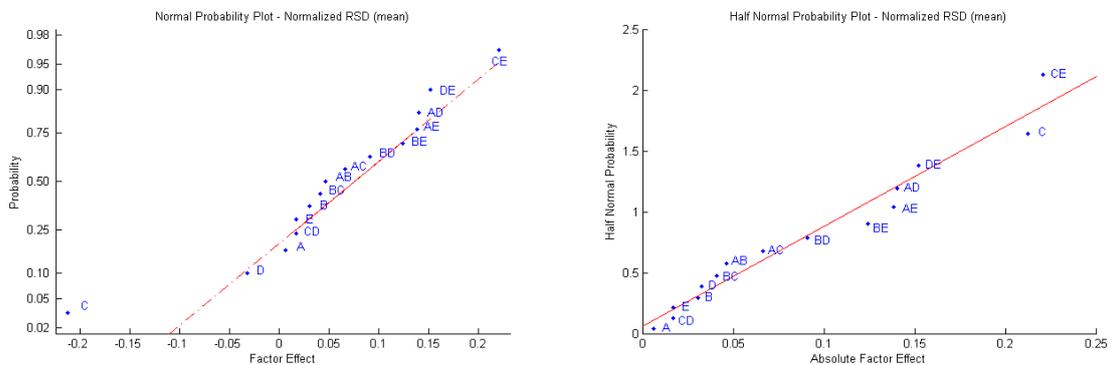


Figure 3.15 : Résultats du design expérimental, RSD moyens normalisés entre les répliques.

Ainsi, sur la base des observations faites ci-dessus, nous pouvons formuler les remarques suivantes :

1. La résolution (A) et le nombre de scans (B) ont la plus grande influence sur la reproductibilité des mesures de corrélation.
2. La taille de la fenêtre de mesure (E), couplée aux facteurs résolution (AE) ou nombre de scans (BE), influence également la valeur des mesures de corrélation mais dans une moindre mesure.

3. L'épaisseur de l'échantillon (C) ainsi que sa combinaison avec la fenêtre de mesure (CE) a une très grande influence sur les RSD. Ces derniers étant sensibles à des valeurs extrêmes contenues dans certains pics, il est supposé que ce facteur soit lié à une saturation des pics majoritaires du spectre.
4. La distribution des RSD ne semble que faiblement affectée par les autres facteurs expérimentaux et n'est donc pas dépendante des paramètres analytiques, mais plutôt de nature stochastique.

3.3.2.2 **Optimisation des paramètres les plus importants**

L'utilisation de design factoriel fractionné a permis d'effectuer un screening des paramètres et d'identifier ceux qui sont les plus significatifs. Il est ainsi possible de démontrer que l'épaisseur de l'échantillon (C) était un paramètre important au niveau de la préparation des échantillons et que la résolution (A), le nombre de scans (B) et la fenêtre de mesure (E) affectaient fortement le signal durant la mesure.

L'épaisseur de l'échantillon a une influence extrêmement importante sur l'allure générale du spectre. La relation entre l'épaisseur et la réponse mesurée par RSD est négative, ainsi lorsque l'épaisseur augmente cela diminue la qualité de la réponse. Comme la théorie le prédit, il est donc nécessaire d'utiliser une épaisseur la plus fine possible afin d'obtenir des spectres reproductibles, et il n'est pas spécifiquement nécessaire de l'optimiser davantage. La résolution également n'a pas été conservée pour l'étape d'optimisation pour deux raisons, 1) elle comporte des valeurs discrètes fixées par le programme qui ne permettent pas de couvrir l'ensemble des valeurs nécessaires au design d'optimisation 2) elle fait l'objet d'une étude détaillée associée aux fonctions d'apodisations qui sont présentées dans la section suivante.

Les deux paramètres conservés pour le design d'optimisation sont donc le nombre de scans (B) ainsi que la taille de la fenêtre (E). Les paramètres expérimentaux suivants ont été fixés selon les considérations du design de screening et à l'aide de la littérature et de la pratique déjà en place au sein du laboratoire (Tableau 3.8). Une fonction *Blackmann-Harris* ainsi qu'une résolution de 4cm^{-1} ont également été choisies pour cette étape (voir section 3.3.2.4 pour la justification du choix).

Appareil	Nicolet 6700 IR, détecteur MCT/A
Technique échantillonnage	Transmission KBr
Domaine	600-4000 cm^{-1}
Résolution	4 cm^{-1}
Fonction d'apodisation	Blackmann-Harris
Epaisseur de l'échantillon	Ecrasé roulette (minimale)

Tableau 3.8 : Paramètres analytiques utilisés dans le design ICC.

Pour tester ces deux facteurs, un design d'optimisation du type *Inscribed Central Composite (ICC)* a été choisi. Il permet d'obtenir des résultats robustes au centre de l'espace du design, tout en évitant d'avoir des points en dehors des bornes fixées comme le font les design du type *Circumscribed Central Composite (CCC)*. Les deux paramètres que sont le nombre de scans (B) et la fenêtre de mesure (E) sont variés avec 4 points « cube » qui sont placés aux bornes intermédiaires des niveaux hauts et bas ([0,1] [1,0] [0,-1] [-1,0]) et 4 autres points « axiaux » entre ces derniers (Figure 3.16). Leurs valeurs sont données par le type de design utilisé. Toutes les expériences sont répétées trois fois afin d'obtenir suffisamment de degrés de liberté modélisant la variance. Trois mesures du point central [0,0] sont également effectuées.

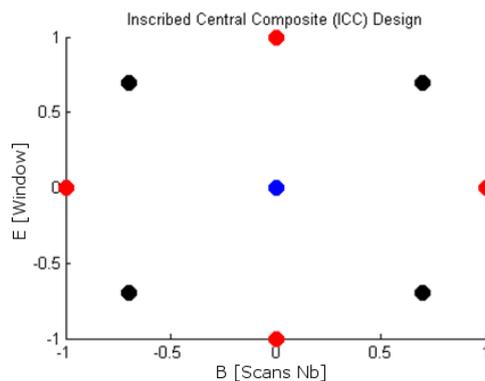


Figure 3.16 : Design de type Incribed Central Composite (ICC), avec 4 points cube, 4 points axiaux et 1 point central. Chaque mesure est répétée 3 fois.

Les valeurs codées ainsi que l'effet de chaque expérience pour chaque point de l'espace sont présentées dans le Tableau 3.9.

Point	B	E	B	E	BE	BB	EE
	[Nb Scans]	[$\mu\text{m}^2/1000$]					
Cube4_1	54	19.125	0.7071	0.7071	0.5000	0.5000	0.5000
Cube3_1	10	19.125	-0.7071	0.7071	-0.5000	0.5000	0.5000
Cube3_2	10	19.125	-0.7071	0.7071	-0.5000	0.5000	0.5000
Cube3_3	10	19.125	-0.7071	0.7071	-0.5000	0.5000	0.5000
Axial_B(low)_3	32	1.25	0.0000	-1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Cube1_2	10	3.56	-0.7071	-0.7071	0.5000	0.5000	0.5000
Axial_A(high)_1	64	11.875	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
Axial_A(high)_2	64	11.875	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
Cube1_3	10	3.56	-0.7071	-0.7071	0.5000	0.5000	0.5000
Axial_A(low)_2	1	11.875	-1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
Axial_A(low)_3	1	11.875	-1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
Cube2_1	54	3.56	0.7071	-0.7071	-0.5000	0.5000	0.5000
Cube1_1	10	3.56	-0.7071	-0.7071	0.5000	0.5000	0.5000
Axial_B(high)_3	32	22.5	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Axial_B(low)_2	32	1.25	0.0000	-1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Cube4_3	54	19.125	0.7071	0.7071	0.5000	0.5000	0.5000
Cube2_3	54	3.56	0.7071	-0.7071	-0.5000	0.5000	0.5000
Axial_A(low)_1	1	11.875	-1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
cp01_1	32	11.875	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cube2_2	54	3.56	0.7071	-0.7071	-0.5000	0.5000	0.5000
Cube4_2	54	19.125	0.7071	0.7071	0.5000	0.5000	0.5000
Axial_B(high)_2	32	22.5	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Axial_B(low)_1	32	1.25	0.0000	-1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
cp03_1	32	11.875	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Axial_B(high)_1	32	22.5	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
Axial_A(high)_3	64	11.875	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
cp02_1	32	11.875	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tableau 3.9 : Points codés dans l'espace pour chaque mesure selon les deux facteurs retenus, et un design d'optimisation de type Inscribed Central Composite (ICC).

Un modèle de régression quadratique intégrant les deux variables prédictives (B = nombre de scans et E = fenêtre de mesure) ainsi que leur interaction a été testé.

$$Y = a_0 + a_1B + a_2E + a_3BE + a_4B^2 + a_5E^2 \quad (28)$$

Les statistiques de la régression (moindres carrés) pour les deux types de réponse RSD et 1-corrélation sont présentées dans le Tableau 3.10 et Tableau 3.11.

1-corrélation						
Coefficient de régression R ²			0.8011			
Coefficient de régression R ² (ajusté)			0.7538			
F-test	Somme carrés régression	Degrés liberté régression	Somme carrés résidus	Degrés liberté résidus	f	p-value
	7.411E-05	21	2.9851E-04	5	16.9170	9.6864E-07
t-test	Coefficient	Erreur standard	t	p-value		
a0 [constante]	0.0028	0.0011	2.5644	0.0181		
a1 [B]	-1.7538E-04	5.4230E-04	-0.3234	0.7496		
a2 [E]	-0.0045	5.4230E-04	-8.2670	4.8458E-08		
a3 [BE]	5.0953E-04	0.0011	0.4698	0.6433		
a4 [BB]	5.9725E-04	0.0013	0.4696	0.6435		
a5 [EE]	0.0043	0.0013	3.3550	0.0030		

Tableau 3.10 : Résultats statistiques de la régression des moindres carrés pour le facteur réponse 1-corrélation.

Les coefficients a0, a2 et a5 sont significatifs à 95%, ce qui nous indique que la fenêtre de mesure (E) influence le plus fortement la réponse. Le coefficient de régression R² (valeur de 0.8) indique une bonne relation entre valeurs réelles et valeurs prédites. Finalement le test de Fisher (F-test) est hautement significatif (p-value de 9.68^{E-07}), nous indiquant que l'hypothèse nulle (H₀) est rejetée. L'hypothèse nulle H₀ considère les coefficients a0, ..., a5 égaux à zéro et son alternative H₁ les considère différents de zéro. On peut ainsi tester si les variables sont véritablement utiles pour prédire une valeur d'intérêt.

RSD (norm max)						
Coefficient de régression R ²			0.5003			
Coefficient de régression R ² (ajusté)			0.3813			
F-test	Somme carrés régression	Degrés liberté régression	Somme carrés résidus	Degrés liberté résidus	f	p-value
	0.3518	21	0.3523	5	4.2050	0.0083
t-test	Coefficient	Erreur standard	t	p-value		
a0 [constante]	0.2597	0.0747	3.4756	0.0023		
a1 [B]	-0.0281	0.0374	-0.7522	0.4603		
a2 [E]	-0.1433	0.0374	-3.8354	9.6225E-04		
a3 [BE]	0.0690	0.0747	0.9238	0.3661		
a4 [BB]	-0.0553	0.0876	-0.6310	0.5349		
a5 [EE]	0.1082	0.0876	1.2344	0.2307		

Tableau 3.11 : Résultats statistiques de la régression des moindres carrés pour le facteur réponse RSD (normalisés valeur max).

Concernant les RSD, seuls les coefficients a0 et a2 sont significatifs à 95%. La fenêtre de mesure est donc également le facteur le plus important et influence davantage les résultats que le nombre de scans (qui n'est pas significatif). La valeur du coefficient de régression R² est moins bonne que pour 1-corrélation et indique une tendance plus

aléatoire entre données théoriques et données prédites. De même la p-value du test de Fisher (F-test) reste significative mais est plus basse que pour le Tableau 3.10.

Il est maintenant possible à l'aide de l'équation 28 de prédire les réponses (\hat{y}) sur l'ensemble du domaine considéré dans le design et d'afficher les graphiques de surfaces correspondants (Figure 3.17).

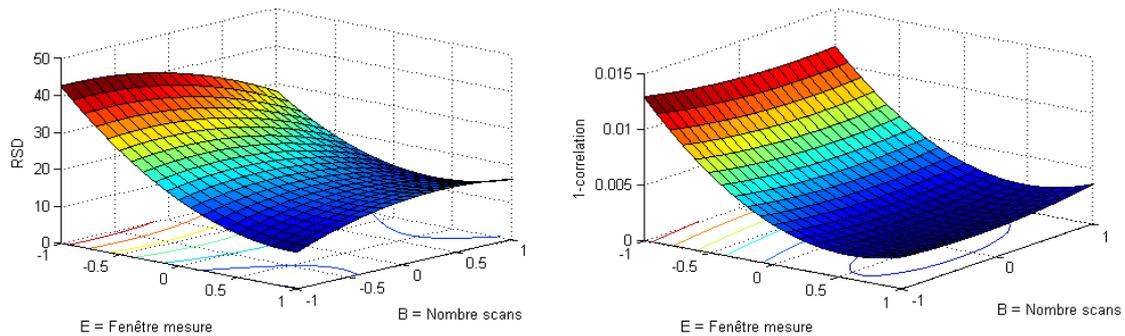


Figure 3.17 : Graphiques de réponse de surface pour les réponses RSD (gauche) et 1-corrélation (droite).

Le design étant de type *Inscribed Central Composite (ICC)*, il permet de correctement modéliser les points au centre de la surface ; les points en dehors tels que les angles doivent pour leur part être considérés avec davantage de précautions car ils peuvent être sur- ou sous-évalués. Comme observé dans les tableaux 3.10 et 3.11, l'interaction entre les deux facteurs est minimale et c'est la fenêtre de mesure qui influence le plus fortement les résultats.

Le nombre de scans ne semble donc pas significatif et n'a que peu d'influence sur l'intra-variabilité dans les conditions de cette expérience. La principale observation est donc la suivante : le nombre de scans est un paramètre important à considérer lorsque l'échantillon est mesuré dans des mauvaises conditions, car il peut grandement améliorer le signal et diminuer le bruit de fond. A l'opposé, lorsque les conditions de mesure sont optimales, ce paramètre devient négligeable et n'a que très peu d'influence sur l'allure générale du spectre. Afin de ne pas allonger le temps d'analyse, un nombre de 16 scans est suffisant et sera utilisé dans la suite de ce travail.

Les résultats pour la fenêtre de mesure indiquent que cette dernière est très influente pour la valeur codée -1 (la plus petite fenêtre), puis diminue relativement vite et se stabilise à partir de -0.5 environ pour finalement n'avoir que peu de changement par la

suite. On remarque donc qu'une fenêtre de 50x50 μm est la limite inférieure conseillée pour obtenir des spectres exempts de variation et considérer l'hétérogénéité de la surface. L'optimum est obtenu pour des fenêtres de 100x100 μm , ce qui est cohérent avec la pratique en place au sein des laboratoires¹⁵. Le standard ASTM « *Standard guide for using infrared spectroscopy in forensic paint examinations* » [11] indique également que des fenêtres plus petites que 25x25 provoquent des effets de diffraction parasites et qu'il faut privilégier des aires supérieures à 2500 μm^2 (à savoir, 50x50 ou 25x100 μm).

3.3.2.3 Facteurs non intégrés au Design Expérimental Factoriel

Influence de la mise au point (Focus)

L'influence de la mise au point (« focus ») sur la qualité des mesures infrarouges a été testée dans deux configurations : premièrement lorsqu'on se trouve au milieu d'une grande surface de matériel, et deuxièmement lorsqu'on se trouve sur une petite surface à analyser, dont les extrémités coïncident avec la fenêtre de mesure.

Avant de faire la mise au point, la première exigence concerne la calibration du microscope afin de s'assurer que les chemins optiques *visibles* et *infrarouges* sont co-linéaires et co-focaux sur l'ensemble du trajet. Cette étape est importante car le système optique gère conjointement l'image visible (visualisation de l'échantillon) et celle infrarouge (ajustée à la fenêtre de mesure). Il faut de plus tenir compte que lors de leur combinaison, le rayonnement infrarouge a déjà été limité à une fenêtre de taille spécifique (p.ex 100x100 μm) (Figure 3.18 a)).

¹⁵ La plupart des spectromètres infrarouges comportent une fenêtre idéale proposée par les fabricants. Pour Thermo-Fisher elle a une taille de 100x100 μm .

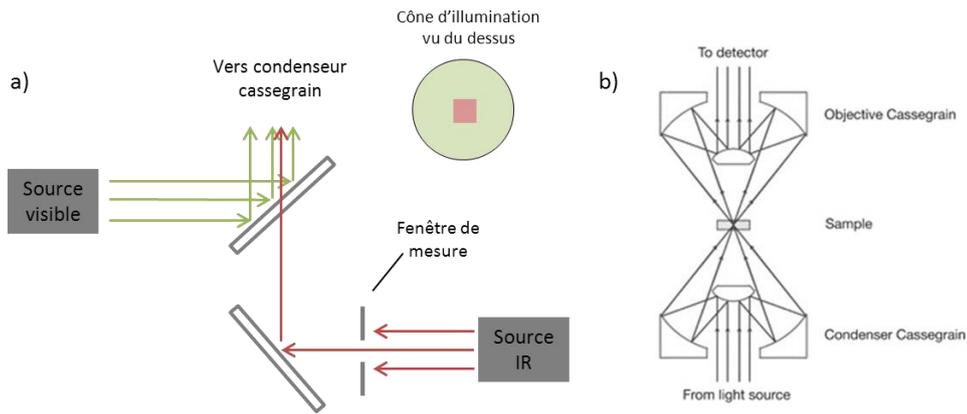


Figure 3.18 : a) illustration schématique de la combinaison des rayonnements visibles et IR, et b) objectif cassegrain permettant de focaliser les rayonnements visibles et IR sur l'échantillon à analyser. Les objectifs cassegrain sont présents par paire (avec un condenseur cassegrain également). Image b) tirée de : <http://www.gia.edu/gia-news-research-Infrared-Microscopy-Applications> (07.03.14).

L'effet du focus dépend intimement des particularités des objectifs et condenseurs *cassegrains* utilisés dans les spectromètres infrarouges (Figure 3.18 b)). Ces derniers permettent de focaliser une lumière captée par un miroir secondaire convexe sur le miroir primaire qui est concave. Ils fonctionnent par paire, condenseur-objectif, et sont utilisables aussi bien en transmission qu'en réflexion.

Le réglage optimal du microscope se fait selon le réglage de Köhler [77], qui consiste à aligner les différents plans images afin d'assurer une bonne illumination de l'échantillon et d'éviter certaines aberrations optiques. Le réglage de Köhler est particulièrement sensible aux défauts d'alignement du condenseur ainsi que de la platine. Dans le cas de figure qui nous intéresse un rayonnement qui n'est pas bien focalisé produira une tache diffuse (cône d'illumination) en lieu et place d'un point lumineux. Appliqué à un échantillon cela peut avoir des conséquences négatives lorsque la fenêtre de mesure infrarouge est adaptée à une mesure précise et qu'elle se retrouve diffuse et plus grande. La Figure 3.19 présente ces situations pour un échantillon dont la platine est modifiée (focus), mais également lorsque le condenseur est déplacé, respectivement vers le haut et vers le bas.

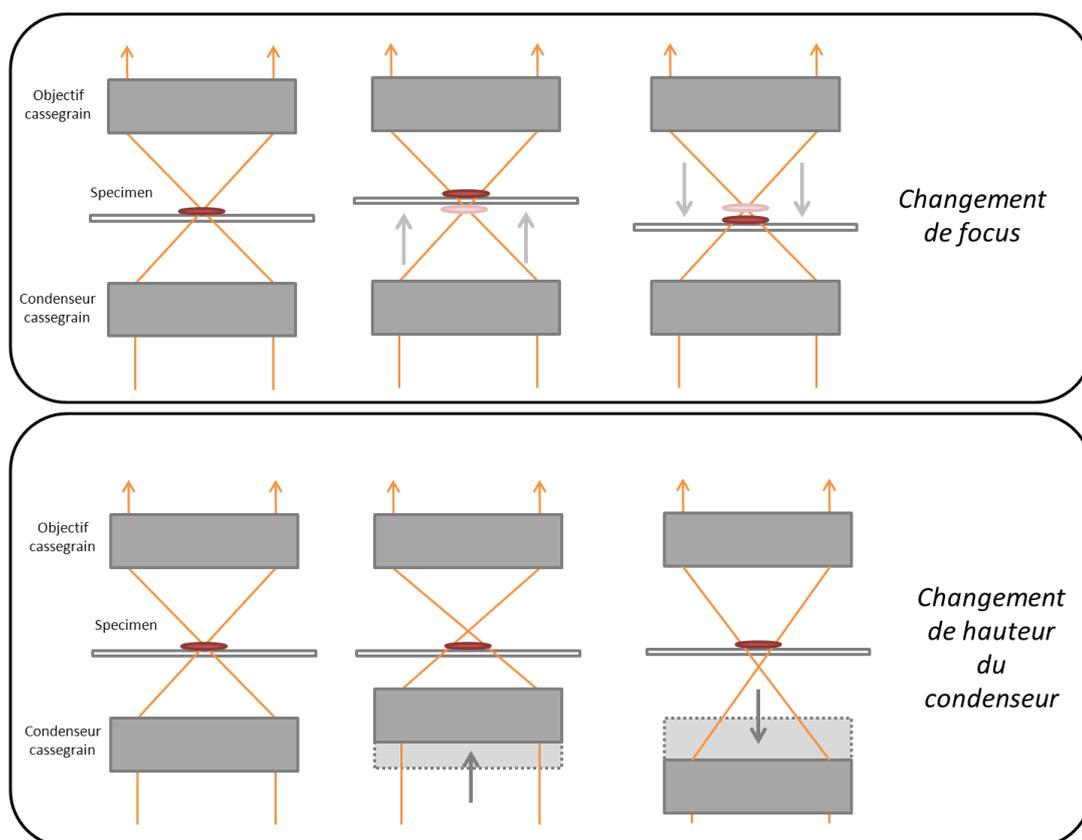


Figure 3.19 : Schéma illustrant l'effet de changement de focus ou de hauteur du condenseur sur la fenêtre de mesure infrarouge. L'éloignement/rapprochement du point de focalisation des rayons provoque un agrandissement involontaire de la fenêtre de mesure, qui devient plus diffuse.

La situation est similaire pour un changement de focus ou de position du condenseur. En modifiant le point focal de l'image, la surface délimitée par la fenêtre de mesure va devenir plus diffuse et s'agrandir. On va donc collecter les radiations d'une surface plus grande que celle initialement prévue. Cependant, au contraire d'un véritable changement de la taille de la fenêtre, on ne va pas limiter et bloquer une partie de la radiation initiale ; l'intensité du rayonnement va donc rester inchangée malgré la plus grande surface analysée.

Considérons maintenant les deux situations les plus couramment rencontrées : 1) lorsque l'échantillon analysé est grand et que la fenêtre est réglée sur des dimensions idéales et 2) lorsque l'échantillon est petit et que la fenêtre a été adaptée aux dimensions de ce dernier (voir Figure 3.20).

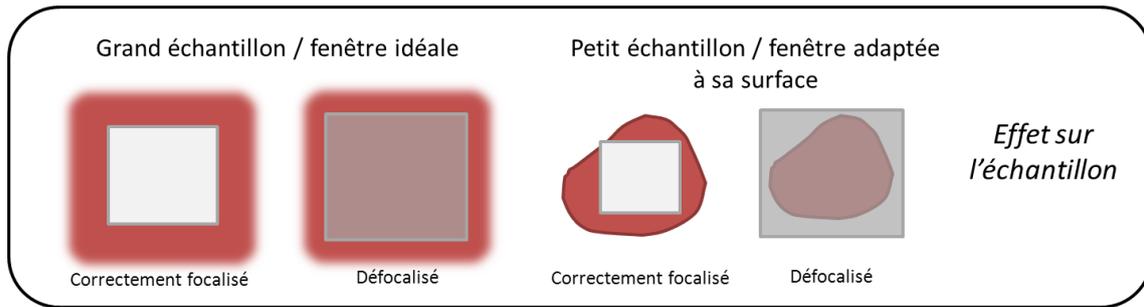


Figure 3.20 : Effet du changement de focus ou de position du condenseur observé sur la fenêtre de mesure. L'effet observé sur l'échantillon est équivalent à utiliser une fenêtre plus grande mais de moindre intensité. Ce n'est pas problématique lorsque l'échantillon est suffisamment grand, mais peut conduire à des baisses d'absorbance sur les spectres mesurés lorsque l'échantillon est de petite taille

Dans la première situation, lorsqu'on se trouve au milieu d'une surface homogène, le changement de focus ne présente que très peu de problèmes. Une mesure idéale de ce type utilise déjà une fenêtre suffisamment grande et, bien que la zone analysée augmente, cette dernière est déjà censée couvrir la variation de la surface. Avec une fenêtre de taille suffisante on n'observe pratiquement aucun changement dans les spectres *sur-* ou *sous-focalisés* (Figure 3.21).

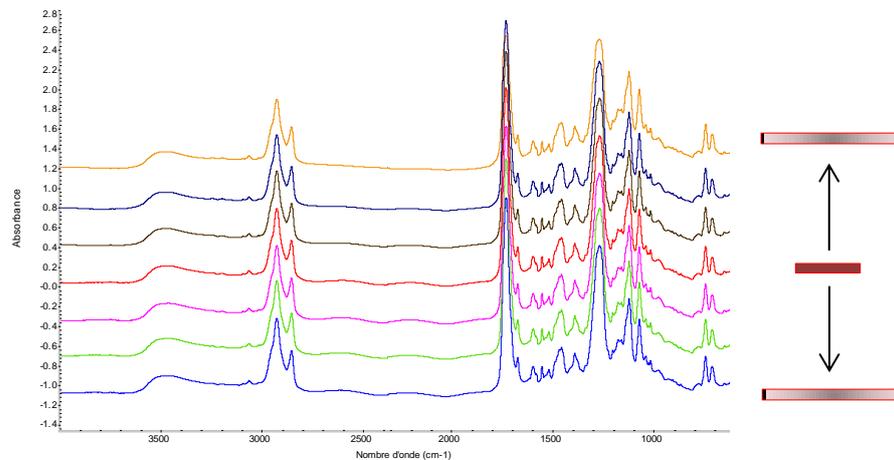


Figure 3.21 : Situation 1) exemples de spectres sur- et sous-focalisés par rapport au spectre mesuré dans le plan focal (rouge) pour un échantillon beaucoup plus grand que la fenêtre de mesure. Aucune différence significative n'est observée visuellement.

La deuxième situation concerne un échantillon plus petit dont les dimensions de la fenêtre de mesure ont été ajustées à sa surface. Une diminution/augmentation de la distance focale augmente indirectement la taille de la fenêtre de mesure et les limites imposées par l'échantillon seront dépassées (Figure 3.20). Cela contribue à une baisse de l'absorbance globale de l'échantillon, tout en augmentant la proportion de rayonnement

incident atteignant le détecteur¹⁶. Sur les spectres cela se manifeste par une différence d'intensité des pics en échelle commune (Figure 3.22). Lorsqu'observés en échelle normalisée par contre, une ligne de base voutée peut être visible entre 1800-600 cm^{-1} (Figure 3.23). Cet effet n'est pas à confondre avec une saturation des pics. Bien que l'effet semble similaire, si l'on observe les spectres en transmission, on remarque une baisse globale du rayonnement transmis qui n'est nullement compatible avec une saturation des pics majoritaires, mais est due à l'arrivée de lumière incidente au détecteur.

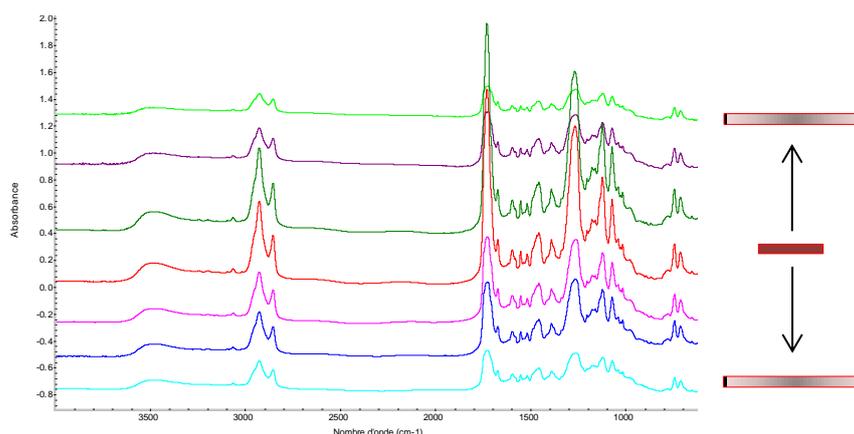


Figure 3.22 : Situation 2) exemples de spectres sur- et sous-focalisés par rapport au spectre mesuré dans le plan image (rouge) pour un échantillon dont les dimensions ainsi que la fenêtre de mesure sont équivalentes. L'absorption globale diminue lorsqu'on s'éloigne du plan image, et les pics sont beaucoup moins intenses.

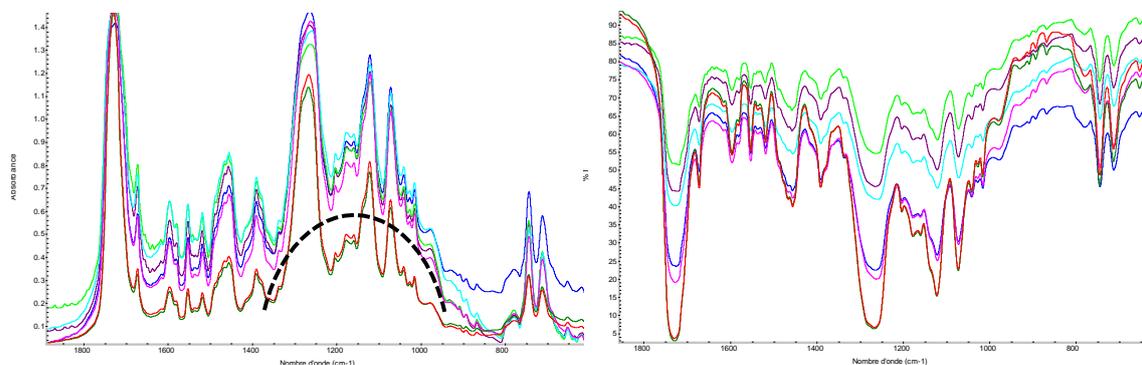


Figure 3.23 : Détail de la zone 1800-600 cm^{-1} en échelle normalisée avec effet de voute visible en absorption (gauche) qui correspond à une baisse globale de transmission et non pas à une saturation des pics principaux (droite).

Influence de la fonction d'apodisation

L'effet de différentes fonctions d'apodisation a été testé et mis en relation avec la résolution des spectres. Toutes les fonctions à disposition dans le programme OMNIC associé au spectromètre ont été testées à l'aide des résolutions 0.5, 2, 4 et 8 cm^{-1} . La

¹⁶ Dans ce cas-là il s'agit de rayonnement incident n'ayant pas traversé l'échantillon et donc n'ayant pas été sélectivement absorbé, ce qui produit une baisse globale de la transmission sur le spectre mesuré.

Figure 3.24 présente une portion de spectre mesuré à une résolution de 2cm^{-1} . La méthode *Blackmann-Harris* fournit des résultats similaires aux méthodes *Triangulaire*, *Happ-Genzel* et *Norton-Beer fort*. L'aspect lissé des spectres se fait toutefois au détriment d'une baisse de la résolution effective de par la relation « suppression des lobes – augmentation de la largeur du pic à mi-hauteur ». Les méthodes *Boxcar*, *Norton-Beer faible* et *Norton-Beer moyen* comportent quant à elles un niveau de bruit beaucoup plus haut. Ce bruit est dû d'une part aux lobes accompagnant les pics et d'autre part à la résolution effective plus élevée (les pics n'étant pas élargis).

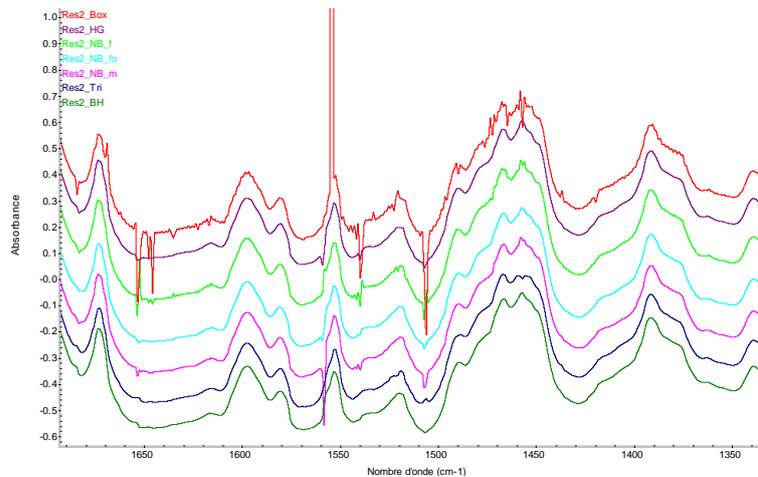


Figure 3.24 : Comparaison de toutes les fonctions d'apodisation disponibles dans OMNIC avec une résolution de 2cm^{-1} ¹. Illustration de l'effet de lissage et du niveau de bruit diminué relatifs aux fonctions utilisées. Légende : Box (Boxcar), HG (Happ-Genzel), NB (Norton Beer, respectivement f (faible), m (moyen), fo (fort)), Tri (Triangle), BH (Blackmann-Harris).

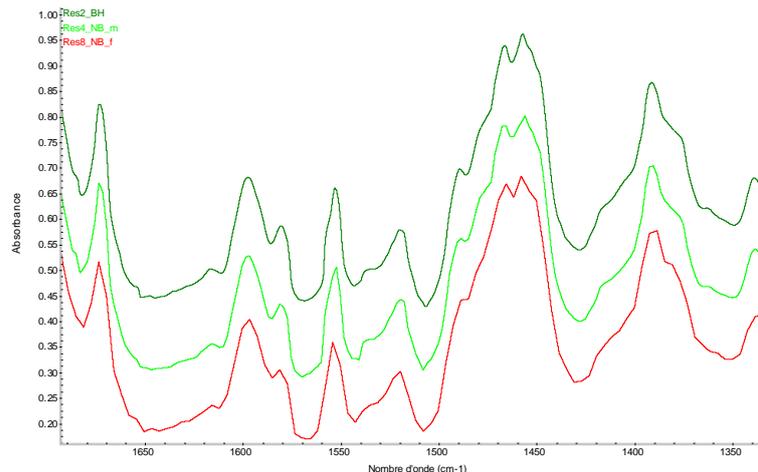


Figure 3.25 : Comparaison des fonctions d'apodisation Blackmann-Harris (2cm^{-1}), Norton-Beer moyen (4cm^{-1}) et Norton-Beer faible (8cm^{-1}). Bien que les résolutions instrumentales soient toutes différentes, dans la pratique l'aspect visuel du spectre est très similaire (Norton Beer faible à 8cm^{-1} présente tout de même une qualité moindre).

La Figure 3.25 montre l'effet de la résolution sur les spectres mesurés. Une fonction *Blackmann-Harris* avec résolution instrumentale de 2cm^{-1} produit un spectre très semblable aux *Norton-Beer moyen* 4cm^{-1} et *Norton-Beer faible* 8cm^{-1} . Pour utiliser une méthode éliminant les lobes du pic, il faut donc abaisser la résolution dans les paramètres de mesure pour obtenir des résultats similaires. Alors que d'autres fonctions permettent de travailler avec des résolutions plus hautes, la fonction *Blackmann-Harris* nécessite pour sa part une résolution comprise entre 2 et 4cm^{-1} afin d'éviter de voir apparaître des artefacts (Figure 3.26). Il est très difficile de classer les fonctions de manière objective, et tel que démontré par Parker et Tooke (traduction libre) [64]: « *chaque fonction a ses défauts et ses avantages, et la principale limitation est l'expérimentateur qui doit être conscient que le choix des paramètres expérimentaux peuvent avoir un effet important sur les spectres qu'ils observent* ». Pour la suite de ce travail, une fonction de Blackmann-Harris et une résolution de 4cm^{-1} ont été sélectionnées.

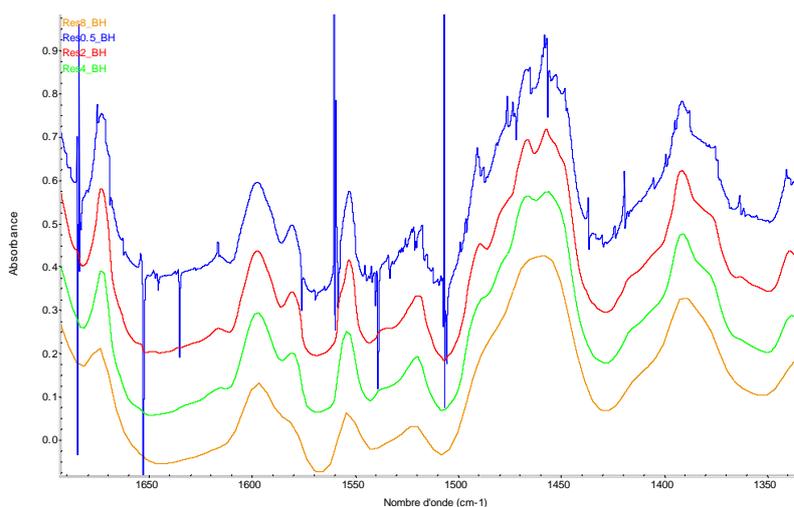


Figure 3.26 : Comparaison des résolutions utilisées avec la fonction d'apodisation Blackmann-Harris. Afin d'éviter d'obtenir des spectres trop bruyants et la présence d'artefacts (0.5cm^{-1} , bleu), ainsi que la non-résolution des pics (8cm^{-1} , orange), une résolution comprise entre 2 et 4cm^{-1} est nécessaire.

3.3.2.4 Intervariabilité – Estimation visuelle

L'influence des paramètres analytiques sur l'allure générale du spectre (effets de ligne de base ainsi que des différences d'intensité de certains pics) ne pouvant être résumés à une seule variable réponse, il n'est pas possible d'étudier statistiquement l'intervariabilité à l'aide du design expérimental. Les spectres acquis ci-dessus ont donc été inspectés visuellement afin de voir si des sources de variations spectrales systématiques étaient

détectées et de discuter les situations extrêmes pouvant se produire. Les remarques suivantes peuvent être formulées :

1. Un **échantillon trop épais** provoque la saturation des pics majoritaires et, indirectement, de grosses différences d'intensité qui se répercutent dans les pics de moindre intensité. Cet effet est identifiable en % transmission (les pics saturent à environ 0 % de transmission) (Figure 3.27). Lorsqu'observés en mode « pleine échelle¹⁷ » cet effet se présente souvent comme une ligne de base voutée à l'extrémité droite du spectre, due à l'augmentation globale de l'absorbance. Il faut donc, dans la mesure du possible, toujours essayer de représenter les spectres sur une « échelle commune », non normalisée au pic majoritaire (généralement 1730cm^{-1} , carbonyle), pour que ces différences soient identifiables.

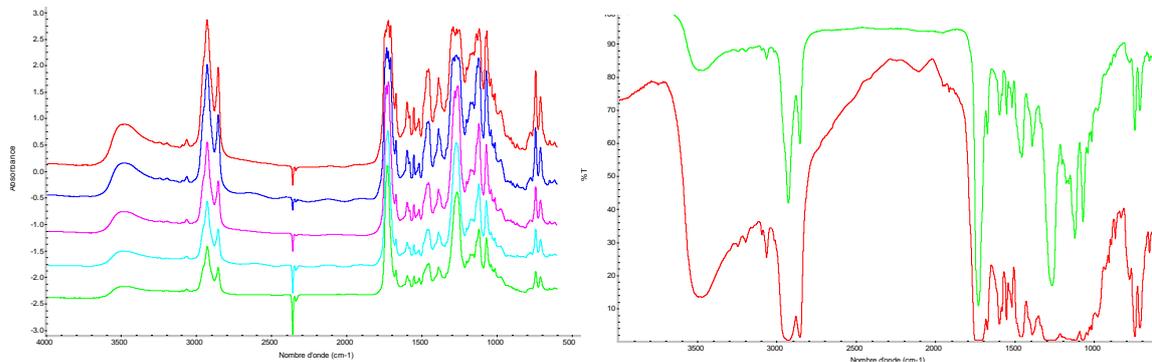


Figure 3.27 : Illustration des effets liés à l'épaisseur de l'échantillon. Les spectres sont présentés en absorbance (gauche) et les deux spectres extrêmes en transmittance (droite). En absorbance on observe une augmentation de l'intensité des pics, qui induit progressivement une saturation des pics à 1730, 2925 et $1000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$. En transmittance, l'épaisseur la plus fine (spectre vert) permet d'obtenir un spectre optimal (de 0-100 %T), alors que la plus épaisse (spectre rouge) provoque une saturation ainsi qu'une ligne de base voutée due à un manque de transmission global.

2. Une haute **résolution** (p.ex. 0.5cm^{-1}) entraîne l'apparition d'artefacts et, lorsqu'elle n'est pas combinée à un nombre de scans suffisant, à une augmentation du niveau de bruit de fond sur les spectres. Inversement, une résolution trop basse (p.ex. 8cm^{-1}) induit une perte d'information due à un lissage trop important du spectre. La résolution est également dépendante de la *fonction d'apodisation* (voir section 3.1.2).
3. Le **nombre de scans** effectués n'a pas de grand effet sur les différences d'intensité relative entre pics et les déviations de la ligne de base, il permet néanmoins de

¹⁷ Terme faisant référence aux possibilités de visualisation offertes dans le programme OMNIC.

limiter la variabilité entre les différentes mesures (niveau de bruit) comme démontré auparavant pour l'intravariabilité, ainsi que d'améliorer le rapport signal sur bruit de fond.

4. La **fenêtre de mesure** va influencer la reproductibilité des mesures, en tenant compte de l'homogénéité de la surface. En réduisant la zone analysée, les effets liés à la nature de l'échantillon (particules, présence de défauts ou contaminants) seront visibles sur le spectre et provoqueront des fluctuations de la ligne de base et/ou un niveau de bruit augmenté. L'ouverture de la fenêtre fonctionne sur le principe du diaphragme et bloque une partie du rayonnement. Ainsi une très petite fenêtre va limiter l'intensité du signal collecté et, indirectement, augmenter le niveau de bruit, comme le montre la Figure 3.28.

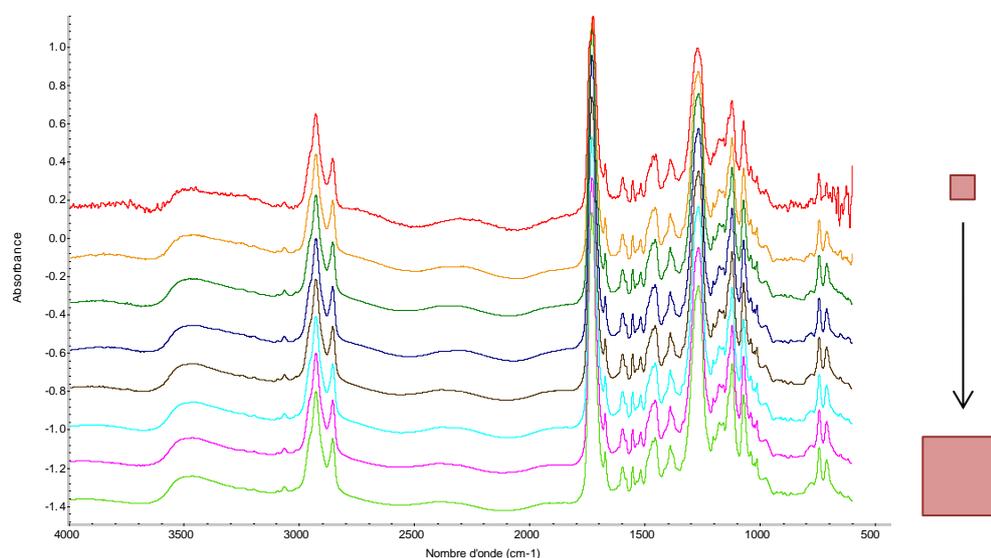


Figure 3.28 : Illustration des effets liés à la taille de la fenêtre de mesure (petite = 25x25 μm (en haut), grande = 150x150 μm (en bas)). Plus la fenêtre est petite, plus le niveau de bruit augmente. Cet effet est surtout marqué pour les très petites fenêtres de mesure et se stabilise par la suite.

3.4 CONCLUSION

Ce chapitre s'est concentré sur l'étude de la variabilité présente dans les spectres FTIR. La première partie a présenté les bases théoriques sur l'instrumentation et la théorie FTIR, et par la suite un design expérimental factoriel fractionné a été utilisé pour déterminer les conditions optimales de mesure. Une bonne préparation d'échantillon ainsi qu'une mesure adaptée permettent en grande partie de minimiser les risques d'erreurs/artefacts apparaissant dans les spectres.

Cinq facteurs ont été testés, parmi lesquels figuraient la résolution, le nombre de scans, l'épaisseur de l'échantillon, le type de peinture et la taille de la fenêtre de mesure du FTIR. D'autres facteurs tels le focus ou la fonction d'apodisation ont été testés individuellement sans être intégrés au design expérimental. L'utilisation de design expérimentaux de types screening ou de type optimisation a permis d'identifier les facteurs expérimentaux qui sont les plus influents, mais également ceux qui sont les plus robustes et ne modifient que très faiblement l'allure générale d'un spectre.

Toute la procédure statistique s'est concentrée sur la minimisation de l'intravariabilité à l'aide de mesures répliquées. La corrélation entre les répliques ou la mesure moyenne ou médiane des RSD ont été utilisées comme facteur réponse afin de modéliser l'intravariabilité.

Le principal facteur influençant la qualité des mesures FTIR est l'épaisseur de l'échantillon. Ce facteur est étroitement lié à la technique d'échantillonnage en transmission sur pastilles de KBr et il faut donc prendre garde d'obtenir des échantillons suffisamment fins pour qu'ils puissent être mesurés sans saturation des pics ni perte d'absorbance. Les effets liés à l'épaisseur de l'échantillon sont particulièrement visibles lorsque les conditions de mesure ne sont pas adaptées (p. ex une fenêtre de mesure trop petite et un nombre de scans accumulés trop faibles). Un échantillon trop fin peut également provoquer des franges d'interférence (sinusoïdales) dues à la réflexion interne du faisceau.

Le nombre de scans effectués, lorsque considéré seul, n'est pas un facteur important concernant l'intra-variabilité. Il permet tout de même de minimiser le niveau de bruit de fond présent sur les spectres tout en améliorant le rapport au signal. Mais ce sont surtout ses interactions avec les autres facteurs qui sont problématiques. En effet, lorsque combiné à des fenêtres de très petite taille ou à une très haute résolution il est nécessaire d'acquérir davantage de spectres, alors que ce n'est pas le cas lorsque les conditions idéales sont utilisées.

La fenêtre de mesure est également un paramètre extrêmement important à considérer. En limitant la quantité de rayonnement IR atteignant l'échantillon, elle va influencer l'intensité de l'absorbance globale sur le spectre. De plus, elle est directement liée à

l'homogénéité de la surface de l'échantillon. Une plus grande surface analysée sera plus représentative de la véritable composition de l'échantillon et évitera de devoir effectuer davantage de mesures répliquées à différents endroits afin de prendre en compte l'hétérogénéité de la surface.

Il a été démontré au travers de ces expériences que le type de peinture, comme attendu, est le facteur le moins influant parmi les 5 testés. Ce résultat atteste que la variabilité observée entre des mesures répliquées est consécutive à la méthode de mesure et non pas à l'échantillon lui-même. Bien entendu toutes les peintures ne possèdent pas la même composition, ni la même homogénéité. Des mesures répliquées varieront sans doute davantage pour certains types de peinture possédant des compositions complexes et dont la surface sera plus difficilement homogène. Néanmoins, d'un point de vue analytique il a été démontré que cette variation n'est pas dépendante des facteurs expérimentaux lorsque les mesures sont effectuées dans de bonnes conditions. Le moyen de s'en prémunir reste donc uniquement d'effectuer un nombre suffisant de mesures répliquées à différents endroits de la surface.

L'optimisation des différents paramètres a permis de définir les conditions optimales de mesure qui sont présentées dans le Tableau 3.12.

Appareil	Nicolet 6700 IR, détecteur MCT/A
Technique échantillonnage	Transmission KBr
Domaine	600-4000 cm^{-1}
Résolution	4 cm^{-1}
Fonction d'apodisation	Blackmann-Harris
Épaisseur de l'échantillon	Ecrasé roulette (minimale)
Taille de la fenêtre de mesure	100x100 μm (min)
Nombre de scans	16

Tableau 3.12 : Paramètres de mesure optimaux pour l'analyse de peinture en transmission à l'aide de pastilles KBr.

Dans la pratique, ces valeurs devraient être respectées autant que possible comme critère minimum, puis éventuellement adaptées lorsque l'échantillon à disposition ne permet pas d'effectuer les mesures dans ces conditions précises. Le point déterminant est de garder à l'esprit l'interaction qu'entretiennent ces différents facteurs. Il peut être nécessaire d'en modifier plusieurs à la fois afin de corriger des erreurs éventuelles.

Il est important de définir ce que l'on attend par une mesure satisfaisante. L'observation des spectres afin de déterminer leur qualité doit donc être faite pour chaque mesure. Les paramètres suivants doivent être vérifiés (conformément au document ASTM présenté en section 3.1.3 [11]):

1. Le fonctionnement de l'instrument est contrôlé et est documenté. Il est préférable de laisser le spectromètre allumé (ou en mode stand-by) pour son bon fonctionnement. Le détecteur MCT-A a été correctement refroidi à l'azote liquide (un temps de 20min est nécessaire pour se stabiliser).
2. Les conditions de mesure sont adaptées à l'échantillon de peinture selon les valeurs fournies dans le Tableau 3.12 (indépendamment qu'il soit sous forme de traces ou sous forme de peinture de référence).
3. Lorsque ce n'est pas possible, adapter le facteur en question en gardant à l'esprit que l'interaction de deux ou plusieurs facteurs est possible.
 - *S'il n'est pas possible d'utiliser une fenêtre de mesure de $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}$?*
 - Il est conseillé de ne pas effectuer de mesures avec une fenêtre plus petite que $25 \times 25 \mu\text{m}$ et ce, quelles que soient les autres conditions. Des dimensions de fenêtre supérieures (se situant entre 25×25 et $100 \times 100 \mu\text{m}$) restent acceptables mais peuvent fournir des spectres avec un plus haut niveau de bruit de fond. Dans ce cas, augmenter le nombre de scans afin d'augmenter le rapport signal sur bruit de fond. Des mesures avec une fenêtre de petite taille devraient, dans la mesure du possible, être répliquées au minimum 5 fois à différents endroits afin de considérer l'hétérogénéité de l'échantillon.
 - *S'il n'est pas possible d'avoir un échantillon suffisamment fin et que les spectres saturent?*
 - Le problème étant principalement lié à la préparation d'échantillon, il est conseillé de tenter d'obtenir une surface plus fine en écrasant davantage la peinture. Penser également à placer la fenêtre de mesure dans les bords de l'échantillon, qui peuvent être plus fins par endroits. Concernant les facteurs analytiques, utiliser une fenêtre de mesure légèrement plus petite peut limiter la quantité globale de rayonnement arrivant au détecteur et dans certaines situations rares permettre d'obtenir un spectre exploitable. Néanmoins la saturation étant liée au domaine

couvert en % transmission, cela n'aura pas d'effet pour la plupart des échantillons.

- *Si la taille de l'échantillon ne permet pas de faire suffisamment de mesures répliquées ?*

- Si seulement 1-3 mesures répliquées sont possibles, il est primordial de s'assurer que les conditions de mesure du spectre soient idéales. Si l'un des facteurs ne peut pas être utilisé à sa valeur optimale, alors la qualité des spectres doit être correctement documentée afin de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon ainsi que des potentiels risques de contamination. L'augmentation du nombre de scans peut améliorer la qualité globale du signal, mais ne permettra pas d'éviter les problèmes cités ci-dessus.

4. De manière générale il est préférable de faire davantage de répliques avec moins de scans accumulés, plutôt que seulement 1-2 répliques avec des accumulations élevées.

5. Une fois la mesure effectuée, il est nécessaire de contrôler:

- Le spectre observé en transmission se trouve dans l'intervalle 0-100% sans saturation des pics, ne comporte pas de déviation de la ligne de base significative, de contamination ou d'inhomogénéité des répliques (voir Tableau 3.13).
- Le signal du dioxyde de carbone (CO₂) à 2300-2400 cm⁻¹ peut (doit) être corrigé lorsqu'il est trop important et qu'il pourrait fausser la mise à l'échelle des spectres.

Le Tableau 3.13 résume les principaux types d'effets indésirables visibles sur les spectres infrarouges de peintures mesurés en transmission-KBr ainsi que les actions correctives à effectuer. Pour une liste plus complète des effets visibles à l'aide d'autres techniques de mesure, consulter [74].

	OBSERVATIONS SUR LE SPECTRE	POSSIBLES EXPLICATIONS	CORRECTIONS À APPLIQUER
Transmission	Le spectre doit couvrir un domaine de 0-100%, sans saturation des pics	Une valeur de transmission plus basse que ~90-100% indique que de la lumière incidente arrive au détecteur	Ajuster la fenêtre de mesure Ajuster le focus
		Un signal atteignant 0% de transmission provoque la saturation des pics principaux	Essayer d'obtenir une plus petite épaisseur (Éventuellement utiliser une plus petite fenêtre de mesure)
Bruit de fond	Le spectre comporte une ligne de base très « bruitée »	Les conditions de mesure ne sont pas adaptées à l'échantillon	Nouvelle préparation de l'échantillon (épaisseur plus fine) Augmenter le nombre de scans Augmenter la taille de la fenêtre
Ligne de base	Ascendante sur l'ensemble du domaine	Problème liés à la diffusion Lorentz-Mie des particules	Améliorer homogénéité de l'échantillon Prévenir risques de contamination Particules trop grandes
	Voutée dans la région 1000-1500 cm^{-1} [+ valeurs de transmission proches de 0%]	Problème de saturation des pics principaux ou d'augmentation d'absorbance de l'ensemble du spectre (c.f. Transmission)	Ajuster fenêtre de mesure Ajuster focus Essayer d'obtenir une plus petite épaisseur d'échantillon
	Sinusoidale	Problème de franges d'interférence due à l'échantillon (très fin, épaisseur uniforme -> réflexion interne)	Effectuer des mesures à un autre endroit Nouvelle préparation d'échantillon si c'est réalisable
	Ascendante à partir de 600 cm^{-1}	Présence de TiO_2 dans l'échantillon	Utiliser un détecteur DTGS (ou MCT-B) pour pouvoir couvrir un domaine de mesure plus large
Replicas pas homogènes	Un certain nombre de pics ne sont pas reproductibles d'une mesure à l'autre et présentent des différences d'intensité	Une mesure spectrale ne permet pas de représenter l'hétérogénéité de la surface de l'échantillon	Augmenter le nombre de réplicas Augmenter le nombre de scans accumulés pour une mesure Augmenter la taille de la fenêtre

Tableau 3.13 : Effets indésirables rencontrés sur les spectres infrarouges, explications possibles et actions correctives à appliquer.

Chapitre 4

CORRIGER LA VARIABILITÉ PRÉSENTE DANS LES SPECTRES

Comme présenté au chapitre 3, il n'existe pas de meilleur moyen pour limiter la variabilité dans les spectres que de correctement mesurer les échantillons. Cependant, la nature des échantillons, leur quantité et/ou les contaminations extérieures font qu'il n'est pas toujours possible d'avoir à disposition une matrice optimale. Une fois la mesure effectuée, le prétraitement des données est donc une étape importante de tout traitement multivarié. Cette section présente les principales méthodes de prétraitements ainsi que les possibilités offertes en termes de sélection des variables. Ces deux techniques combinées permettent d'une part de simplifier la visualisation des données, mais également de mettre en évidence l'information chimique contenue dans les spectres en éliminant la variation non désirée.

4.1 LES PRÉTRAITEMENTS

La théorie présentée dans le chapitre 3 a permis de décrire un spectre comme étant une combinaison de : 1) une **information chimique** que l'on cherche à maximiser, 2) des **erreurs aléatoires** qui apparaissent sur l'entièreté du spectre, et 3) des **erreurs systématiques** qui affectent certaines parties du spectre de manière plus ou moins prononcée. Ces deux derniers types d'erreurs sont difficilement dissociables. Les

méthodes visent généralement à les corriger conjointement. Idéalement, les techniques de prétraitements devraient éliminer la variation non désirée, tout en laissant l'information pertinente intacte [78].

Selon Rinnan et al. [79], les prétraitements les plus adaptés aux données spectroscopiques, et notamment le proche infrarouge (NIR), peuvent être classés dans deux catégories: les *dérivées spectrales* et les techniques faisant appel à la *correction de la diffusion*.

4.1.1 Dérivées spectrales

La *première dérivée* d'un spectre correspond à la pente à chaque point du spectre original. Elle permet de cette manière de corriger une ligne de base additive [80]. En effet, deux spectres parallèles l'un à l'autre mais légèrement décalés vers le haut ou vers le bas auront la même dérivée première car la pente sera la même partout. La *seconde dérivée* (correspondant à la pente de la première dérivée) permet, elle, de corriger une ligne de base linéaire. Une ligne de base linéaire ascendante possède une pente constante pour la première dérivée, et cette constante sera éliminée par la seconde dérivée. Visuellement, la correction d'une ligne de base linéaire ascendante ressemble fortement à un effet multiplicatif. On attribue également aux dérivées une légère augmentation du bruit, au détriment du signal. Cet artefact est dû à la procédure de calcul, et une étape de lissage est généralement utilisée conjointement afin de réduire cet effet. La méthode proposée par Savitzky et Golay permet d'effectuer ces calculs de manière efficace [81].

4.1.2 Correction de la diffusion

Les techniques de correction de la diffusion visent toutes à éliminer les effets systématiques rencontrés dans les spectres qui ont été attribués à la diffusion des particules. Parmi ces dernières on distingue les MSC, EMSC, et SNV [73].

La *Multiplicative Scatter Correction* (MSC) est une méthode permettant de corriger les effets multiplicatifs et additifs dans les spectres. Ainsi, la plupart de la variation présente dans les spectres est éliminée en une seule étape. L'estimation des coefficients de

correction (a et b) se fait individuellement pour chaque spectre mesuré, à partir d'un spectre de référence (ou du spectre moyen du jeu de données):

$$z_{mes} = b \cdot z_{réf} + a + E \quad (29)$$

Avec a le coefficient définissant l'ordonnée à l'origine, b la pente et E l'erreur non-modélisée. On obtient ensuite le spectre corrigé par :

$$z_{corr} = (z_{mes} - a) / b = z_{réf} + E / b \quad (30)$$

La MSC s'est montrée efficace dans de nombreux domaines où la diffusion de la lumière est la source principale de bruit comme en spectroscopie. Cependant, lorsque ce n'est pas le cas, la MSC présente un risque d'être dépendante de la composition chimique et d'éliminer une partie de cette information.

Récemment développée, une extension de la MSC a démontré de très bons résultats sur les données spectroscopiques. L'*Extended Multiplicative Scatter Correction* (EMSC) introduit des termes supplémentaires à la méthode MSC afin de séparer les effets de diffraction des particules (effets physiques) des effets chimiques (absorbance) [82, 83]. Ainsi l'équation est de la forme:

$$z_{mes} = a + b \cdot z_{réf} + d \cdot \lambda + e \cdot \lambda^2 + E \quad (31)$$

Avec d et e des facteurs corrigeant les effets linéaires et quadratiques, à savoir des artefacts spectraux dépendants des longueurs d'ondes. Une utilisation efficace de l'EMSC nécessite une estimation statistique correcte des paramètres a , b , d et e . Le meilleur moyen consiste à fournir un spectre de référence que l'on sait exempt de tout effet non-désiré ou correspondant au composé pur à analyser. Une autre solution moins élégante consiste toutefois à utiliser le spectre moyen représenté par λ [84].

La méthode du *Standard Normal Variate* (SNV), permet de centrer chaque spectre par rapport à la moyenne d'un spectre de référence ($\mu_{réf}$), puis de les normaliser à l'aide de leur propre déviation standard (σ_{mes}) :

$$z_{corr} = (z_{mes} - \mu_{réf}) / \sigma_{mes} \quad (32)$$

Mis à part une différence d'échelle, l'effet du SNV est très similaire au MSC, et ces deux méthodes sont étroitement liées [85]. La principale différence étant que le SNV

standardise chaque spectre en utilisant uniquement les données du spectre en question, et non pas un spectre moyen comme dans le MSC ou l'EMSC.

La littérature mentionne également l'utilisation conjointe de SNV et de *Detrending*, une méthode de correction de la ligne de base [86]. Le *detrending* permet de soustraire une tendance linéaire présente dans les spectres et fonctionne très bien lorsqu'une forte ligne de base est présente. La méthode, qui fonctionne individuellement sur chaque spectre, consiste à ajuster un polynôme sur l'entièreté des points, puis de le soustraire [86]. Contrairement aux méthodes de correction de la ligne de base classiques, le polynôme est ici ajusté par rapport à tous les points du spectre et pas uniquement ceux de la ligne de base. La totalité du spectre étant prise en compte, l'un des risques liés à son utilisation est l'élimination d'une part de variabilité désirée. Son usage devrait donc être limité aux cas où une forte ligne de base est présente.

Finalement, comme exprimé par Rinnan et al. [79]: « *bien qu'il soit très difficile de choisir le meilleur prétraitement à utiliser, le principal risque est surtout d'utiliser le mauvais prétraitement* ». Cette situation est à éviter autant que possible car, en effet, un mauvais prétraitement peut très facilement dénaturer les données et introduire une variabilité biaisée qui ne sera pas fidèle aux résultats attendus.

4.1.3 Choix du meilleur prétraitement

Echantillonnage

Premièrement un set d'échantillons restreint est utilisé pour tester les performances de nombreux prétraitements ainsi que des combinaisons de ces derniers. Les échantillons utilisés sont trois peintures comportant la même résine principale mais des couleurs différentes, qui se distinguent par de légères différences spectrales associées aux pigments (Figure 4.1). Chacune des peintures est représentée par 10 spectres mesurés dans des conditions optimales selon les recommandations du chapitre 3.

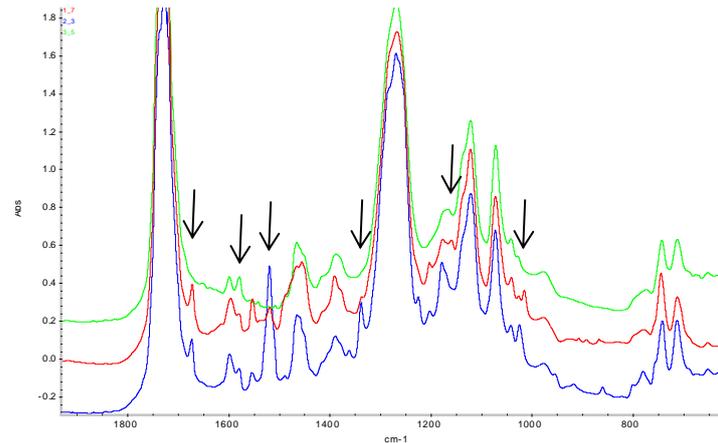


Figure 4.1 : Illustration des différences spectrales pour le set de 3 échantillons utilisés. La zone présentée est un agrandissement de l'intervalle 600-1800 cm^{-1} .

Une seconde partie utilise davantage d'échantillons provenant de sources différentes afin de valider le choix des meilleures techniques de corrections.

Résultats

19 combinaisons des prétraitements de base cités dans la section 4.1.2 ont été testées. Pour chacune des combinaisons la qualité est évaluée selon plusieurs métriques, respectivement par Régression de type PLS (partial least squares), Corrélation de type Pearson, Distance Euclidienne, RSD et PCA. Un prétraitement optimal permet de minimiser l'intra-variabilité de chacune des peintures tout en maximisant l'inter-variabilité, soit la différence entre ces dernières (Figure 4.2).

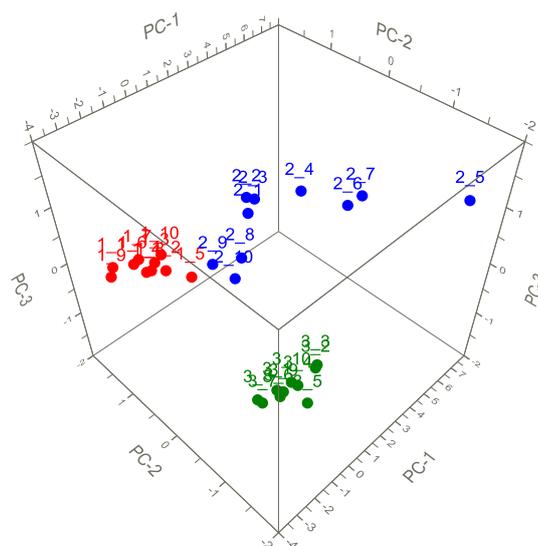


Figure 4.2 : PCA des données brutes. 3 types de peintures sont présentés avec 10 mesures effectuées dans des conditions identiques. Le but des prétraitements est de minimiser la dispersion au sein des groupes tout en maximisant la séparation entre les trois couleurs.

Le Tableau 4.1 et la Figure 4.3 présentent les résultats pour les différentes métriques respectives aux prétraitements utilisés. La Figure 4.4 présente quant à elle visuellement les résultats pour les PCA sur chaque jeu de données prétraitées. Les paramètres ont été fixés à un polynôme d'ordre 2 pour le *detrending* et un polynôme d'ordre 2 avec 3 points de lissage pour les *dérivées*. Pour les mesures de similarité telles que la corrélation ou la distance euclidienne, les valeurs indiquées dans le tableau représentent des valeurs moyennes de l'intra- et de l'inter-variabilité. Les valeurs de distance euclidienne ont été standardisées pour éviter tout effet lié aux unités des données (notamment à cause des techniques procédant à une normalisation).

Les valeurs pour la régression PLS sont obtenues par 20 cycles de validation croisée (*cross-validation*) et représentent respectivement les erreurs de modélisation (RMSEC¹⁸) et de prédiction (RMSEV¹⁹). La valeur affichée correspond à la moyenne de 3 régressions (1vs2-3/2vs1-3/3vs1-2). Globalement, plus ces erreurs sont petites meilleurs sont les prétraitements considérés. Un des avantages des RMSEV, par rapport aux RMSEC, est leur indépendance face aux étapes de prétraitements, de pondérations ou du nombre de composantes utilisées. Elles permettent ainsi de comparer plusieurs modèles entre eux sur une base objective.

¹⁸ RMSEC = Root Mean Square Error of Calibration.

¹⁹ RMSEV = Root Mean Square Error of Validation.

Prétraitement	PLS-R		Corrélation		Distance Euclidienne		RSD	
	RMSEC	RMSEV	Intra	Inter	Intra	Inter	Intra	Inter
Brutes	0.0683	0.0861	0.0016	0.0137	35.62	60.67	107.63	304.20
SNV	0.0566	0.0566	0.0016	0.0137	38.69	65.01	34.07	122.79
MSC	0.0502	0.0570	0.0016	0.0137	38.82	64.95	49.32	57.80
EMSC	0.0489	0.0543	0.0012	0.0126	34.38	66.55	170.58	75.65
Der1	0.0690	0.0838	0.0069	0.0674	43.10	63.56	385.33	338.72
Der2	0.1103	0.1199	0.0403	0.1963	41.22	64.95	226.44	444.13
SNV+Det	0.0476	0.0548	0.0013	0.0141	33.63	66.73	29.97	100.56
SNV+Der1	0.0349	0.0389	0.0069	0.0674	41.73	64.56	396.61	269.24
Der1+SNV	0.0392	0.0445	0.0069	0.0674	42.01	64.57	154.85	150.76
SNV+Der2	0.0476	0.0567	0.0403	0.1963	41.74	64.77	285.82	326.30
Der2+SNV	0.0504	0.0603	0.0403	0.1963	42.49	64.87	358.05	477.91
MSC+Der1	0.0354	0.0406	0.0069	0.0674	41.72	64.57	532.27	239.51
Der1+MSC	0.0407	0.0468	0.0069	0.0674	42.06	64.54	285.90	486.71
MSC+Der2	0.0481	0.0567	0.0403	0.1963	41.74	64.77	265.45	337.19
Der2+MSC	0.0548	0.0634	0.0403	0.1963	42.60	64.85	308.76	498.41
EMSC+Der1	0.0364	0.0406	0.0069	0.0674	41.89	64.53	285.92	283.87
Der1+EMSC	0.0407	0.0455	0.0069	0.0674	42.28	64.48	229.67	257.21
EMSC+Der2	0.0489	0.0394	0.0403	0.1963	41.75	64.83	285.55	289.56
Der2+EMSC	0.0548	0.0641	0.0403	0.1963	42.60	64.85	527.82	310.29

Tableau 4.1 : Résultats de la comparaison de 19 prétraitements, selon les différentes métriques utilisées (PLS-R, Corrélation Pearson, Distance Euclidienne Standardisée, RSD). Les deux meilleures techniques selon les métriques sont indiquées en gras.

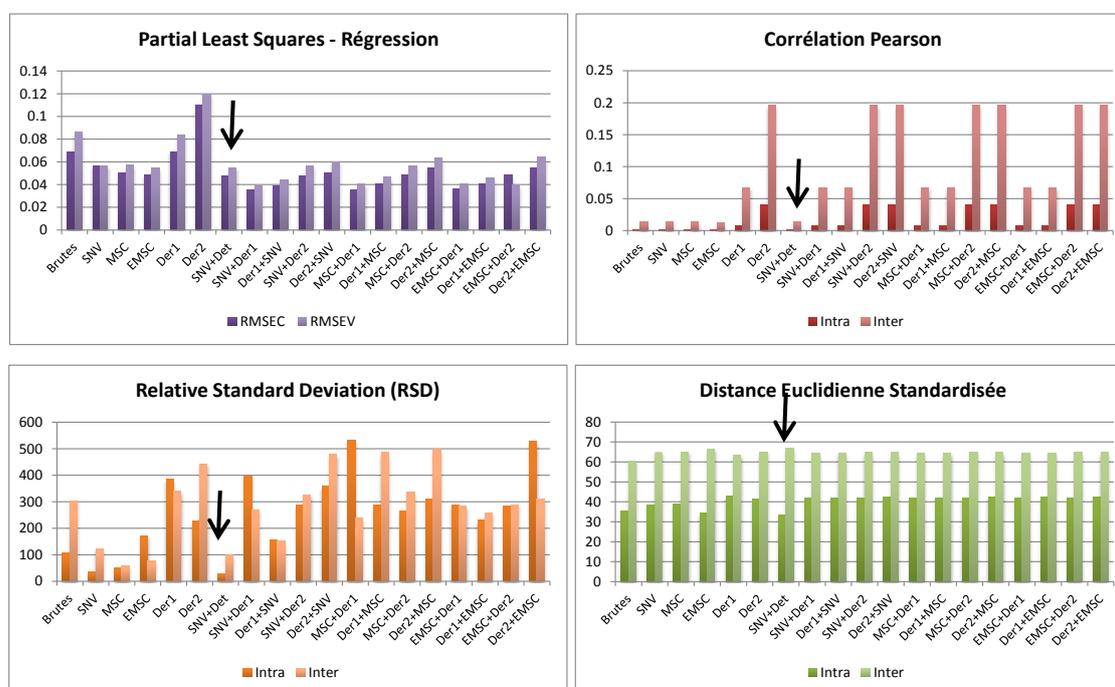


Figure 4.3 : Comparaison des résultats pour les 19 combinaisons de prétraitements étudiées.

Les différentes métriques utilisées nous renseignent toutes sur certains aspects de la correction et sont complémentaires sur plusieurs points. La corrélation par exemple prend en compte la forme globale du spectre sur son entièreté, faisant abstraction de ses unités. Des valeurs de corrélation très basses indiquent des spectres très similaires. La distance euclidienne quant à elle est davantage sensible à des erreurs systématiques additives. La distance étant directement dépendante des unités des données il est nécessaire de les standardiser, raison pour laquelle tous les résultats semblent assez proches sur la Figure 4.3. Les RSD sont très variables et relativement peu informatifs dans l'ensemble. Il arrive également d'observer des valeurs RSD d'intra supérieures aux valeurs d'inter pour certains types de prétraitements. Finalement, relativement peu de différences sont visibles sur les PCA (Figure 4.4). Il apparaît surtout que les répliques des données brutes ainsi que des prétraitements comportant une 2^{ème} dérivée sont moins homogènes que les autres et forment des groupes plus dispersés. Dès le moment où un prétraitement est utilisé, les % de variance expliqués sont similaires et surtout, permettent de réduire la variance initiale présente sur la PC1 des données brutes.

De manière générale SNV, MSC, EMSC et SNV+Det fournissent les meilleurs résultats. La correction de la diffusion dans les spectres semble donc être l'élément principal à prendre en compte, et les techniques visant à la fois la correction des effets additifs et multiplicatifs sont très efficaces.

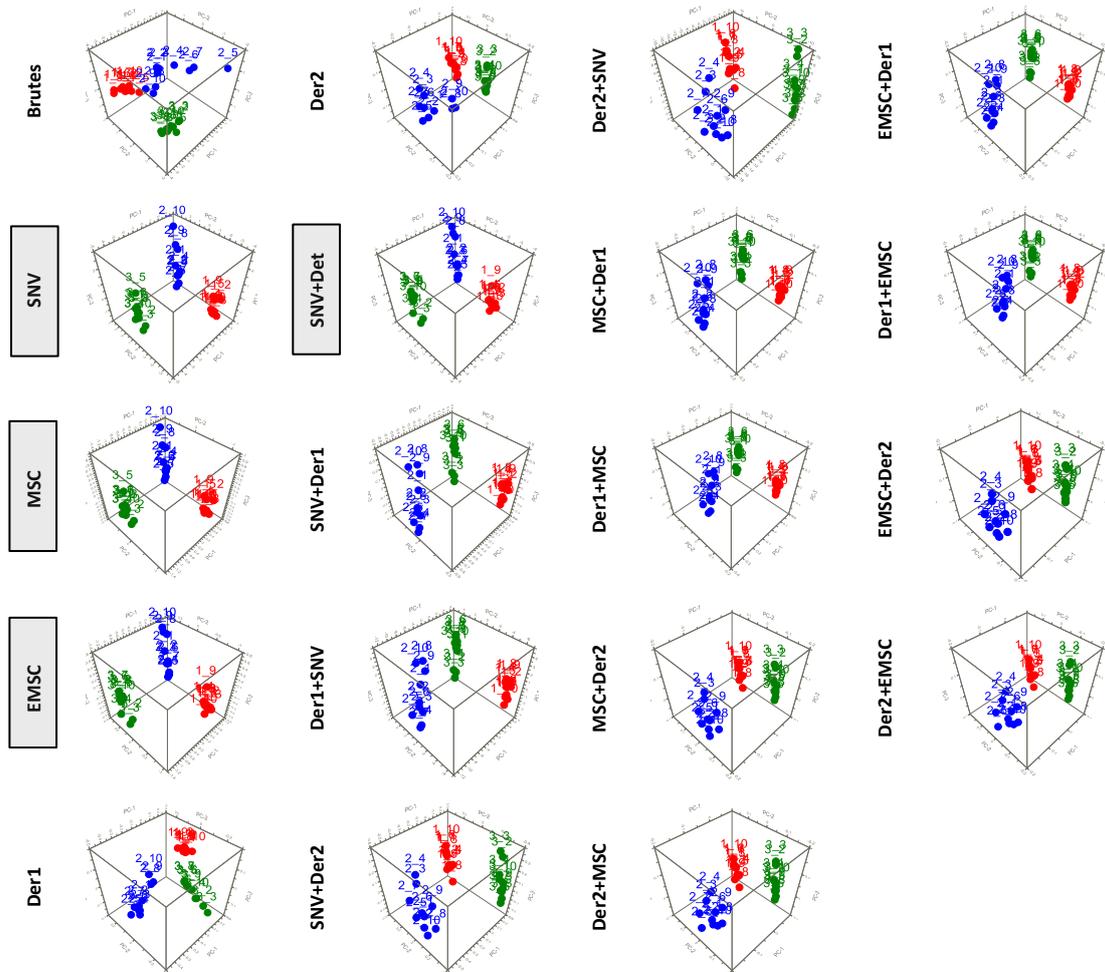


Figure 4.4 : Résultat de la comparaison des 19 prétraitements selon leurs PCA respectives.

La première observation concernant les graphiques de la Figure 4.3 est une augmentation drastique des valeurs lorsque la dérivation est utilisée. La seconde dérivée est censée améliorer la sensibilité des mesures, mais fournit en général des résultats moins bons que les données brutes, dû à une augmentation du bruit et de la complexité des spectres. On observe une tendance linéaire pour la régression-PLS et la corrélation (brute < 1^{ère} dérivée < 2^{ème} dérivée), qui n'est pas du tout présente avec la distance euclidienne standardisée (brute \approx 1^{ère} dérivée = 2^{ème} dérivée) ni avec les RSD (tendance aléatoire). La corrélation est particulièrement sensible aux méthodes de dérivation, et augmente très significativement dès qu'une dérivée seconde est utilisée. Cependant la différence entre les valeurs d'intra et d'inter (maximisation de la séparation) n'est pas améliorée par les dérivées. Pour cette raison, à valeur égale, on privilégiera donc des valeurs de corrélation plus basses, synonymes de spectres plus proches.

L'utilisation de méthodes de correction de la diffusion en combinaison avec les dérivées n'apporte pas de réel avantage, car l'utilisation seule de SNV, MSC ou EMSC est très souvent supérieure [79]. Seule la régression-PLS présente de meilleurs résultats par les combinaisons de prétraitements. L'ajout de detrending au SNV permet quant à lui une correction de la ligne de base plus efficace et fournissant des résultats supérieurs au SNV seul. Dans le cas du SNV + detrending, l'utilisation de detrending en premier n'est pas recommandée dans la littérature [86], et cette façon de procéder permet une meilleure correction de la ligne de base due aux deux étapes successives [79]. Dans le cas de la distance euclidienne standardisée, les valeurs sont quasiment identiques pour toutes les combinaisons de 1^{ère} et 2^{ème} dérivées avec les méthodes de correction de la diffusion. Cela suggère ainsi un résultat fortement conditionné par la dérivation et indépendant des autres méthodes de correction.

L'un des gros avantages du SNV concerne sa capacité à traiter des variables ponctuelles, alors que ce n'est pas le cas pour les dérivées qui ne sont applicables qu'aux spectres complets, car basées sur des moyennes mobiles. Cet avantage est très important dans une perspective de sélection des variables (section 4.2). Dans le même ordre d'idée, les MSC et EMSC sont basées sur l'utilisation d'un spectre moyen du jeu de donnée et donc inefficaces sur des spectres individuels. Dans une vision pratique du traitement de données il est préférable de pouvoir traiter séparément les spectres afin de pouvoir gérer les situations où des bases de données ne sont pas forcément présentes.

Comme le soulignent les différentes remarques ci-dessus, l'utilisation de SNV + detrending permet une correction optimale des effets de diffusion rencontrés dans les spectres bruts et présente de nombreux avantages pratiques concernant son implémentation. C'est la technique choisie pour la suite de ce travail.

Etude de détail de la fonction SNV + Detrending

Comme mentionné dans la partie théorique (section 4.1.2), la fonction SNV est particulièrement intéressante car elle ne requiert aucun contrôle, ne comporte aucun paramètre à estimer, et corrige les spectres individuellement. Ce n'est en revanche pas le cas de la fonction detrending, dont l'ordre du polynôme doit être défini. En augmentant l'ordre du polynôme, davantage d'effets seront pris en compte (0 : décalage, 1 : décalage

et pente, 2 : décalage, pente et courbure) [86]. Son utilisation doit donc être adaptée au jeu de données afin d'éviter de corriger des spectres qui ne le nécessitent pas. La Figure 4.5 illustre des répliques d'une même peinture, traités avec SNV puis avec des polynômes d'ordres 1 à 4.

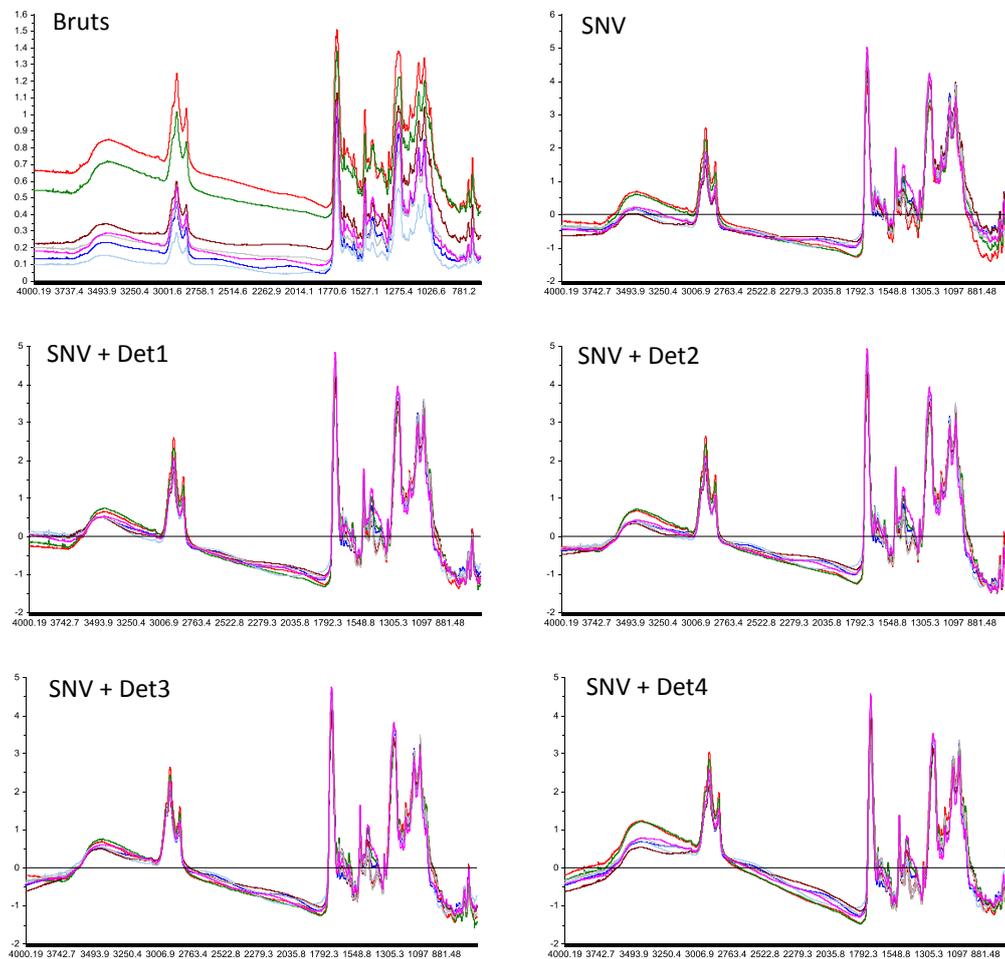


Figure 4.5 : Correction de la ligne de base dans des échantillons à l'aide de detrending. Comparaison des polynômes d'ordre 1 à 4 avec des données brutes de mauvaise qualité puis traitées par SNV.

Dans l'exemple de la Figure 4.5, les spectres bruts illustrés comportent de relativement grandes différences d'absorption à l'intérieur de leur domaine. La correction par SNV permet de normaliser ces absorptions, mais conserve tout de même l'allure générale des spectres et notamment les augmentations ou diminutions dans les extrémités du domaine. La correction de la ligne de base à l'aide d'un polynôme d'ordre 1 ou 2 est la plus efficace dans ce cas de figure. En effet, à partir de l'ordre 3, la correction peut potentiellement provoquer une courbure des spectres qui réintroduit les différences que l'on souhaitait initialement corriger.

Le detrending n'est pas obligatoire, et doit donc être utilisé dans les cas où cette correction est estimée nécessaire, soit parce qu'une forte pente est présente, ou alors parce qu'une courbature de la ligne de base induit des différences d'intensité relative entre certains pics. Ces situations, discutées dans le chapitre 3, sont principalement dues à des difficultés instrumentales et représentent des exceptions. Une bonne observation visuelle des spectres devrait permettre de les identifier et d'agir en conséquence.

Afin d'étudier plus en détail l'amélioration obtenue par une correction adaptée des spectres, un boxplot des valeurs de corrélation mesurées pour l'intravariabilité de chacune des peintures ainsi que pour l'intervariabilité entre ces dernières est présenté Figure 4.6. Ainsi, pour une correction à l'aide de SNV, la réduction de la dispersion pour les valeurs intra est efficace et la différence avec les valeurs d'inter amplifiée.

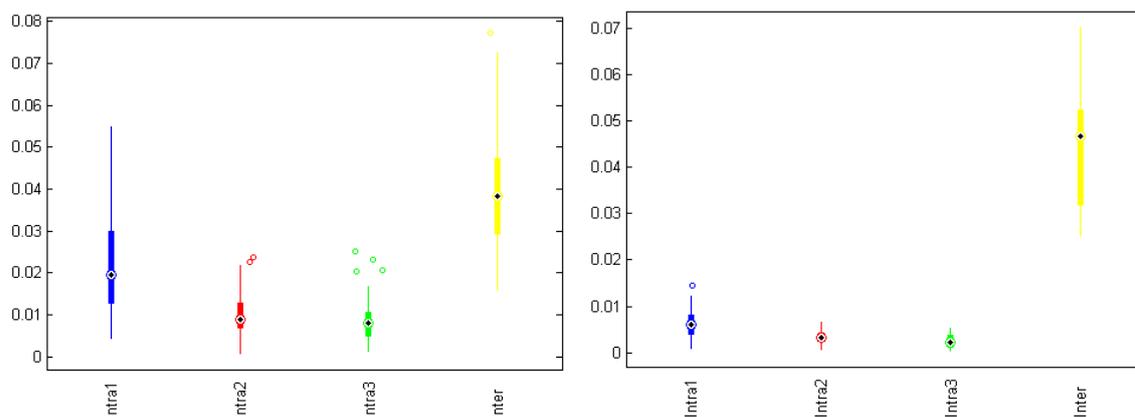


Figure 4.6 : Boxplot des valeurs de corrélation mesurées pour l'intra-variabilité de chaque peinture ainsi que pour l'inter-variabilité entre ces dernières. A gauche : données brutes, à droite : données après correction SNV seule (avant detrending).

Comme expliqué auparavant, l'avantage du SNV réside également dans la possibilité qu'il offre de traiter des spectres individuels. En pratique, cela consiste à dire que peu importe les sous-groupes que l'on créera parmi nos données, elles seront toujours corrigées de la même manière, ce qui n'est pas le cas pour d'autres techniques telles que EMSC. Pour illustrer ce fait, la Figure 4.7 compare a) les données brutes, puis b) des corrections par SNV (gauche) et EMSC (droite) sur la totalité des 10 répliquas simultanément, et c) les 10 répliquas séparés en deux groupes et traités indépendamment.

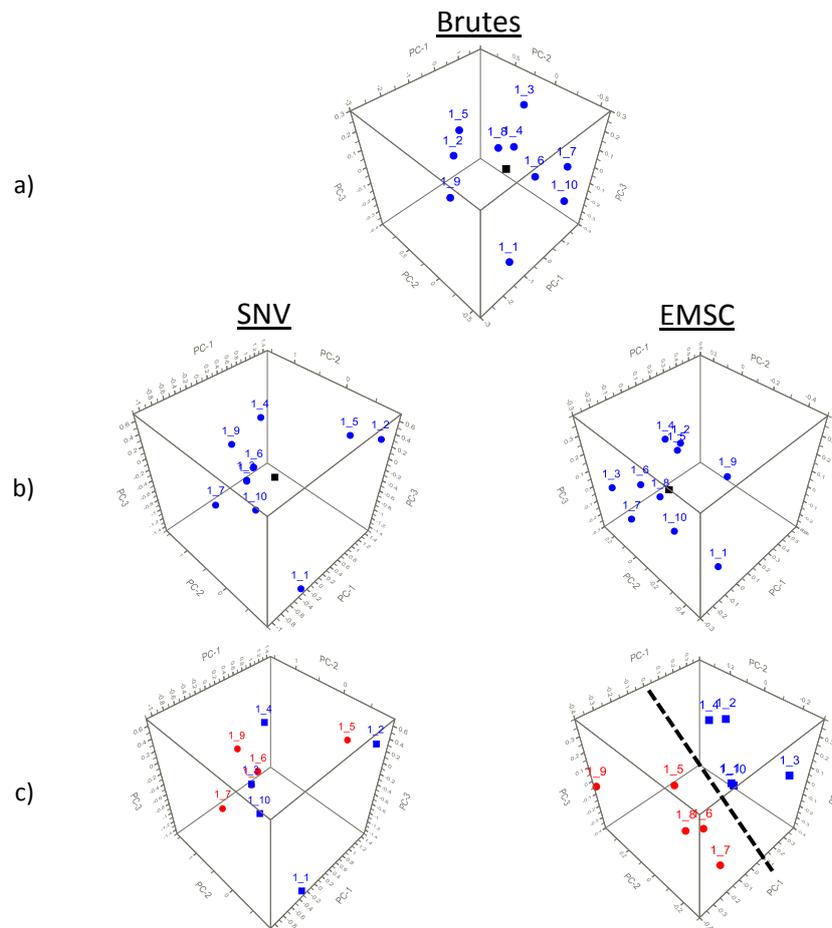


Figure 4.7 : Illustration de « l'effet de groupes » sur des données prétraitées par SNV (gauche) et EMSC (droite).

On remarque que l'EMSC aura une tendance à biaiser notre jeu de données en maximisant les différences entre ces groupes (« effet de groupe »). Il réussit en effet à séparer le jeu de données en deux parties distinctes à l'aide de la première composante principale. Le problème est que ces différences ne sont pas réelles puisque les 10 répliques sont censés représenter la même peinture. Le SNV évite donc ce type de biais en corrigeant les spectres isolément des autres répliques et n'introduit pas de nouvelle (incorrecte) variation dans les données.

Finalement, il est important de noter que le SNV normalise toutes les valeurs. On perd ainsi l'information d'absorbance globale sur le spectre, qui est corrélée à l'épaisseur de notre échantillon. Dans la majorité des cas, cette situation n'est pas dérangeante, car elle permet de tenir compte des différences de répétabilité apparues dans la préparation des échantillons. Si, par contre, il devient intéressant d'étudier ces différences d'absorbance

liées à l'épaisseur d'un échantillon, alors il faut éviter d'utiliser le SNV et préférer des méthodes de correction sans normalisation²⁰.

Application à un échantillonnage plus grand

Afin de valider les conclusions ci-dessus, une série de 9 échantillons ont été sélectionnés parmi ceux collectés pour l'étude de la *stabilité des peintures* (voir chap. 6) (Tableau 4.2). Pour chacun des 9 échantillons, 3 lamelles ont été préparées et mesurées 5 fois. Un total de 15 mesures par échantillon est donc disponible.

Magasin	Couleur	Code	Composition
Jumbo	Rouge	JR	ALK OPH
Jumbo	Vert	JV	ALK OPH
Jumbo	Bleu	JB	ALK OPH
Obi	Rouge	OR	ALK OPH
Obi	Vert	OV	ALK OPH
Obi	Bleu	OB	ALK OPH
Migros	Rouge	MR	ACR
Migros	Vert	MV	ACR
Migros	Bleu	MB	ACR

Tableau 4.2 : Echantillons provenant de l'étude sur la stabilité des peintures (chapitre 6), avec indications de leur provenance, couleur et composition chimique.

Les résultats croisés des trois premières composantes d'une PCA effectuée sur les données brutes sont présentés dans la Figure 4.8. Comme attendu, la dispersion des données est très large, sans réelle formation de groupements. Les 3 premières composantes (responsables de 88% de la variance), ne permettent pas de séparer les échantillons entre marques (Jumbo, Migros, Obi) ni entre couleurs (vert, bleu, rouge) et modélisent principalement de la variance *non-désirée*.

²⁰ Il est très compliqué de trouver une méthode de correction qui ne normalise pas les spectres, car autant SNV, MSC et EMSC que les dérivées ont toutes une étape de (pseudo-)normalisation.

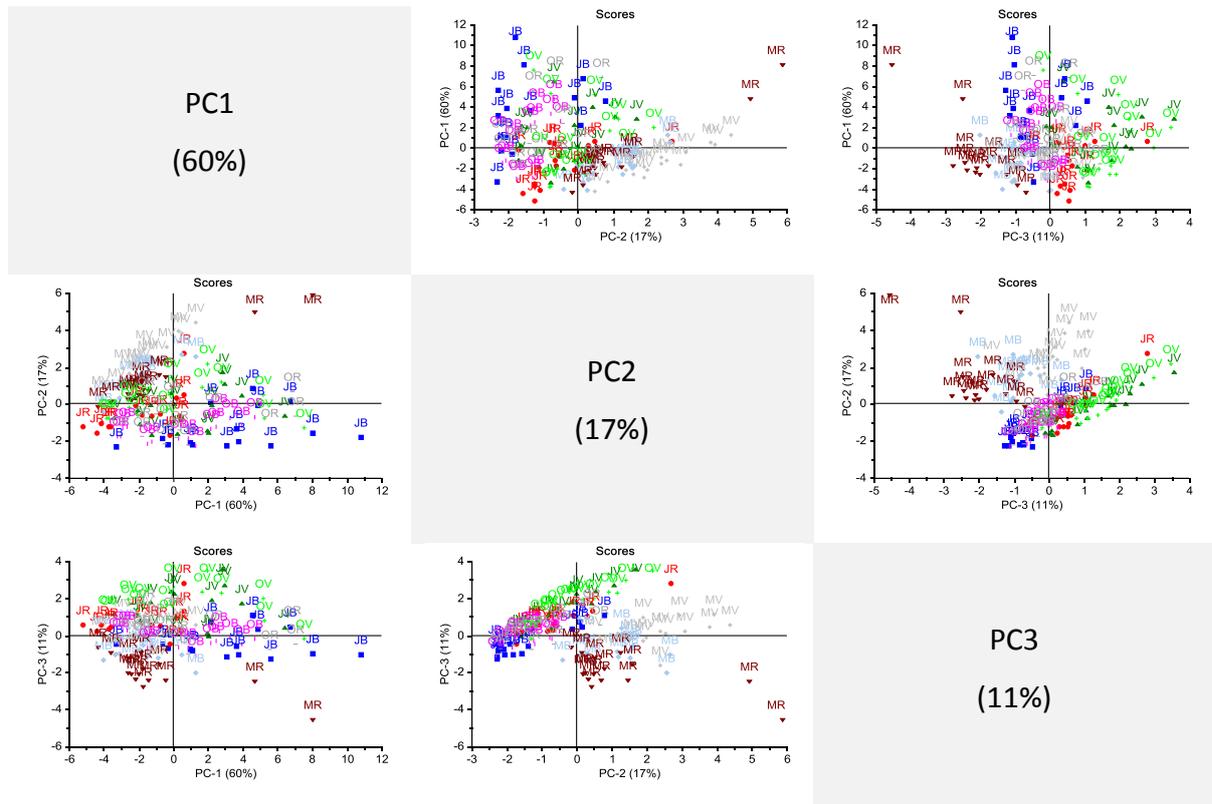
Brutes

Figure 4.8 : Tableau croisé des trois premières composantes de l'analyse en composantes principales effectuées sur les données brutes, non prétraitées.

Les données ont ensuite été corrigées par SNV. Sur les 9 échantillons, tous présentant une ligne de base plate et l'emploi de detrending n'a pas été jugé nécessaire. Les résultats de la PCA sur les données SNV sont présentés dans la Figure 4.9. La première constatation est la formation d'un groupe avec toutes les peintures Migros, de composition Acrylique (ACR), qui sont distinctement séparées des autres par la première composante. OV et JV, qui ont tous deux une composition de type ALK OPH forment un groupe à part et sont différenciés des autres échantillons par la seconde composante²¹. Concernant les derniers échantillons, JR forme un groupe légèrement à part des autres, qui sont tous des ALK OPH.

²¹ L'explication de cette différenciation sera développée au chapitre 6 et concerne les signaux partiellement visibles d'un pigment organique présent dans ces deux peintures.

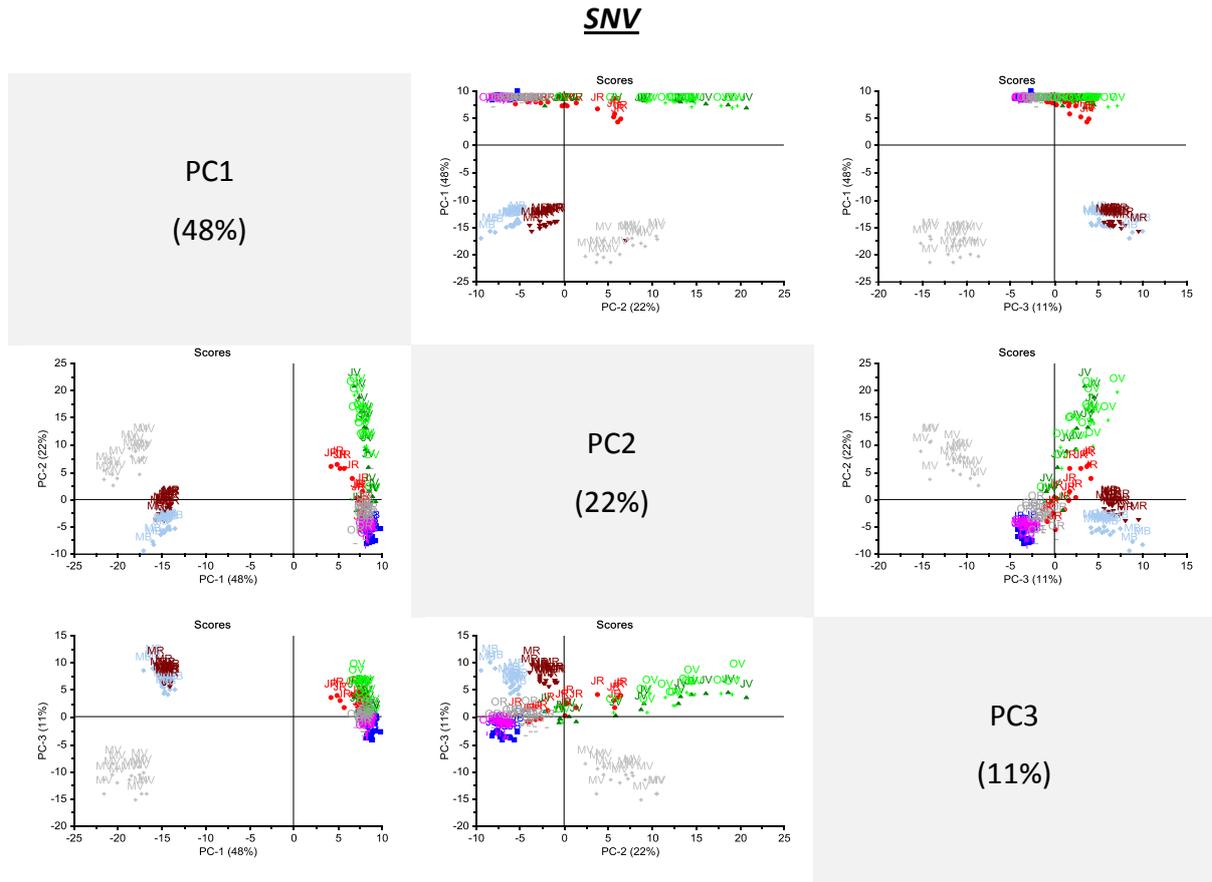


Figure 4.9 : Tableau croisé des trois premières composantes de l'analyse en composantes principales effectuées sur les données prétraitées par SNV.

Alors qu'auparavant les 3 premières composantes, pourtant responsables de près de 88% de la variance, n'expliquaient que très peu de la variabilité chimique des échantillons, nous avons maintenant 3 composantes qui comptent pour 81% de la variance, et qui permettent de représenter les différences de composition chimique des échantillons. L'objectif de trouver un prétraitement adapté afin de réduire/éliminer la variabilité non désirée tout en augmentant la variabilité chimique (désirée) est donc atteint.

4.2 LA SÉLECTION DE VARIABLES

Dans la section précédente ont été exposées les principales méthodes de prétraitements des données. Pour ce faire, la totalité (soit environ 2000 variables) des longueurs d'ondes du domaine spectral en question a été utilisée et leur signal a été corrigé. Il se peut cependant qu'une partie de ces variables ne soit pas nécessaire (information redondante)

ou au contraire qu'elles pénalisent le modèle (variables bruitées). Il est alors intéressant de les éliminer afin d'améliorer les performances des modèles.

Ces dernières années, les méthodes de sélection des variables ont gagné en importance et sont devenues des conditions quasi essentielles à certaines applications spectrales hautes dimensions. De nombreux reviews et chapitres de livres sont consacrés aux différentes techniques de sélection des variables [87-90]. L'importance de la sélection des variables s'explique par trois principes : chimiques, physiques et statistiques.

Chimique

Les échantillons mesurés par spectroscopie infrarouge présentent différents pics, associés aux absorptions plus ou moins importantes de leurs groupes fonctionnels. Alors que certaines absorptions sont très caractéristiques de certains composés (C-N, N-H, C=O, ...), d'autres telles que les vibrations C-H, C-H₂, C-H₃, ou encore les signaux dus à l'eau (O-H) ou au dioxyde de carbone (C-O) ne comportent que peu (ou pas) d'information pertinente sur le composé à analyser.

Physique

Comme présenté dans la section 3.1.1, la diffusion de la lumière dépend fortement de la nature physique de l'échantillon mesuré et cette diffusion provoque une non-linéarité de la réponse sur le domaine étudié. Cette variation systématique peut être corrigée ou minimisée à l'aide de prétraitements visant la correction de la diffusion (MSC, EMSC, SNV), mais pas totalement éliminée en ce qui concerne les légers décalages de pics. Cependant, afin d'améliorer encore le modèle, la sélection d'un nombre restreint de variables permet de diminuer la « sensibilité » de l'échantillon à ces déviations de modèle purement linéaires.

Statistique

Pour une utilisation multivariée optimale, il faut éliminer les variables qui pénalisent le modèle en étant non-informatives, bruyantes, redondantes ou corrélées à d'autres variables. Le problème de colinéarité des variables est important en spectroscopie, où des variables voisines modélisent essentiellement la même information. Il n'est ainsi pas nécessaire de toutes les garder dans le modèle final. De plus, l'identification des variables

importantes peut être très utile pour comprendre et interpréter les résultats d'une différenciation entre échantillons.

En outre, lorsque le nombre de variables excède sensiblement le nombre d'échantillons à disposition, certains calculs matriciels (qui forment la base de la plupart des algorithmes) ne sont plus possibles. L'utilisation d'un nombre réduit de variables peut également considérablement limiter le temps de calcul, notamment lorsque des méthodes de validation sont utilisées (voir ci-dessous).

4.2.1 Critère décisionnel

Les performances des méthodes de sélection de variables sont largement dépendantes du jeu de données à disposition et de l'information qu'elles contiennent. De plus, la plupart des méthodes fonctionnent sur des principes itératifs et comparent l'un après l'autre différents sous-modèles constitués de différents sets de variables, afin de garder le meilleur. La sélection du modèle supérieur doit donc être très soigneusement évaluée. Les paramètres permettant de les comparer ne représentent pas toujours une mesure de la performance pure et peuvent donc être biaisés. La plus populaire de ces méthodes est la *Residual Sum of Squares* (RSS ou R^2) [51]. C'est une méthode de choix pour comparer deux modèles présentant un nombre égal de variables (n). Par contre, lorsqu'un modèle avec $n+1$ variables sera comparé il aura inévitablement tendance à avoir un RSS plus petit. Cette méthode fournit donc des résultats aboutissant à un grand nombre de variables lorsqu'utilisée de manière progressive. Pour contrer ce problème deux solutions sont possibles : a) pénaliser l'ajout de nouvelles variables à l'aide de critères statistiques (Critère de Mallows [91], ou Akaike Information Criterion [92]), ou b) utiliser une méthode de validation (cross-validation ou bootstrap) pour tester successivement des sous-ensembles de manière itérative [93]. C'est cette solution qui est actuellement préférée grâce à sa facilité d'implémentation.

Les méthodes de sélection de variables peuvent être ordonnées en trois catégories : les méthodes *manuelles*, les méthodes *séquentielles* et les méthodes *stochastiques*.

4.2.2 Méthodes manuelles

La suppression manuelle des variables présentant une information négligeable est la plus simple des façons d'opérer. Les spectres mesurés dans le moyen infrarouge contiennent très souvent des zones présentant peu d'intérêt et une première sélection permet de considérablement réduire le nombre de variables qui n'ont pas d'information pertinente (Figure 4.10).

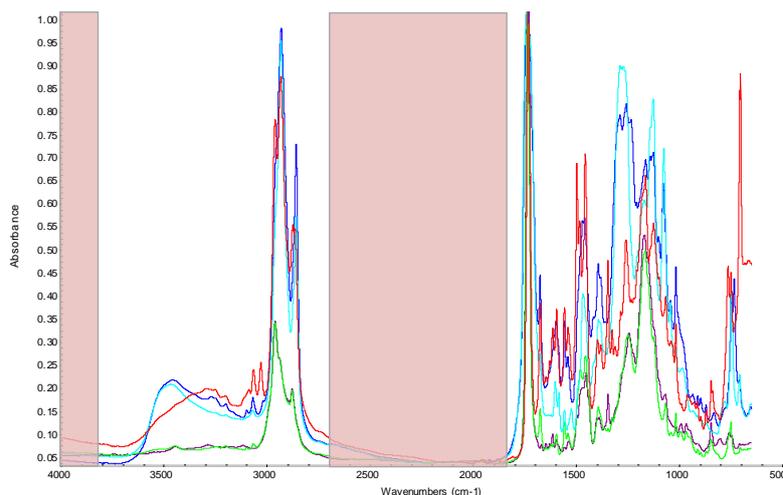


Figure 4.10 : Suppression manuelle des zones sans information chimique, à savoir de 1850 à 2700 cm^{-1} et de 3800 à 4000 cm^{-1} .

La sélection manuelle peut se faire de deux manières : 1) éliminer les variables *non informatives* (ligne de base proche de zéro et pas d'information chimique), ou 2) garder les variables correspondant à des pics qui ont une réelle *signification chimique* (choix basé sur la littérature ou l'expérience).

La déletion manuelle des variables comporte deux désavantages [90] : i) lorsqu'elle est effectuée sans l'aide d'un ordinateur, il est difficile de sélectionner exactement les mêmes régions et ii) les sections enlevées ne représentent pas forcément un choix optimal du point de vue des modèles statistiques (des zones ne contenant pas de pics peuvent tout de même avoir des informations pertinentes et aider à modéliser le niveau de bruit de fond présent dans les spectres).

Un certain nombre d'autres méthodes ne prennent pas en compte l'information multivariée des données mais considèrent les variables individuellement, les unes après les autres. Un critère statistique (comme la *corrélation*, la *variance* ou la *déviatio*

standard) permet de définir si les variables sont intéressantes à garder ou si, au contraire, elles possèdent une valeur trop insignifiante. Un exemple de critère de ce type est le *Martens' Uncertainty Test (MUT)* [94]. Plusieurs modèles PLS sont calculés (cross-validation) et comparés au modèle initial. La somme au carré des différences est utilisée pour estimer une expression de variance et, en utilisant un t-test (Student), de définir si la variable est significative ou non.

4.2.3 Méthodes séquentielles

Opposées aux méthodes manuelles (univariées), d'autres méthodes multivariées dites *séquentielles* permettent de considérer les variables les unes après les autres et de les inclure ou non au modèle, tout en évaluant les relations entre ces dernières. On distingue les méthodes *forward* (débutent avec un modèle vide et l'incrémentent) et les *backward* (débutent avec la totalité des variables puis les éliminent) [88, 90].

La méthode *PLS par intervalles (iPLS)* permet de séparer les variables initiales en un certain nombre de groupes de n variables (dépendant de la taille de la fenêtre) et de créer un modèle PLS par intervalle. Un second cycle permet d'ajouter un intervalle à celui possédant les meilleures performances (RMSEV) et ainsi de suite jusqu'à optimisation de la valeur. Les *iPLS* fonctionnent aussi bien en *forward* qu'en *backward*. Le principal désavantage de ces méthodes est que le premier intervalle choisi sera toujours conservé (ou éliminé) dans les cycles additionnels et qu'il ne représente donc qu'un meilleur résultat local et non global.

Dans le même ordre d'idée, la méthode de *moving window PLS (mwPLS)* calcule un modèle PLS pour chacune des variables, selon une fenêtre de mesure donnée (p.ex. 10, 20 ou 30 variables) qui se déplace séquentiellement (Figure 4.11).

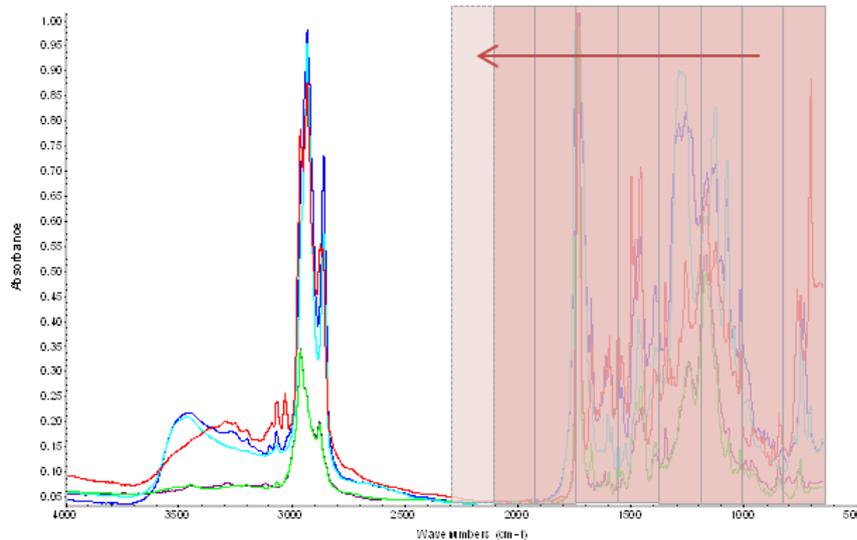


Figure 4.11 : Illustration schématisée de la sélection de variables par *moving window*, qui est basée sur la sélection d'intervalles de variables.

4.2.4 Méthodes stochastiques

Plutôt que de suivre un schéma exhaustif considérant la totalité des variables successivement (et individuellement), il est possible d'introduire dans la sélection une part aléatoire. On parle de méthodes *stochastiques*. En partant d'un groupe formé aléatoirement, il est possible de l'améliorer par étapes successives en changeant certaines variables, dans le but d'optimiser un critère précis (par exemple *best fit* ou *RMSEV*).

Les *algorithmes génétiques* sont un bon exemple de techniques stochastiques et trouvent leur inspiration dans la théorie de l'évolution : « *Les individus les plus adaptés ont une plus grande chance de survie et transmettent leurs gènes par reproduction* » [89]. En partant d'une population de base, des variations aléatoires dans « l'information génétique » combinée à la sélection des meilleurs individus de chaque génération conduit à une amélioration progressive des descendants. La première étape consiste à construire la *population initiale*. Chaque individu est défini par un *gène* de taille n , où n représente le nombre de variables, soit l'équivalent d'un spectre. Chaque gène est codé sous forme de 0 et 1, pour l'absence ou la présence de la variable en question (Figure 4.12). On soumet ensuite cette population au modèle créé et on sélectionne les individus présentant le « *best fit* » qui sont conservés pour les *reproductions* futures. La création de nouveaux individus fait ensuite intervenir les *opérateurs génétiques*, qui permettent d'introduire la

part aléatoire indispensable au bon fonctionnement de l’algorithme. Ces opérateurs génétiques sont également copiés de la théorie de l’évolution et représentent les *crossing-over* et *mutations* qui peuvent apparaître lorsque deux parents créent une nouvelle génération.

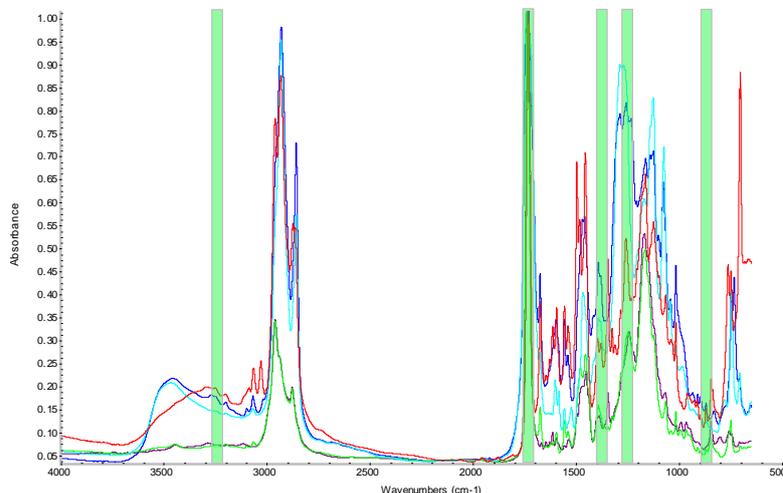


Figure 4.12 : Illustration schématisée des variables sélectionnées par la méthode des algorithmes génétiques (GA). Le meilleur gène sélectionné comporte un certain nombre de variables explicatives (en vert) [89].

La méthode *CARS* (*Competitive Adaptive Reweighted Sampling*) fonctionne également sur le principe de la théorie de l’évolution et la « *survie des plus adaptés* » [95]. La méthode fonctionne par un nombre déterminé de cycles où n groupes de variables sont formés. A chaque cycle 4 étapes successives sont effectuées [95]:

- 1) Echantillonnage aléatoire par Monte Carlo.
- 2) Réduction du nombre de variables forcée par EDF (Exponentially Decreasing Function).
- 3) Réduction du nombre de variables compétitive par ARS (Adaptive Reweighted Sampling).
- 4) Cross validation afin de déterminer la meilleure valeur de RMSEV.

4.2.5 Choix de la meilleure technique de sélection de variables

Echantillonnage

Le même set d’échantillons que pour la partie « 4.1.3 - prétraitements » est utilisé sur un total de 9 méthodes de sélection de variables parmi les plus populaires. Chaque méthode a été individuellement optimisée à partir des données brutes afin d’éviter tout biais lors

de la comparaison. Toutes les méthodes séquentielles étant basées sur une technique de régression (PLS), cette dernière a été choisie pour tous les cas de figure [88, 96]. Le jeu de données étant composé de trois peintures différentes, les résultats sont représentés individuellement pour chacune des trois régressions d'un échantillon face aux autres (1vs2-3, 2vs1-3 et 3vs1-2)²². Chaque méthode représente également un nombre de composantes PLS qui a été optimisé par cross-validation (voir encadré ci-dessous « validation du modèle PLS »).

Validation du modèle PLS

La validation du modèle est une étape cruciale en régression PLS car c'est elle qui définit la qualité et les performances du modèle ainsi que les erreurs associées. On utilise également la validation afin de définir le nombre de composantes à utiliser afin d'expliquer suffisamment de variance. Un modèle PLS fournit des estimations des erreurs attendues pour la modélisation (RMSEC) et pour la validation (RMSEV). Généralement la RMSEC décroît et est égale à 0 lorsque toutes les composantes sont utilisées (Figure 4.13). On cherche donc un compromis fournissant une erreur petite tout en gardant un nombre de composantes le plus petit possible. Le nombre de composante doit donc être choisi afin de prendre en compte suffisamment d'information pour éviter de mal prédire de nouveaux échantillons (underfitting), mais également d'éviter de prendre en compte de l'information inutile comme du « bruit » (overfitting).

La RMSEV pour sa part évalue le modèle avec de nouvelles données (ou des données mises de côté dans le cas de cross-validation) afin de tester ses performances. C'est une mesure utile car elle fournit une erreur de prédiction directement liée à la qualité du modèle. Les RMSEV, au contraire des RMSEC, ne sont pas affectées par les étapes de prétraitements, pondérations ou du nombre de composantes utilisées, rendant ainsi possible la comparaison entre plusieurs modèles. C'est la raison pour laquelle la PLS est utilisée pour comparer les différentes méthodes de sélection des variables.

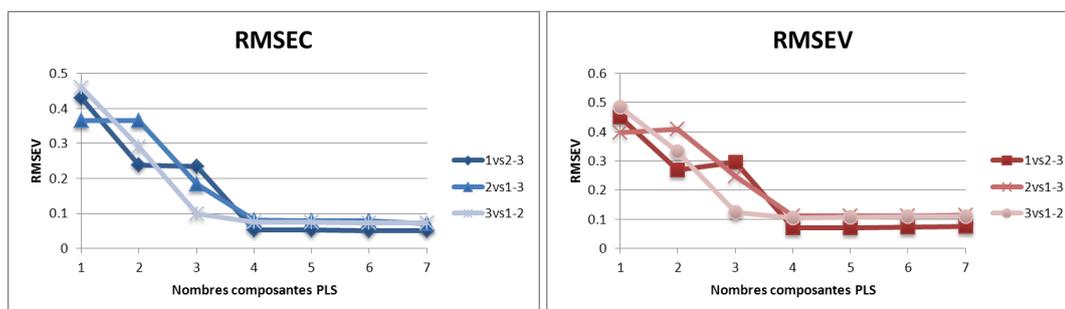


Figure 4.13 : Graphiques du taux RMSEC et RMSEV en fonction du nombre de composantes intégrées au modèle. Données brutes utilisées.

²² On obtient ainsi 3 résultats différents pour chaque méthode de sélection de variables, avec à chaque fois des choix de variables différentes.

Résultats

Le détail des méthodes utilisées, notamment les références, packages statistiques ou programmes informatiques sont présentés dans le Tableau 4.3. Les meilleurs paramètres sont également indiqués, chaque méthode ayant été optimisée individuellement.

Méthode	Référence/Algorithme	Paramètres
<i>Brute</i>	Unscrambler X10.1	<u>Nombre composantes max</u> : 10
<i>Manuelle</i>	Unscrambler X10.1	<u>Man1</u> : 600-1850 cm ⁻¹ (649 variables) <u>Man2</u> : 2700-3800 cm ⁻¹ (571 variables) <u>Man3</u> : 600-1850, 2700-3800 cm ⁻¹ (1220 variables) <u>Nombre composantes max</u> : 10
<i>Chimique</i>	Unscrambler X10.1	<u>Chim</u> :680,700,730,760,830,840,880,1010,1030,1070,1074,1080,1105,1120,1130,1135,1180,1237,1245,1250,1270,1280,1440,1510,1540,1550,1650,1660,1690,3100,3620,3700 (32 variables) <u>Nombre composantes max</u> : 10
<i>MUT-PLS</i>	Unscrambler X10.1	<u>Nombre composantes max</u> : 10 Calcul par cross-Validation F-test (intervalle confiance à 95%)
<i>GA1-PLS</i>	Matlab 2009, PLS – Genetic Algorithm Toolbox, R. Leardi http://www.models.life.ku.dk/GAPLS	<u>Taille population</u> : 200 <u>Probabilité mutation</u> : 0.5% <u>Probabilité crossover</u> : 50% <u>Nombre composantes max</u> : 15 <u>Génération max</u> : 200 <u>Taille fenêtre de lissage</u> : 3
<i>GA2-PLS</i>	Matlab 2009, PLS Toolbox, EigenVectors	<u>Taille population</u> : 200 <u>Probabilité mutation</u> : 0.5% <u>Probabilité crossover</u> : 50% <u>Nombre composantes max</u> : 10 <u>Génération max</u> : 200 <u>Taille fenêtre de lissage</u> : 1
<i>fiPLS</i>	Matlab 2009, PLS toolbox, EigenVector	<u>Taille intervalle</u> :5 <u>Nombre composantes max</u> : 10 <u>Nombre d'intervalles</u> : auto max
<i>biPLS</i>	Matlab 2009, iToolbox, L.Norgaard http://www.models.life.ku.dk/iToolbox	<u>Nombre composantes max</u> : 10 <u>Nombre d'intervalles</u> : 50 (interval size ~35)
<i>mwPLS</i>	Matlab 2009, iToolbox, L.Norgaard http://www.models.life.ku.dk/iToolbox	<u>Nombre composantes max</u> : 10 <u>Interval mobile</u> : 31 (impaire)
<i>CARS-PLS</i>	Matlab 2009, Partial least squares and CARS for variable selection in matlab, H.Li http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/30004-toolbox-partial-least-squares-and-cars-for-variable-selection	<u>Composants max à extraire</u> : 6 <u>Nombre de groupes pour cross-validation</u> : 5 <u>Nombre d'itérations Monte Carlo</u> : 500

Tableau 4.3 : Références et paramètres utilisés pour les différentes techniques de sélection de variables.

Les résultats présentés dans le Tableau 4.4 représentent les valeurs RMSEV ainsi que le nombre de variables retenues pour chaque modèle testé. Les résultats sont présentés individuellement pour chacune des trois peintures. Les Figure 4.14 à Figure 4.16 au-dessous présentent les résultats obtenus respectivement pour les backward-iPLS, moving window-PLS et GA-PLS.

Méthode	1 vs 2-3		2 vs 1-3		3 vs 1-2	
	RMSEV	Nb Variables retenues	RMSEV	Nb Variables retenues	RMSEV	Nb Variables retenues
Brute-PLS	0.068	1762	0.098	1762	0.094	1762
MUT-PLS	0.066	1607	0.097	1607	0.094	1607
Man1-PLS	0.0801	649	0.1012	649	0.094	649
Man2-PLS	0.1243	571	0.11	571	0.121	571
Man3-PLS	0.068	1220	0.105	1220	0.100	1220
Chim-PLS	0.0802	32	0.0957	32	0.0934	32
fiPLS (PLS Toolbox)	0.0183	30	0.0293	20	0.0541	10
biPLS (iToolbox)	0.032	420	0.0589	318	0.0694	318
mwPLS (iToolbox)	0.0338	31	0.0679	31	0.0675	31
GA-PLS (Leardi)	0.0329	13	0.0696	8	0.0731	6
GA-PLS (PLS Toolbox)	0.0382	265	0.0372	278	0.0388	278
CARS-PLS	0.0252	33	0.0580	7	0.0678	6

Tableau 4.4 : Résultats des régressions effectuées sur le jeu de données (RMSEV et nombre de variables choisies respectivement).

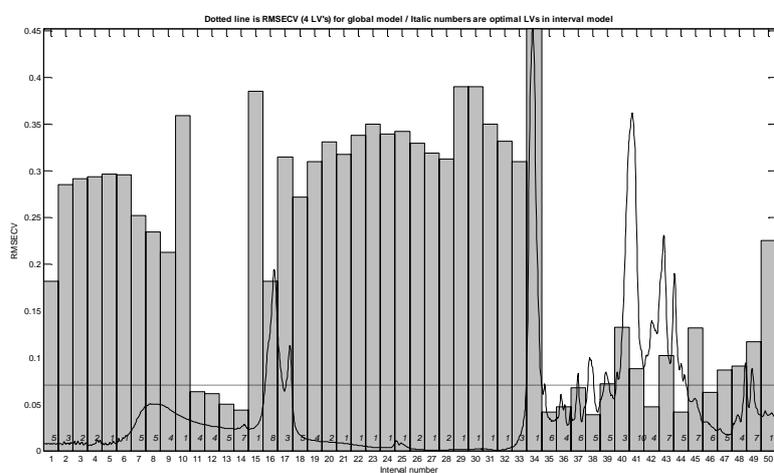


Figure 4.14 : Backward interval-PLS, régression 1 (1 vs 2-3). 12 intervalles de 35 variables retenus (420 variables au total) pour un RMSEV de 0.032. Pour comparaison le modèle global avec toutes les variables est représenté par la ligne traitillée à 0.0697.

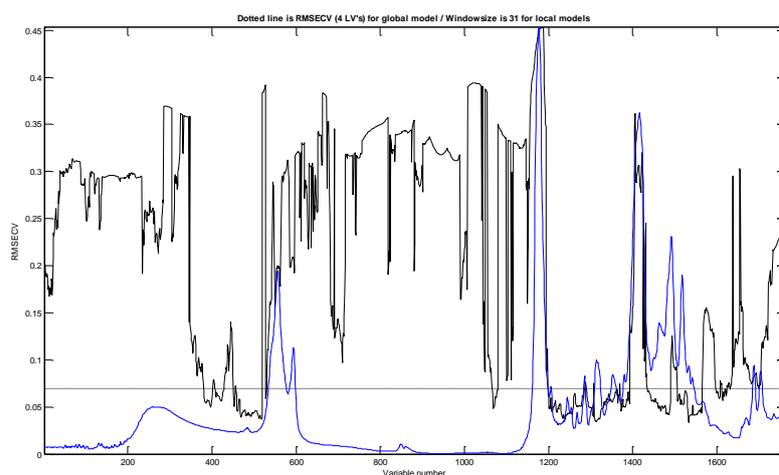


Figure 4.15 : Moving window-PLS, régression 1 (1 vs 2-3). En noir, valeurs RMSEV séquentielles pour une fenêtre de 31 variables. En bleu, illustration du spectre moyen. Meilleur résultats obtenu pour les 31 variables centrées sur 1042cm⁻¹.

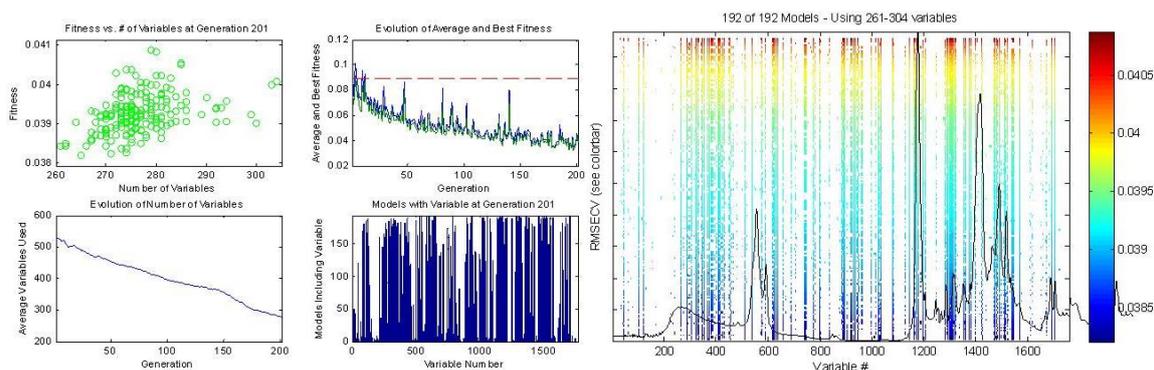


Figure 4.16 : Résultats GA-PLS (PLS_Toolbox), régression 1 (1 vs 2-3). A gauche, graphiques représentant les résultats après 200 générations de GA, respectivement : qualité du fit vs nombre de variables, évolution du fit selon les générations, évolution du nombre de variables selon les générations et variables incluses dans le modèle après 200 générations. A droite : illustration sur le spectre moyen des variables significatives. Au final, 265 variable retenues pour un RMSEV de 0.0382.

Plusieurs éléments doivent être pris en compte lors de la comparaison des méthodes (Figure 4.17): a) la qualité du RMSEV, car en sélectionnant un nombre restreint de variables nous souhaitons conserver au mieux une qualité de régression équivalente à la situation initiale, ou à l'améliorer, et b) la pertinence des variables sélectionnées : le choix des variables conservées doit rester logique et cohérent afin d'assurer une interprétation chimique des résultats. De plus, la méthode retenue se doit d'être facilement mise en œuvre, robuste et avec un minimum de traitements nécessaires. Chaque méthode a été optimisée individuellement en fonction des paramètres qui lui sont propres. Il est donc délicat d'effectuer une comparaison directe entre ces dernières, mais les valeurs obtenues représentent néanmoins une situation idéale pour chacune d'entre elles.

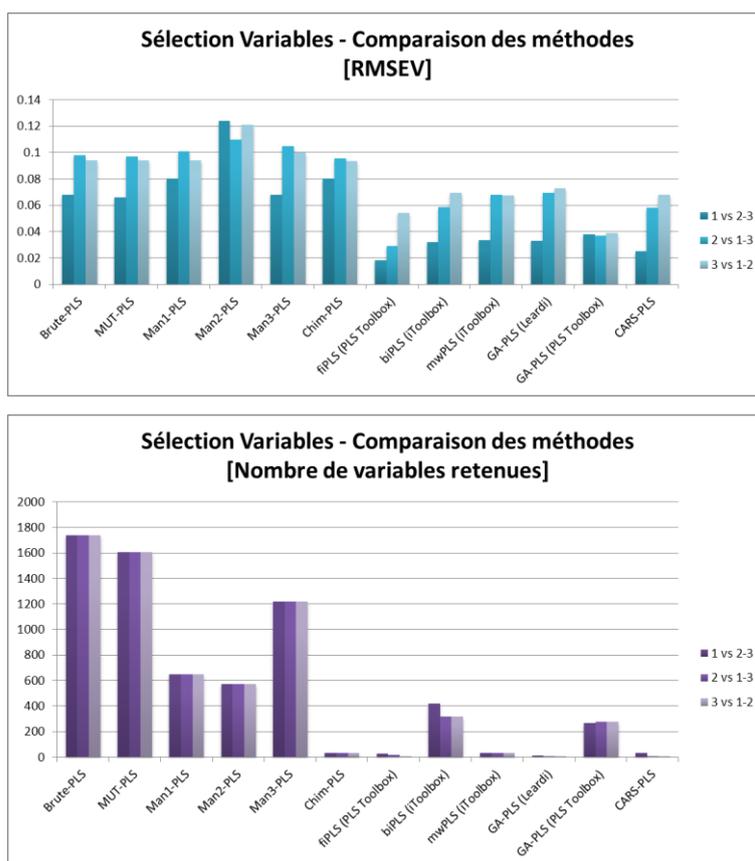


Figure 4.17 : Résultats des comparaisons entre méthodes de sélection des variables. En haut : RMSEV des régressions, en bas : nombre de variables retenues.

La régression PLS a été utilisée comme méthode de calcul des RMSEV commune à tous les modèles. Lors de son application sur la totalité des données (ci-dessus appelées « données brutes »), elle fournit déjà des résultats intéressants, car son fonctionnement est très proche de la PCA (calcul de facteurs similaires aux composantes de la PCA). En choisissant un nombre optimal de 4 facteurs on met ainsi de côté toute la variance contenue dans les facteurs 5 à 10 ce qui s'assimile à une sélection de variables, bien que virtuelle dans ce cas de figure. Seules les composantes présentant une variabilité pertinente sont conservées. Les autres modèles effectués avec les techniques de sélection de variables utilisent tous un nombre de facteurs inférieur à 4, mis à part *Man2* qui en utilise 5.

Parmi les méthodes manuelles, toutes présentent un RMSEV plus élevé que la situation initiale avec la totalité des variables. D'un point de vue interprétatif, la situation la plus logique serait de conserver *Man3* (ou éventuellement *Man1*) qui ne considèrent que les zones empreintes riches en pics caractéristiques. La légère augmentation du RMSEV par

rapport aux données brutes peut s'expliquer par la suppression de l'information contenue dans la ligne de base. Car, bien que cette dernière soit dépourvue de pics significatifs (et donc a priori d'information chimique), sa forme est tout de même corrélée à l'échantillon analysé par son absorption ainsi que par les phénomènes de diffusion du rayonnement.

La sélection chimique présente un réel intérêt de simplification. On passe en effet de 1762 à 32 variables, tout en conservant un RMSEV quasi identique. Le choix des variables reste cependant dépendant du jeu de données et ne permet pas de prévoir les situations exceptionnelles où un nouveau pic apparaîtrait.

Les méthodes GA-PLS de Leardi et de la PLS Toolbox présentent un algorithme différent, raison pour laquelle elles sont toutes deux comparées. Alors que la PLS Toolbox débute avec toutes les variables puis en élimine (principe backward), l'algorithme développé par Leardi débute lui avec un modèle vide (forward). En ce qui concerne GA-PLS (PLS Toolbox), on remarque une stabilisation de la valeur RMSEV à partir de 100-150 cycles (Figure 4.16). Cette valeur reste stable, tout en diminuant le nombre de variables, tendance qui se poursuit même jusqu'à 200 cycles (la limite fixée par l'algorithme). On peut donc supposer obtenir une valeur RMSEV identique avec encore moins de variables si la limitation n'était pas fixée à 200 par le programme.

Le rapport entre la valeur RMSEV et le nombre de variables retenues est favorable aux méthodes *forward*, qui obtiennent rapidement une valeur très basse de RMSEV avec un nombre très restreint de variables, en comparaison des *backward* qui débutent avec la totalité des variables. Il faut toutefois éviter les risques d'underfitting (minimum local et non global) en effectuant plusieurs itérations sur le même set de données.

Les méthodes *séquentielles* présentent des résultats bien meilleurs que les méthodes *manuelles*. L'étape d'optimisation est donc non négligeable et présente un réel intérêt si l'amélioration des RMSEV est désirée. Cette amélioration est cependant uniquement basée sur la qualité de la régression et sur la minimisation du taux de RMSEV. Les variables sélectionnées ne sont pas nécessairement celles qui représentent « chimiquement » le mieux les différences entre échantillons.

Ainsi, afin d'estimer la pertinence des variables sélectionnées par les différents modèles, celles considérées comme étant les 10 plus importantes pour la discrimination entre les échantillons ont été choisies sur la base de l'observation visuelle des spectres (Figure 4.18). Le Tableau 4.5 indique si oui ou non ces dernières ont été retenues dans chacun des modèles testés, en accordant une marge d'erreur de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

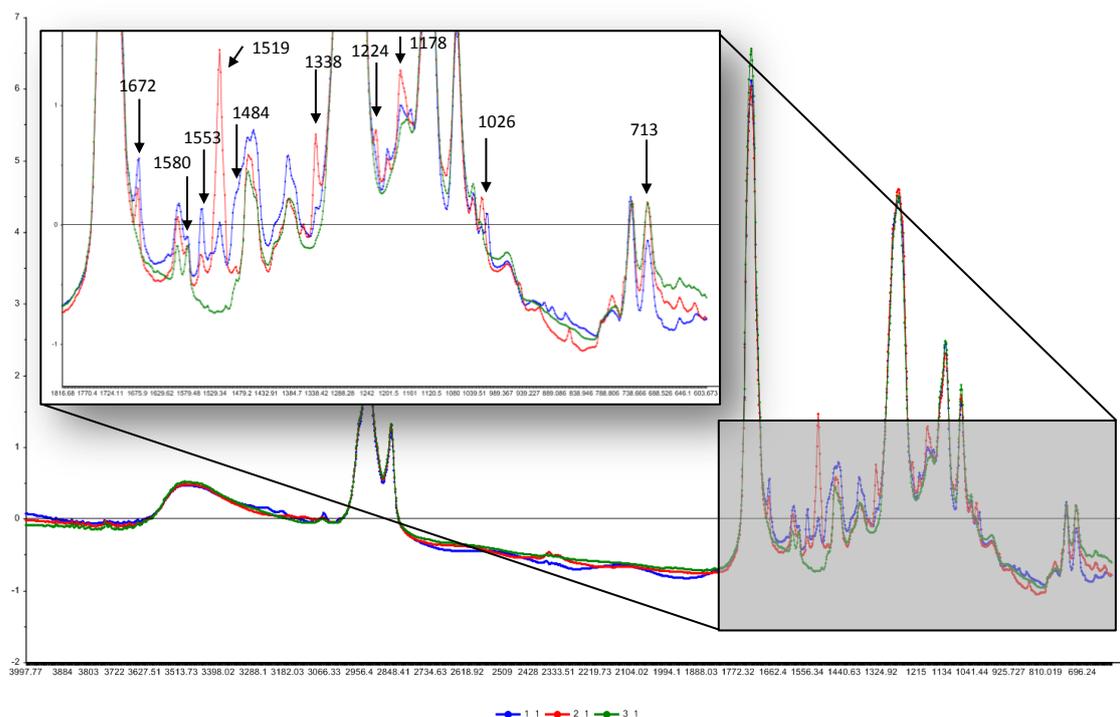


Figure 4.18 : Illustration et position des 10 variables les plus discriminatives entre les échantillons 1, 2 et 3.

Méthode	Nombre d'onde [cm-1] 1 vs 2-3, 2 vs 1-3, 3 vs 1-2										Proportion de variables pertinentes / variables totales [%]
	1672	1580	1553	1519	1484	1338	1224	1178	1026	713	
Brute-PLS	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	0.5%/0.5%/0.5%
MUT-PLS	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XX	XXX	XXX	0.5%/0.6%/0.6%
Man1-PLS	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	1.5%/1.5%/1.5%
Man2-PLS	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0%/0%/0%
Man3-PLS	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	0.8%/0.8%/0.8%
Chim-PLS	/	/	XXX	/	/	/	/	XXX	XXX	/	9.3%/9.3%/9.3%
fiPLS (PLS Toolbox)	/	X	/	X	/	X	/	/	/	/	3.3%/5%/10%
biPLS (iToolbox)	XX	XXX	XXX	XXX	XXX	X	X	XXX	XXX	X	1.6%/3.14%/1.8%
mwPLS (iToolbox)	/	/	/	/	XX	/	/	/	X	/	3.2%/3.2%/3.2%
GA-PLS (Leardi)	/	/	/	X	XX	/	/	/	/	/	7.7%/25%/0%
GA-PLS (PLS Toolbox)	XXX	XXX	XXX	XX	XXX	XXX	XXX	XXX	XX	XXX	3.4%/3.6%/3.2%
CARS-PLS	X	/	X	XXX	X	/	/	/	X	/	12.1%/28.5%/16.6%

Tableau 4.5 : Tableau comparatif, pertinence des variables sélectionnées par les modèles statistiques. Une croix (dont la couleur dépend de la régression respective) indique que la variable en question a été conservée dans le modèle statistique.

On remarque que la présence ou non des variables explicatives est directement dépendante de la méthode et proportionnelle au nombre de variables conservées dans le modèle. Les modèles stochastiques possédant un très petit nombre de variables comme GA-PLS (Leardi) et CARS-PLS sont tout de même avantageés par rapport aux méthodes séquentielles car ils peuvent conserver des variables éloignées et isolées. Le modèle f-iPLS, qui comporte un RMSEV très bas ainsi qu'un minimum de variables (20 en moyenne), ne compte qu'une seule de ces variables « pertinentes » par modèle, le reste provenant d'endroits moins caractéristiques tels que la ligne de base. Même le modèle basé sur la sélection chimique des pics ne possède pas la totalité de ces variables, car elles ne sont pour la plupart pas directement associées à une absorption caractéristique telle que la littérature les prévoit. On remarque donc que la qualité des régressions ne se base pas sur les mêmes critères que nous nous représentons visuellement et qu'une large part de l'information utilisée provient de zones n'ayant que peu d'intérêt « forensique ».

Selon ces considérations il semble préférable dans tous les cas d'effectuer une première sélection avec les intervalles contenant de l'information uniquement et éliminer les zones avec ligne de base (p.ex *Man3*). Comme les variables éliminées ne contiennent que peu d'information et qu'on ne souhaite de toute façon pas modéliser l'information de ligne de base, autant ne pas prendre de risques qu'elles soient intégrées dans un modèle suite aux calculs.

Finalement, selon des considérations pratiques et en fonction de leur facilité d'utilisation, les méthodes de sélection des variables peuvent être classées ainsi : *manuelles* > *chimique* > *MUT* > *fj/bi* > *GA = CARS*. Toutes les méthodes basées sur les *genetic algorithm* ou les *intervalles* ne font pas encore partie des programmes commerciaux tels Unscrambler ou OMNIC et nécessitent actuellement une mise en œuvre plus délicate dans Matlab ou R. Lorsque l'utilisation le justifie pour un besoin particulier elles fourniront de très bons résultats, mais pour une utilisation en routine elles semblent tout de même plus difficiles d'accès.

En définitive, le choix d'une méthode répondant à tous les critères demandés n'est pas possible. Certaines techniques seront très spécifiques et fonctionneront parfaitement sur un jeu de données, alors que d'autres pourront être utilisées de manière beaucoup plus

générale mais seront moins sensibles aux faibles différences. Les techniques suivantes peuvent être envisagées en fonction des besoins de l'analyse et des ressources à y consacrer:

1. **Techniques de régression** : basées sur des modèles PLS ou PCR et construites sur des données semblables, elles sont adaptées à des recherches séquentielles ou stochastiques fournissant un très petit nombre de variables avec un RMSEV très bas. Privilégier GA-PLS (ou éventuellement Interval-PLS).
2. **Comparaison de spectres, similarité entre spectres**: les techniques séquentielles ou stochastiques sont pratiquement toutes basées sur la régression PLS, qui est laborieuse à mettre en place pour des jeux de données hétérogènes, dont on ne connaît pas les compositions. En fonction de la taille du groupe et du type de données (composition chimique similaire ou non), il faudra privilégier Man3 ou Chimique.
3. **Etudes de population, classification**: les grands jeux de données nécessitent une méthode de sélection des variables rapide à mettre en place et qui soit adaptée à la diversité des compositions chimiques (elle ne doit donc pas être trop spécifique). La meilleure solution consiste à utiliser Man3.

De manière générale la sélection manuelle des variables est proposée pour un intervalle de 600-1850 et 2700-3800 cm^{-1} . Néanmoins comme cela sera présenté dans le chapitre 7 concernant la dégradation des peintures ainsi qu'au chapitre 9 sur des exemples pratiques, il peut être nécessaire d'adapter cet intervalle selon les données en question et d'exclure/inclure des variables particulières.

Application à un échantillonnage plus grand

Comme pour les prétraitements (section 4.1.3), la méthodologie de sélection des variables a été testée sur un échantillonnage plus grand composé des 9 échantillons du chapitre 6. Des PCA sont effectuées pour Man3, Chim et GA-PLS (Leardi) et comparées à la situation initiale avec les données brutes et la totalité des variables.

La PCA effectuée sur les données brutes (1762 variables) est identique à celle présentée en section 4.1.3 (Figure 4.19).

Données brutes [1762 variables]

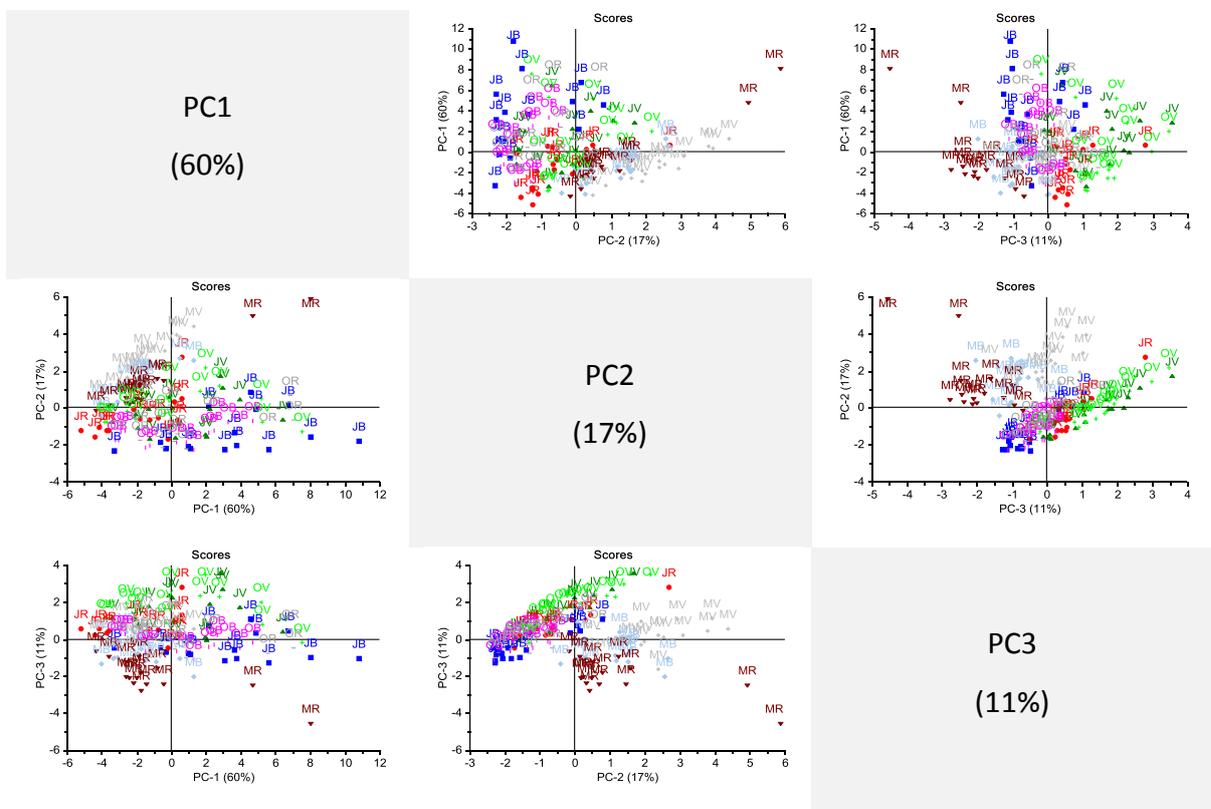


Figure 4.19 : Tableau croisé des trois premières composantes de l'analyse en composantes principales effectuées sur les données brutes (totalité des variables).

Les résultats de la PCA lorsqu'un intervalle est sélectionné tel que Man3 (1220 variables), sont quasiment identiques à la situation sur les données brutes (Figure 4.20). Les différences sont minimes et ne concernent que certains spectres individuels, mais n'affectent en aucune manière les groupes ou l'homogénéité de ces derniers. L'élimination de 542 variables invariants n'a donc pas dégradé les résultats et démontre que ces dernières n'avaient aucune influence sur les 88% de variance représentés par les 3 premières composantes.

Man3 (600-1850, 2700-3800 cm-1) [1220 variables]

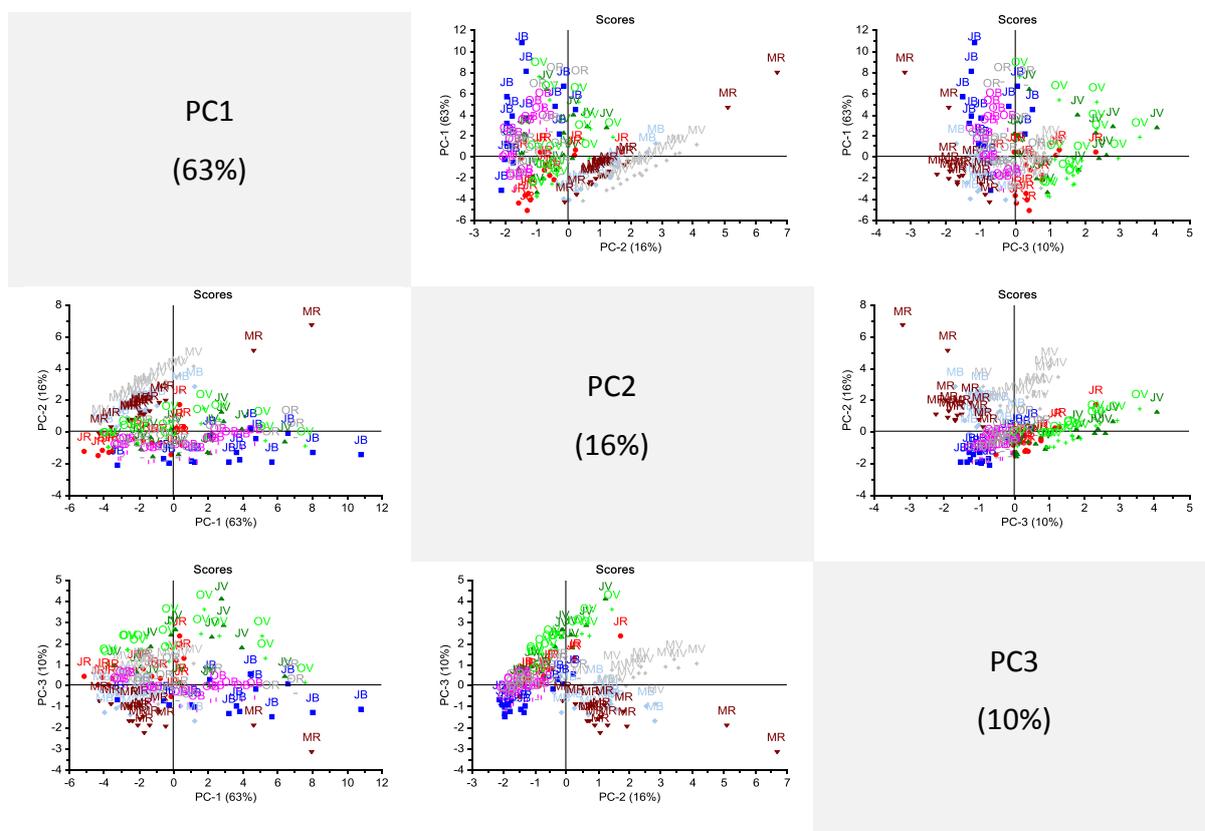


Figure 4.20 : Tableau croisé des trois premières composantes de l'analyse en composantes principales effectuées sur les variables sélectionnées manuelle selon Man3 (600-1850, 2700-3800 cm-1).

La sélection des pics ayant une logique chimique permet de passer de 1762 à 32 variables, soit une élimination de près de 98% des variables initiales (Figure 4.21). De même que pour Man3, les différences avec les données brutes sont minimes et les 3 premières composantes (96% de variance) représentent essentiellement la même information. Cet exemple démontre clairement que les données infrarouges sont fortement corrélées et que l'information contenue par ces variables est redondante. Il n'est alors pas nécessaire de toutes les utiliser afin de comparer statistiquement plusieurs spectres et une sélection, même assez drastique, peut s'avérer très utile.

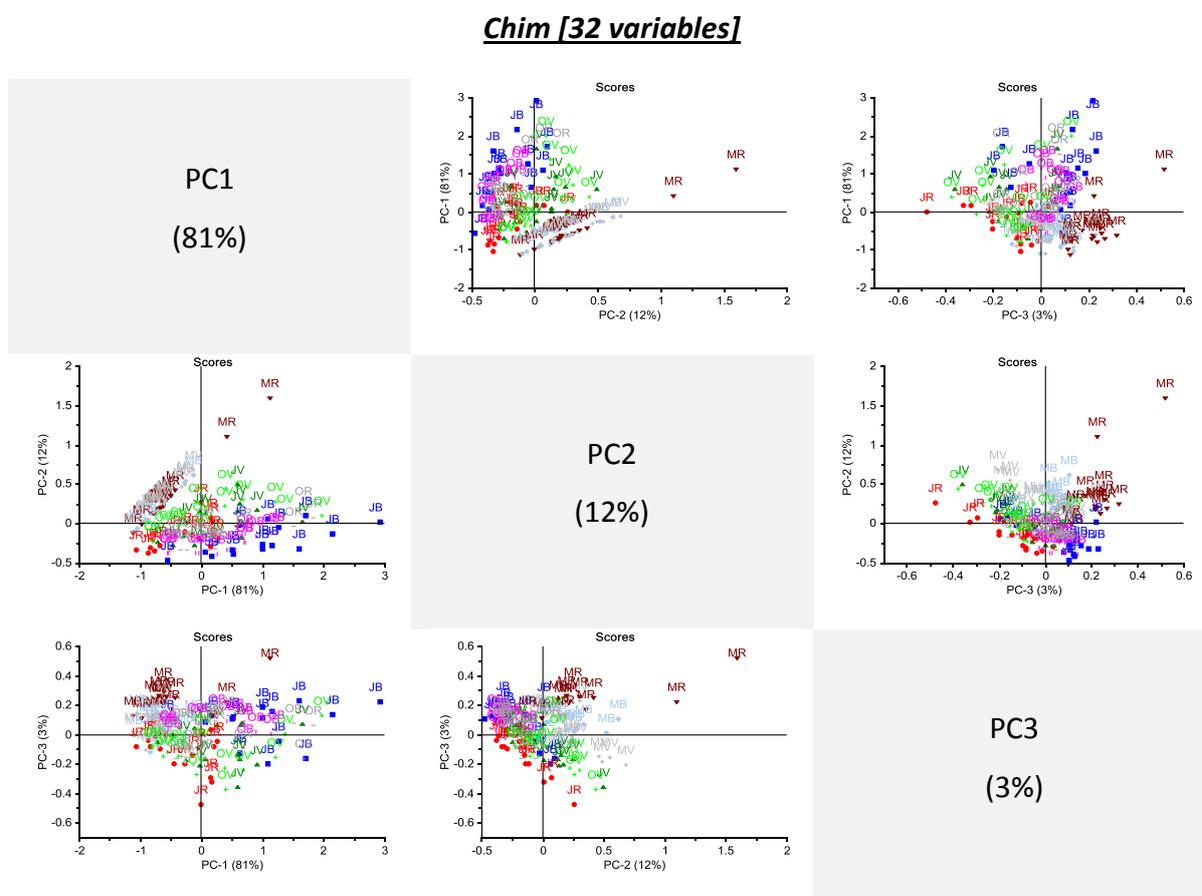


Figure 4.21 : Tableau croisé des trois premières composantes de l'analyse en composantes principales effectuées sur les variables sélectionnées manuellement selon les pertinences chimiques.

Finalement l'ensemble des variables sélectionnées par GA-PLS (Leardi) pour les 3 régressions individuelles ont été regroupées (Figure 4.22). Cela correspond à 22 variables issues de 5 pics différents (donc également des variables corrélées, dont certaines sont voisines et proviennent d'un même pic). La dispersion des données est plus large pour JV et OV selon la première composante, qui les sépare légèrement du reste des données. La 3ème composante permet également de légèrement séparer MR et JR, ce qui n'était pas observé avec les autres méthodes étudiées. La variance totale expliquée par les 3 premières composantes s'élève à 99%, attestant que les variables conservées ont toutes une grande part de variance associée.

GA-PLS (Leardi) [22 variables]

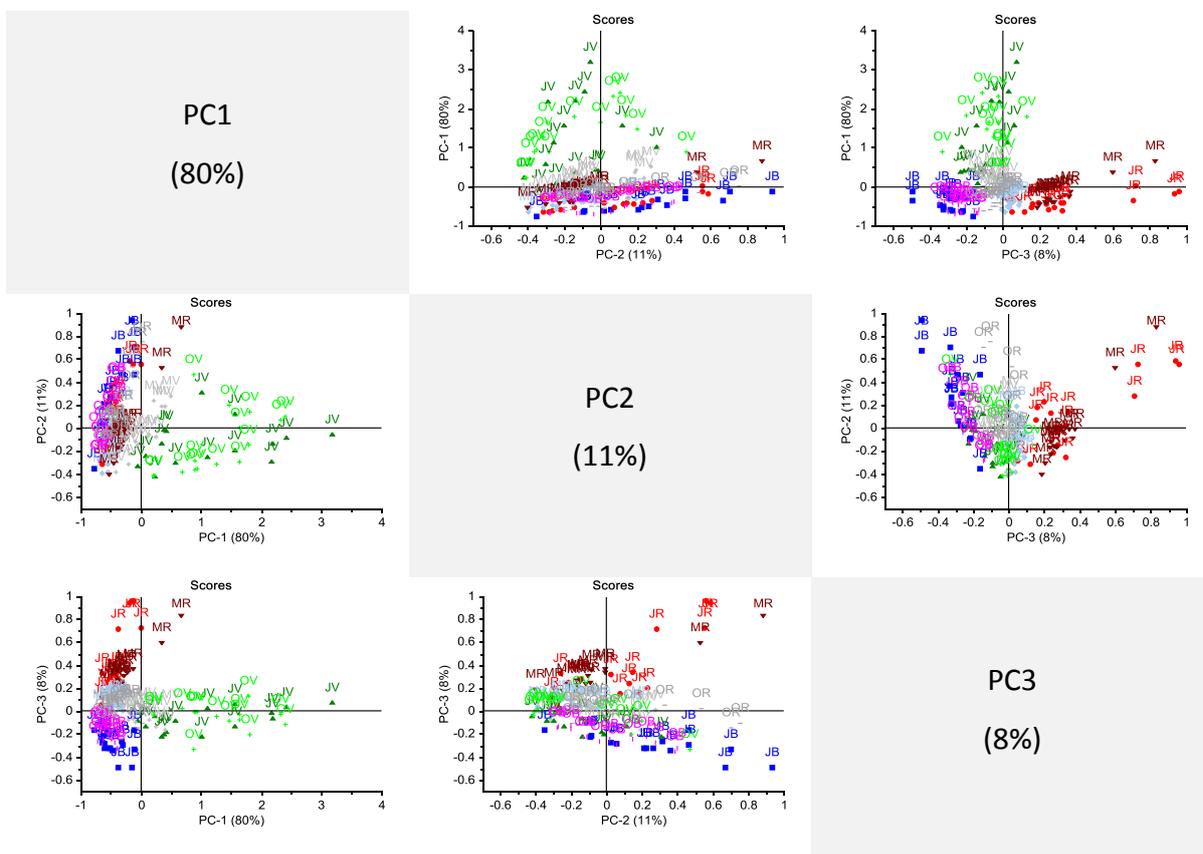


Figure 4.22 : Tableau croisé des trois premières composantes de l'analyse en composantes principales effectuées sur les variables sélectionnées par GA-PLS (Leardi).

4.3 CONCLUSION

Il a été démontré au travers des sections 4.1 et 4.2 que les prétraitements et la sélection des variables étaient efficaces sur un jeu de données de peintures en spray, et les meilleures techniques ont été identifiées. La Figure 4.23 résume les principales étapes de la procédure de correction/amélioration des spectres infrarouges. Ces dernières nécessitent une première étape obligatoire d'inspection visuelle des spectres. Le prétraitement par SNV peut ensuite être effectué de manière systématique, ce qui n'est pas le cas pour le detrending, qui doit être évalué au cas-par-cas. Les différentes méthodes de sélection des variables peuvent ensuite être appliquées, suivant les particularités du jeu de données ou des traitements à effectuer.

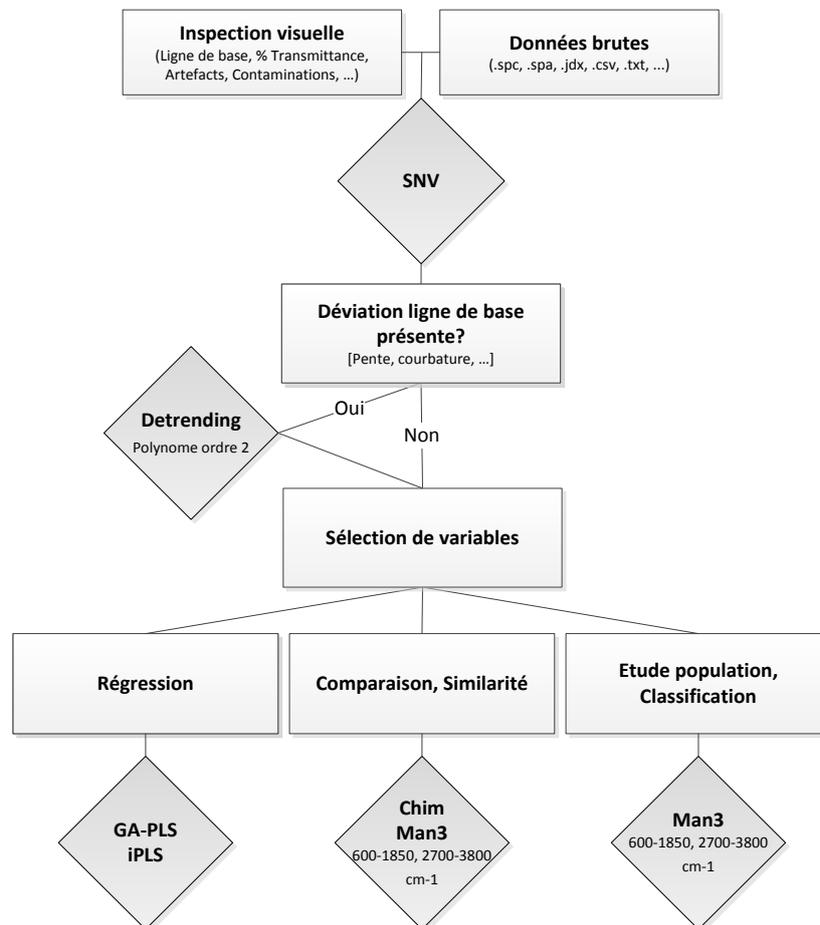


Figure 4.23 : Procédure mise en place pour la correction/amélioration des spectres infrarouges.

La principale conclusion de ces études est que les méthodes de sélection de variables (utilisées seules, sans prétraitement) ne permettent pas d'obtenir des résultats équivalents aux meilleurs prétraitements sur ce jeu de données. Il n'est pas possible, à

l'aide des méthodes de sélection des variables, d'éliminer ou réduire la variabilité non-désirée comme le permettent les prétraitements, car cette dernière est souvent également présente dans les pics (et donc dans les variables présentant davantage de chances d'être sélectionnées). Seule les prétraitements (et le SNV en l'occurrence) permettent de réellement améliorer le signal chimique et d'éliminer tout ce qui est considéré comme bruit de fond ; l'étape de prétraitement est donc toujours nécessaire avant de considérer d'autres méthodes statistiques. L'intérêt de la sélection de variables réside uniquement dans la simplification du jeu de données, afin de gagner du temps lors de calculs complexes, ou de faciliter l'interprétation de données inconnues dont on cherche à trouver les variables explicatives. Les résultats obtenus indiquent qu'une amélioration significative des résultats n'est pas envisagée, elles permettent simplement de réduire drastiquement le nombre de variables, tout en gardant un pouvoir discriminant (ou prédictif) similaire. Cette étape est donc à évaluer en fonction des situations, mais peut très bien ne pas faire partie d'une procédure systématique de correction. En résumé, nous pouvons définir cela par la relation :

Prétraitement = amélioration (similarité, discrimination, ...)

Sélection variables = simplification (modèle, complexité, interprétabilité, ...)

Il n'a pas été fait beaucoup mention des techniques de régression, mis à part pour le calcul des RMSEV, car elles ne constituent pas un domaine d'intérêt dans le cadre de cette recherche. La problématique forensique est principalement exploratoire et il est très rare qu'on ait à disposition une variable explicative y à utiliser dans un modèle de régression.

Néanmoins, ce sont les méthodes de régression qui devraient le plus bénéficier des techniques de sélections des variables, comme cela a déjà été mentionné dans la littérature spécialisée [88]. Les conclusions énoncées ci-dessus ne s'appliquent donc pas forcément à la PLS, PCR ou autres méthodes régressives, qui pourraient fournir des résultats très convaincants à l'aide des sélections de variables étudiées ci-dessus.

Chapitre 5

LA DISCRIMINATION DES PEINTURES AU NIVEAU DE LA MARQUE ET DU MODÈLE

*Définir les capacités de discrimination de la spectroscopie infrarouge est de première importance dès lors que des questions de différenciation entre échantillons se posent, au niveau de la marque ou du modèle. Pour ce faire, une étude de population regroupant tous les types de peintures en spray vendues dans la région est présentée, pour des bonbonnes de couleur rouge, verte et bleue. Les performances de discrimination d'une étude exploratoire statistique sont comparées à une méthodologie classique manuelle se basant sur l'évaluation visuelle des spectres. Les avantages et inconvénients d'une telle méthodologie sont discutés et confrontés. Une deuxième partie présente des méthodes de classification chimiométriques et compare leurs performances (taux de classification) dans le cadre d'une utilisation investigative de l'élément de preuve à l'aide de banques de données lorsqu'aucune source potentielle n'est définie. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans *Forensic Science International* [97].*

5.1 LES ÉTUDES DE POPULATION DANS LE DOMAINE DES PEINTURES EN SPRAY

Dans le chapitre précédant une procédure permettant d'améliorer les mesures effectuées sur les appareillages infrarouges a été proposée. Le canvas présenté permet de corriger tous les types d'erreurs systématiques qu'une mesure d'échantillon peut entraîner. Leur suppression permet d'exprimer uniquement l'information chimique du spectre.

Une fois les spectres corrigés, il convient de définir les capacités de la spectroscopie infrarouge à séparer des échantillons. Dans une vision globale de la variabilité liée à la composition chimique des peintures, on peut définir une taxonomie en trois niveaux : la *marque*, le *modèle* et les *lots de production*. Le présent chapitre traite de la différenciation des peintures au niveau de la marque et du modèle. Le chapitre 6 quant à lui traite des lots de production.

De manière générale, la différenciation des peintures de marques différentes s'effectue principalement au niveau *qualitatif*; les marques concurrentes n'utilisent pas les mêmes formulations et veulent se démarquer des autres enseignes en proposant des propriétés optiques ou mécaniques inédites. Cela se reflète dans l'utilisation de composés variés (résines, matières de charges, pigments), et un mélange de ces derniers dans des proportions distinctes. Cette variété est visible également parmi les modèles d'une même gamme, et est une chance afin de mettre en évidence des différences chimiques entre peintures proches.

Le meilleur moyen d'étudier globalement les capacités de discrimination au niveau de la marque et/ou du modèle est d'effectuer une étude de population de peintures présentant des caractéristiques définies (p.ex couleur, type, composition). De cette manière on peut avoir un aperçu global du marché, des compositions utilisées, ainsi que des fréquences d'apparition de certaines combinaisons. De plus, afin de déterminer les capacités de différenciation de la spectroscopie infrarouge, des peintures optiquement similaires seront utilisées afin de s'inscrire dans une séquence d'analyse qui soit conforme à la pratique en laboratoire.

On distingue généralement les études de population en fonction des supports ainsi que du type d'échantillon utilisé. Il est possible par exemple d'étudier les bonbonnes en spray vendues dans le commerce (*étude de marché*), ou alors des échantillons davantage liés à des cas pratiques, tels que les traces retrouvées sur des vêtements, ou les graffitis présents dans un quartier/ville. Concernant les peintures en spray, les principales études de population publiées sont listées dans le Tableau 5.1.

Auteurs (Pays)	Peintures spray	Techniques utilisées	Taux de discrimination	Compositions principales (%)
Govaert et al., 2001 [44] (Belgique)	Noires	Microscopie, FTIR, XRF	N.D.	ALK (26), NCL (26)
Govaert et Bernard, 2004 [45] (Belgique)	Rouges	Microscopie, FTIR, XRF	0.99	ALK+NCL (45), ALK (24)
Buzzini et Massonnet, 2004 [42] (Suisse)	Vertes	FTIR, Raman	0.98	ALK OPH+NCL (28), ACR (23), ALK OPH+BaSO ₄ (15)
Gosse et al., 2005 [43] (France)	Noires	FTIR, Py-GC/MS, XRF	0.99	ALK OPH+NCL (42), ALK OPH (21), ACR (13), ALK OPH+NC L+STY (11)
Pun et al., 2006 [98] (Suisse)	Graffitis (toutes couleurs)	Examens optiques	N.D.	N.D.
Marsh, 2007 [99] (UK)	Cas pratiques, bonbonnes séquestrées (toutes couleurs)	Microscopie	N.D.	N.D.
Ryland, 2010 [46] (USA)	Noires	Microscopie, FTIR, SEM-EDS, PyGC	N.D.	N.D.

Tableau 5.1 : Principales études de population effectuées dans le domaine des peintures en spray (toutes techniques analytiques confondues). N.D. = Non Disponible.

Alors que les taux de discrimination pour la séquence complète sont de l'ordre de 0.98-0.99, la spectroscopie infrarouge à elle seule permet d'obtenir des taux de discrimination de 0.95-0.99, ce qui en fait la technique de choix pour différencier des peintures en spray. La plupart de ces études trouvent également une majorité de compositions basées sur une résine alkyde ou alkyde – nitrocellulose. De plus, parmi les études de Pun et al. [98] et Marsh [99] regroupant des peintures en spray de différentes couleurs, des fréquences d'apparition ont également pu être calculées (Tableau 5.2). Ces fréquences concernent aussi bien des bonbonnes reçues en laboratoire, des échantillons de graffitis grattés à partir du support, ou retrouvés sur des habits.

Bonbonnes indiciaires reçues en laboratoire (Marsh, UK) [n=67]	Echantillons de comparaison reçus en laboratoire... (Marsh, UK) [n=1170]	... dont présents sur des habits (Marsh, UK) [n=29]	Graffitis enregistrés, actes vandalisme (Pun et al., Suisse) [n=1170]
Gris (argenté) (16%)	Gris (argenté) (28%)	Gris (argenté) (9%)	N.D.
Noir (14%)	Noir (20%)	Noir (9%)	Noir (31%)
Rouge (11%)	Rouge (13%)	Rouge (12%)	Rouge (7.6%)
Vert (9%)	Vert (5%)	Vert (14%)	Vert (6.2%)
Bleu (7%)	Bleu (11%)	Bleu (15%)	Bleu (15%)
Autres (43%)	Autres (23%)	Autres (41%)	Autres (40.2%)

Tableau 5.2 : Proportions des couleurs principales provenant de deux études effectuées par Marsh [99] et Pun et al [98].

On remarque ainsi des différences, notamment en ce qui concerne la prépondérance des couleurs principales. Bien que les deux études ne se situent pas dans la même région (UK et Suisse), il est étonnant de remarquer que les traces, bonbonnes indiciaires ou bonbonnes de comparaison présentent des taux relativement différents. L'argenté et le noir restent cependant majoritaires dans tous les cas de figure, excepté pour les traces sur les habits. Concernant ces dernières, la plus forte proportion de traces rouges, vertes et bleues peut s'expliquer par la facilité de les détecter lors de la recherche effectuée sous microscope. Les gouttelettes faisant généralement entre 10 et 30 µm de diamètre, la recherche ne peut se faire qu'à l'aide d'outils optiques et les particules colorées rendent leur détection plus aisée.

L'analyse par spectroscopie infrarouge des peintures noires est délicate à cause de leur relative opacité au rayonnement infrarouge, surtout lorsque des techniques en transmission sont utilisées. De même pour les peintures argentées, les particules métalliques interfèrent durant l'analyse FTIR et les examens microscopiques ou la Py-GC/MS restent les techniques de choix pour les différencier. Pour cette raison, la construction du set de données pour la suite de cette étude s'est focalisée sur les couleurs rouges, vertes et bleues, qui représentent les couleurs majoritaires retrouvées dans des cas de graffitis, après le noir.

5.1.1 L'apport des statistiques multivariées

Les études de population représentent un travail long et fastidieux, notamment pour la collection et l'analyse des peintures. Mais ce sont surtout les attributions des groupes et

les différenciations chimiques qui sont les plus délicates. Dans une procédure classique, chaque spectre est visuellement inspecté et placé dans une catégorie chimique selon sa composition. Par la suite, au sein de chaque groupe les échantillons sont comparés visuellement aux autres afin de définir les possibilités de différenciation. La comparaison se base aussi bien sur des critères qualitatifs (présence/absence de pics) que semi-quantitatifs (variations relatives d'absorption de certains pics). Le pouvoir discriminant de la méthode est ensuite calculé selon le nombre de paires non différenciées. Cette procédure fait appel à des décisions de l'expérimentateur, qui doit effectuer un nombre important de comparaisons spectrales deux-à-deux. Des risques d'erreur sont donc présents ainsi qu'une possible subjectivité dans la prise de décision. Les méthodes statistiques multivariées peuvent apporter des solutions à ce niveau, en proposant des procédures semi-automatisées dont les prises de décisions sont effectuées selon des critères précis.

A côté de l'étude exploratoire des peintures représentée ici par une étude de marché, les données récoltées sont par la suite conservées et stockées sous forme de banques de données. Ainsi, dans la pratique, lorsqu'aucune source potentielle n'est établie, il est possible d'effectuer des recherches et fournir une liste d'échantillons proches. Cette information permet d'une part d'orienter les recherches vers des bonbonnes plus spécifiques, mais également d'estimer la rareté de la peinture inconnue par rapport à une population d'intérêt. Les banques de données actuellement utilisées dans les laboratoires sont principalement basées sur des programmes commerciaux (OMNIC (Camo, Norvège), KnowItAll (Bio-Rad, UK)) et les recherches effectuées selon des mesures de similarité. Le manque de sensibilité de certains de ces algorithmes peut poser des problèmes dans certaines situations car les différences entre peintures sont fréquemment liées à d'infimes variations de pics mineurs. La liste de candidats potentiels est ainsi toujours vérifiée manuellement, et un certain nombre de candidats (« hits ») éliminés. Les techniques de classification multivariées se montrent ainsi être des alternatives robustes à ces recherches dans les bases de données. En plus de fournir des méthodes plus sensibles, elles permettent également d'évaluer les performances des méthodes en termes de faux positifs ou faux négatifs.

La première partie de ce chapitre concerne la collecte de peintures en spray (étude de marché) correspondant à trois couleurs, respectivement rouge, verte et bleue. Le set de données ainsi créé sera utilisé pour tester divers modèles chimiométriques, notamment pour comparer les capacités de discrimination statistiques face à la procédure manuelle généralement effectuée. Une deuxième partie présente des techniques de classification supervisées. Ces dernières sont évaluées dans l'optique d'une utilisation investigative (et non pas évaluative) de l'élément de preuve, par exemple lorsqu'une source potentielle est manquante. Des indices de performances tels que le taux de classification correcte ainsi que les risques de faux positifs et de faux négatifs sont calculés et comparés entre diverses méthodes.

5.2 CONSTRUCTION DU SET DE DONNÉES

La construction du jeu de données s'est faite en deux étapes. Premièrement 83 bonbonnes de peinture en spray ont été achetées dans des magasins de la région (Tableau 5.3). Ces dernières correspondaient à l'un des trois codes couleurs RAL suivants, les plus populaires pour chaque couleur : 3000 (Rouge), 5010 (Bleu) et 6002 (Vert). Lorsque l'information RAL n'était pas disponible, les peintures présentant des teintes proches ont été collectées. Tous les types de bonbonnes ont été achetés indépendamment de leur fonction principale: décoration²³, artistique²⁴, marquage²⁵, ou (haute-)protection²⁶. Le set ainsi créé est représentatif du marché suisse à disposition pour ces trois couleurs et par conséquent des bonbonnes potentiellement utilisables pour effectuer des graffitis. Les échantillons sans identifiant RAL et qui présentaient des différences optiques après le sprayage ont été laissés de côté (indiqués par une *) et uniquement les couleurs indifférenciables optiquement ont été analysées par infrarouge.

²³ Sont compris dans cette catégorie les sprays prévus pour une utilisation sur tous types de surface, dont l'utilité principale est la décoration, sans faire mention de qualités de protection particulières.

²⁴ Les marques Montana, Mtn, DayColors et Belton Molotow sont spécialisées dans les peintures en spray artistiques et ont été achetées dans des magasins spécialisés de la région. Les marques Montana (Montana-Colors, AllemagneAllemagne) et Mtn (Montana-Cans, Spain) sont couramment confondues, une décision de justice a permis à Montana-Colors de conserver le nom.

²⁵ Utilisés principalement à l'extérieur ou sur des sites de construction.

²⁶ Sont compris dans cette catégorie les sprays prévus pour une utilisation protectrice, par exemple sur surfaces métalliques (automobiles ou industrielles).

Ainsi les résultats s’inscrivent dans une séquence d’analyse telle qu’elle serait effectuée pour des spécimens inconnus.

Couleur	Code	Utilisation	Marque	Description	Importateur	Production
Vert	G01	Décoration	Miicolor	Vernis synthétique, mat	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Vert	G02	Décoration	Miicolor	Vernis synthétique, brillant	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Vert	G03	Décoration	Miicolor	Peinture à l'eau, brillant	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Vert	G04	Décoration	Dupli-color	Deco Matt	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Vert	G05	Décoration	Dupli-color	Platinum	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Vert	G06	Décoration	Dupli-color	Aqua high quality lackspray	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Vert	G07	Décoration	Dupli-color	Aerosol Art RAL 6002, brillant	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Vert	G08	Protection	ColorWorks	Colorspray	Motip Dupli BV	Pays-Bas
Vert	G09	Décoration	Obi	Peinture colorée, brillant	Peter Kwasny AG	Suisse
Vert	G10	Décoration	Obi	Peinture colorée, satinée	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Vert	G11	Protection	Dupli-color	Auto Color, Acryl Spray	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Vert	G12	Décoration	Belton	Peinture aérosol, à base d'eau, mat	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Vert	G13	Décoration	Belton	Peinture aérosol, à base d'eau, satiné	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Vert	G14	Décoration	Architect	RAL-laque de couleur, ultra-brillant	Ostendorf AG	Suisse
Vert	G15	Décoration	Architect	RAL-laque de couleur, satiné	Ostendorf AG	Suisse
Vert	G16	Protection	Architect	Premium, laque de couleur, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Vert	G17	Décoration	Best Price	Laque aérosol Eco, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Vert	G18	Décoration	Dupli-color	Color spray, quality paint	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Vert	G19	Décoration	Dupli-color	Aerosol Art RAL 6002, mat	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Vert	G20	Décoration	Colodur	Peinture aérosol diluable à l'eau, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Vert	G21	Décoration	Prix Garantie	Peinture aérosol, brillant	Ostendorf GmbH	Allemagne
Vert	G22	Protection	PlastiKote	Metal Protekt Spray Paint	PlastiKote Ltd	USA
Vert	G23	Décoration	Belton	Peinture aérosol, spectRAL	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Vert	G24	Artistique	Mtn	94 Era Green by Montana Colors	Montana Colors S.L.	Espagne
Vert	G25*	Artistique	Montana	Gold Acrylic	Montana-Cans	Allemagne
Vert	G26*	Artistique	Mtn	Hardcore	Montana Colors S.L.	Espagne
Vert	G27*	Artistique	Mtn	94 Toscana Green by Montana Colors	Montana Colors S.L.	Espagne
Vert	G28	Artistique	Belton	Molotow leaf green	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Vert	G29*	Artistique	Belton	Molotow moss green	Peter Kwasny GmbH	Allemagne

Couleur	Code	Utilisation	Marque	Description	Importateur	Production
Rouge	R01	Décoration	Miicolor	Vernis synthétique, mat	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Rouge	R02	Décoration	Miicolor	Vernis synthétique, brillant	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Rouge	R03	Décoration	Miicolor	Peinture à l'eau, brillant	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Rouge	R04	Décoration	Mbudget	Peinture aérosol	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Rouge	R05	Décoration	Dupli-color	Deco Matt	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R06	Décoration	Dupli-color	Aqua high quality lackspray	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R07	Décoration	Belton	Peinture aérosol, spectRAL	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Rouge	R08	Décoration	Dupli-color	Aerosol Art RAL 3000, brillant	Motip Dupli GmbH	Allemagne

Chapitre 5 – La discrimination des peintures au niveau de la marque et du modèle

Rouge	R09	Décoration	Dupli-color	Aerosol Art RAL 3000, mat	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R10	Protection	ColorWorks	Colorspray	Motip Dupli BV	Pays-Bas
Rouge	R11	Décoration	Obi	Peinture colorée, brillant	Peter Kwasny AG	Suisse
Rouge	R12	Décoration	Obi	Peinture colorée, satinée	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Rouge	R13	Protection	Dupli-color	Auto Color, Acryl Spray	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R14	Protection	Dupli-color	Brake Caliper, racing red	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R15	Décoration	Belton	Peinture aérosol, à base d'eau, mat	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Rouge	R16	Décoration	Belton	Peinture aérosol, à base d'eau, satiné	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Rouge	R17	Décoration	Architect	RAL-laque de couleur, ultra-brillant	Ostendorf AG	Suisse
Rouge	R18	Décoration	Architect	RAL-laque de couleur, satiné	Ostendorf AG	Suisse
Rouge	R19	Décoration	Best Price	Laque aérosol Eco, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Rouge	R20	Décoration	Dupli-color	Color spray, quality paint	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R21	Protection	Dupli-color	RAL 3000, tuning	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R22	Décoration	Colodur	Peinture aérosol diluable à l'eau, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Rouge	R23	Décoration	Prix Garantie	Peinture aérosol, brillant	Ostendorf GmbH	Allemagne
Rouge	R24	Protection	PlastiKote	Rust Not Metal Protection	PlastiKote Ltd	USA
Rouge	R25	Protection	PlastiKote	Plastic Paint	PlastiKote Ltd	USA
Rouge	R26	Protection	PlastiKote	Outdoor colour + protection	PlastiKote Ltd	USA
Rouge	R27	Décoration	PlastiKote	Perfect Finisk Satin	PlastiKote Ltd	USA
Rouge	R28	Artistique	Montana	Black NC. FORM.	Montana-Cans	Allemagne
Rouge	R29	Artistique	DayColors	Artists	Dayformula internacional S.L.	Espagne
Rouge	R30	Artistique	Mtn	Nitro 2G Colors	Montana Colors S.L.	Espagne
Rouge	R31*	Artistique	Ironlak	Autumn red	AVT Paints Pty Ltd	Australie
Rouge	R32*	Marquage	DupliColor	Traceur de chantier et forestier	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Rouge	R33	Artistique	Mtn	94 Intense red	Montana Colors S.L.	Espagne
Rouge	R34*	Artistique	Belton	Molotow Tornado red	Peter Kwasny GmbH	Allemagne

Couleur	Code	Utilisation	Marque	Description	Producteur / Importateur	Pays
Bleu	B01	Décoration	Micolor	Vernis synthétique, brillant	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Bleu	B02	Décoration	Micolor	Peinture à l'eau, brillant	Migros-GB, Zurich	Allemagne
Bleu	B03	Décoration	Dupli-color	Deco Matt	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Bleu	B04	Décoration	Dupli-color	Aqua high quality lackspray	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Bleu	B05	Décoration	Belton	Peinture aérosol, spectRAL	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Bleu	B06	Décoration	Dupli-color	Platinum	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Bleu	B07	Décoration	Obi	Peinture colorée, brillant	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Bleu	B08	Décoration	Obi	Peinture colorée, satinée	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Bleu	B09	Décoration	Dupli-color	Aerosol Art RAL 5010, brillant	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Bleu	B10	Protection	Dupli-color	Auto Color, Acryl Spray	Motip Dupli GmbH	Allemagne
Bleu	B11	Décoration	Architect	RAL-laque de couleur, ultra-brillant	Ostendorf AG	Suisse
Bleu	B12	Protection	Architect	Premium, laque de couleur, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Bleu	B13	Décoration	Belton	Peinture aérosol, à base d'eau, mat	Peter Kwasny GmbH	Allemagne
Bleu	B14	Décoration	Best Price	Laque aérosol Eco, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Bleu	B15	Décoration	Colodur	Peinture aérosol diluable à l'eau, brillant	Ostendorf AG	Suisse
Bleu	B16	Décoration	Prix Garantie	Peinture aérosol, brillant	Ostendorf GmbH	Allemagne
Bleu	B17	Décoration	PlastiKote	Gloss Super Spray Paint	PlastiKote Ltd	USA
Bleu	B18	Artistique	DayColors	Artists	Dayformula internacional S.L.	Espagne

Bleu	B19*	Artistique	Ironlak	Phat1 True Royal Blue	AVT Paints Pty Ltd	Australie
Bleu	B20*	Marquage	DupliColor	Traceur de chantier et forestier	Motip Dupli GmbH	Allemagne

Tableau 5.3 : Échantillons collectés pour l'étude de population des peintures en spray, correspondant aux couleurs RAL3000 (rouge), RAL 5010 (bleu) et RAL 6002 (vert).

La prépondérance des marques artistiques dans la présente étude est relativement limitée car dans leur assortiment, elles ne comportent pour la plupart pas les bonnes teintes et les codes RAL correspondants, et étaient optiquement différenciables des autres. Il existe cependant de très nombreuses variantes et teintes pour chaque modèle. En conséquence, il est probable que ce type de bonbonnes soit le plus fréquent, car ces dernières sont fréquemment retrouvées dans les cas traités par les services de police (voir section 7.3). Les auteurs habitués et connaissant le domaine auront tendance à s'approvisionner avec des bonbonnes artistiques de meilleure qualité, en magasin spécialisé ou sur internet. Les auteurs débutants iront pour leur part chercher des bonbonnes en grandes surfaces, sans avoir nécessairement connaissance des marques spécialisées.

Préparation des échantillons

Des échantillons de référence ont été préparés en sprayant la peinture sur des lamelles microscopiques à une distance d'environ 30cm. Un temps de secouage de 3 minutes minimum a été respecté pour chaque échantillon²⁷, et les lamelles laissées à sécher pour 48h. Les mesures infrarouges ont été effectuées selon les conditions présentées au chapitre 3. Un minimum de 7 répliques à des endroits différents ont été collectés pour chaque peinture. Chaque spectre a été individuellement prétraité à l'aide de SNV puis de detrending (polynôme de degré 2). Les variables principales ont été conservées, correspondant aux intervalles : 600-1850 et 2700-3800 cm^{-1} .

²⁷ Le chapitre 6 (section 6.2.1) présentera plus en détail les examens réalisés afin de déterminer les conditions optimales de sprayage.

5.3 MÉTHODES CHIMIOMÉTRIQUES

5.3.1 Techniques non-supervisées (Exploratoires)

Les techniques exploratoires sont relativement nombreuses et bénéficient toutes d'avantages et désavantages. Dans le cadre de cette étude, seule la PCA et les clusters seront utilisées car elles permettent de rapidement fournir un aperçu du set de données, sans entrer dans des traitements trop complexes. Ces dernières ont été présentées en détail en section 2.3.

5.3.2 Techniques supervisées (Classification)

Par opposition aux méthodes non-supervisées, un certain nombre de méthodes de classification supervisées existent. Ces dernières nécessitent une information d'appartenance à une classe au préalable et ne permettent pas de considérer de nouvelles classes qui n'ont pas été prévues lors de la construction du set de données. En l'occurrence elles sont applicables au jeu de données en question car il constitue un lot complet avec des classes prédéfinies.

Linear Discriminant Analysis (LDA)

L'analyse discriminante linéaire part du principe que la variabilité au sein de chaque groupe est égale et que le seul paramètre les distinguant est la position de leur « centre ». Le calcul d'une fonction linéaire séparant les deux groupes permet ensuite de discriminer des échantillons suivant leur position d'un côté ou de l'autre de la droite. Bien qu'elle soit très basique dans son fonctionnement, cette méthodologie a le mérite d'être très robuste et de fournir de bons résultats pour des jeux de données relativement simples. Il arrive cependant que les distributions des deux groupes soient différentes et qu'on doive considérer leur variabilité individuellement. On utilise alors la technique de Quadratic Discriminant Analysis (QDA) qui fournit des résultats bien meilleurs que la LDA. Lorsque plus de deux groupes sont présents (p.ex. N classes) la classification correcte des échantillons nécessitera un maximum de N-1 fonctions discriminantes afin de correctement discriminer entre les groupes.

La principale limitation de cette technique provient du calcul matriciel qui est effectué en arrière-plan par le programme informatique. Celui-ci fait appel à une inversion de matrice et n'est réalisable que si le nombre d'échantillons est plus grand que le nombre de variables à disposition. Ce n'est généralement pas le cas en spectroscopie, où l'on a fréquemment plus de 2000 variables et une centaine d'échantillons. Une solution consiste donc à utiliser les scores de la PCA en lieu et place des mesures originales, ou alors d'effectuer une sélection de variables (voir chapitre 4).

Partial Least Squares – Discriminant Analysis (PLS-DA)

Basée sur la méthode de régression des moindres carrés, la PLS-DA est particulièrement adaptée aux données spectroscopiques qui présentent des variables fortement corrélées. Bien que la régression PLS fût initialement développée pour des analyses quantitatives, l'alternative présentée ici permet l'application à des variables cibles catégoriques, et permet de déterminer l'appartenance à une classe. Pour chaque groupe une droite de régression est créée. Puis, pour chaque nouvel échantillon, le modèle calcule des valeurs de prédiction. La valeur de prédiction est comprise entre [0,1], une valeur de 1 indiquant que l'échantillon provient du même groupe. La difficulté consiste à placer la valeur palier pour déterminer l'appartenance ou non à un groupe car à l'opposé de la LDA, aucun calcul de probabilité n'y est associé. La valeur palier (y) est généralement décidée en comparaison à la valeur prédite (\hat{y} -pred), ou en optimisant le niveau en minimisant les taux de faux positifs (FP) et faux négatifs (FN).

Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA)

La SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) est une méthode de classification dérivée de la PCA. Pour chaque classe identifiée un modèle PCA est calculé. Chaque groupe présent dans le jeu de données sera donc modélisé par un modèle PCA ayant une certaine enveloppe dans l'espace multidimensionnel. La classification de nouveaux échantillons se fait en calculant la valeur projetée dans chaque modèle et retourne un résultat positif lorsque l'échantillon se trouve à l'intérieur de l'enveloppe avec un niveau de confiance donné (F-test). Les limitations de cette technique concernent l'utilisation de ces enveloppes pour se déterminer. Il est en effet possible que les enveloppes de plusieurs groupes se chevauchent et que plus d'un résultat positif soit possible. De plus, le

nombre d'échantillons d'entraînements utilisés pour construire ces enveloppes sont déterminants afin d'avoir une bonne représentativité de la situation réelle.

Support Vector Machines (SVM)

La méthode des supports vecteurs machines (SVM) cherche à placer dans l'espace un hyperplan qui classe correctement les données des k-classes. Le principe des SVM est de projeter les données dans un espace de plus haute dimension (appelé « feature space ») à l'intérieur duquel une séparation linéaire des classes est rendue possible. Cette transition se fait grâce à une fonction *noyau* (Kernel), pouvant prendre des formes polynomiales, gaussiennes, ou sigmoïdes. Cette fonction nécessite un certain nombre de paramètres à fixer, raison pour laquelle les étapes d'optimisation et de validation sont déterminantes à son bon fonctionnement.

Dans le cadre de cette étude le noyau utilisé est un RBF (radial basis function), basé sur une fonction gaussienne, pour lequel deux paramètres doivent être fixés, c et γ [100].

5.3.3 Validation des méthodes statistiques

Une validation des modèles statistiques a été effectuée pour chaque modèle supervisé à l'aide d'un set indépendant de validation. Des 7 répliques initiaux, 5 ont été sélectionnés aléatoirement et forment le set d'entraînement utilisé lors de l'étape d'optimisation (Figure 5.1). Chaque méthode est ainsi individuellement optimisée par validation-croisée. Les deux derniers répliques forment le set de validation et sont utilisés pour évaluer les performances de la méthode, tels que les taux de classification, de faux positifs et de faux négatifs.

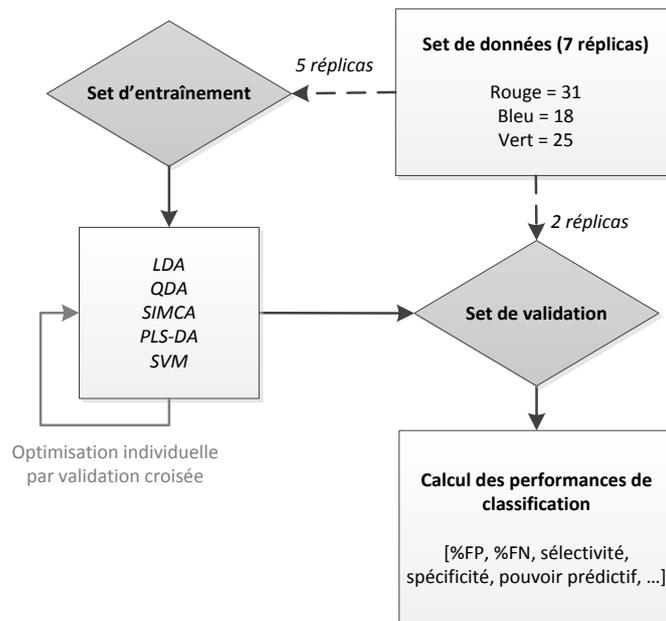


Figure 5.1 : Schéma de la procédure adoptée pour la validation des modèles chimiométriques, basé sur des sets d'entraînement et de validation.

Pour la LDA et QDA, le jeu de données comportant plus de variables que d'échantillons, les scores PCA ont été utilisés comme données d'entrée. Le nombre de données à disposition a également restreint le maximum de composantes utilisables à 5.

Les analyses en composantes principales effectuées pour chaque classe de la SIMCA ont été validées individuellement afin de sélectionner le nombre de composantes optimales à utiliser lors de la classification. La classification dépendant également des frontières entre classes, des taux de significativité de 1, 5 et 10% ont été testés.

Un modèle de régression PLS individuel a été calculé pour chaque classe, selon les variables codées préalablement. Le nombre de composantes à utiliser a été déterminé par validation croisée. Une valeur palier k a été définie selon le principe $\mu - 1\sigma > k$, avec μ la moyenne et σ la déviation standard des données prédites ($y\text{-pred}$).

Les paramètres c et γ optimaux à utiliser dans les modèles SVM ont été déterminés par recherche systématique pour des valeurs allant de 10^{-4} à 10^4 (méthode pas-à-pas, ou « grid search » [100]). Chaque set d'entraînement a été validé par validation croisée. Les paramètres optimaux ont été choisis aussi petits que possible. Lorsque nécessaire une seconde recherche systématique a été entreprise afin d'affiner les valeurs des paramètres.

5.4 RÉSULTATS

5.4.1 Etude exploratoire des peintures

La catégorisation des échantillons a été étudiée selon trois procédures, une classification visuelle, par PCA et par clusters. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 5.4 à 5.6, avec respectivement les catégories chimiques formées, les paires d'échantillons indifférenciés (soulignés) ainsi que le pouvoir discriminant associé, pour les numéros d'échantillons provenant du Tableau 5.3.

Vert (n=25)				
Catégories chimiques	Proportions relatives (%)	Visuelle	PCA	Clustering + ROC (correlation, complete linkage, palier 0.022)
ALK OPH	32	<u>2,8,14</u> <u>17,18,21</u> 22 24	<u>2,8,14</u> <u>17,18,21</u> 22 24	<u>(2),8,14</u> <u>(2),17,18,21</u> 22 24
ALK OPH + NCL	32	<u>7,16</u> <u>9,23</u> 5 25 11 19	<u>5,7,16</u> <u>9,23</u> 25 11 19	<u>5,7,16</u> <u>9,23</u> 25 11 19
ALK ISO	24	<u>3,20</u> <u>10,13</u> 6 12	<u>3,20</u> <u>10,13</u> 6 12	<u>3,20</u> <u>10,13</u> 6 12
ALK OPH + BS	8	<u>1,15</u>	<u>1,15</u>	1 15
ACR + BS	4	4	4	4
Pouvoir discriminant (%)		96.33	95.66	95

Tableau 5.4 : Comparaison de la classification visuelle des peintures, avec les méthodes exploratoires PCA et Clusters pour les peintures vertes.

Rouge (n=31)				
Catégories chimiques	Proportions relatives (%)	Visuelle	PCA	Clustering + ROC (correlation, complete linkage, palier 0.0248)
ALK OPH	45.2	<u>4,17,19,20,23</u>	<u>4,17,19,20,23</u>	<u>2,4,10,17,19,20,23</u> <u>26,27</u> 1 18 24 28 30
		1	1	
		2	2	
		10	10	
		18	18	
		24	24	
		26	26	
		27	27	
		28	28	
ALK ISO	19.4	<u>3,22</u>	3	<u>6,12,22</u> 3 15 16
		6	6	
		12	22	
		15	12	
		16	15	
ALK OPH + NCL	22.6	<u>8,21</u>	<u>8,21</u>	<u>8,21</u> <u>7,11</u> 13 14 9
		<u>13,14</u>	<u>13,14</u>	
		<u>7,11</u>	<u>7,11</u>	
		9	9	
ACR	6.4	5 25	5 25	5 25
ALK OPH + MS	6.4	29 31	29 31	29 31
Pouvoir discriminant (%)		96.98	97.2	94.19

Tableau 5.5 : Comparaison de la classification visuelle des peintures, avec les méthodes exploratoires PCA et Clusters pour les peintures rouges.

Bleu (n=18)				
Catégories chimiques	Proportions relatives (%)	Visuelle	PCA	Clustering + ROC (correlation, complete linkage, palier 0.0210)
ALK OPH	27.8	<u>1,11,14,16</u> 17	<u>1,11,14,16</u> 17	<u>1,11,14,16,17</u>
ALK OPH + NCL	33.3	<u>9,12</u>	<u>9,12</u>	<u>9,12</u>
		<u>5,7</u>	<u>5,7</u>	<u>5,7</u>
		10 6	10 6	10 6
ALK ISO	27.8	2 4	2 4	<u>2,15</u> 4
		8 13 15	8 13 15	8 13
		18	18	18
		3	3	3
Pouvoir discriminant (%)		94.77	94.77	91.5

Tableau 5.6 : Comparaison de la classification visuelle des peintures, avec les méthodes exploratoires PCA et Clusters pour les peintures bleues.

Les résultats FTIR présentés dans les tableaux démontrent que les résines de type alkyde orthophthaliques (ALK OPH) sont parmi les plus communes dans la composition des peintures en spray étudiées. Elles représentent entre 60 et 70% de la population seules ou en combinaison avec une résine nitrocellulosique. Pour chacune des couleurs, une majorité des échantillons présentant une résine ALK OPH restent indifférenciables lorsque comparés deux-à-deux, car ils ne possèdent pas d'autres bandes caractéristiques en plus de celles de l'ALK OPH. Les peintures acryliques (ACR) ne représentent qu'une infime partie de la population générale en comparaison à certaines études antérieures (Buzzini et Massonnet [42], ainsi que Gosse et al [43]). L'utilisation de résines de types alkydes semble tout de même supérieure aux acryliques notamment en raison de leur versatilité et de leur prix, qui les rends plus avantageuses à la production.

Certaines des paires d'échantillons indifférenciables en FTIR possédaient le même producteur. Cela signifie qu'elles peuvent potentiellement avoir la même composition, car produites au même endroit bien que commercialisées sous des noms différents. Afin de se rendre compte de la structure du marché des peintures en spray en Suisse, et définir si ces situations sont fréquentes, les Figure 5.2 à 5.4 ont été construites. Elles illustrent les paires indifférenciées chimiquement, en fonction de leur pays de production, marques et modèles. En prenant comme exemple la population bleue, on y remarque que parmi les trois groupes restés indifférenciés lors de la comparaison visuelle, les échantillons B05 et B07 sont issus du même producteur et représentent deux marques différentes. Les échantillons B11, B14 et B16 sont également liés par le producteur, bien que celui-ci soit représenté dans deux pays différents. L'existence d'un lien chimique n'est donc pas exclue mais demande à être vérifiée auprès des producteurs directement, lesquels sont rarement enclins à fournir de telles informations.

On remarque également sur ces images que les différents types de bonbonnes (artistique, protection, décoration) ne sont pas caractérisées par des compositions particulières. Il n'est ainsi pas possible de définir des propriétés spectrales particulières permettant d'inférer sur la catégorie de la peinture.

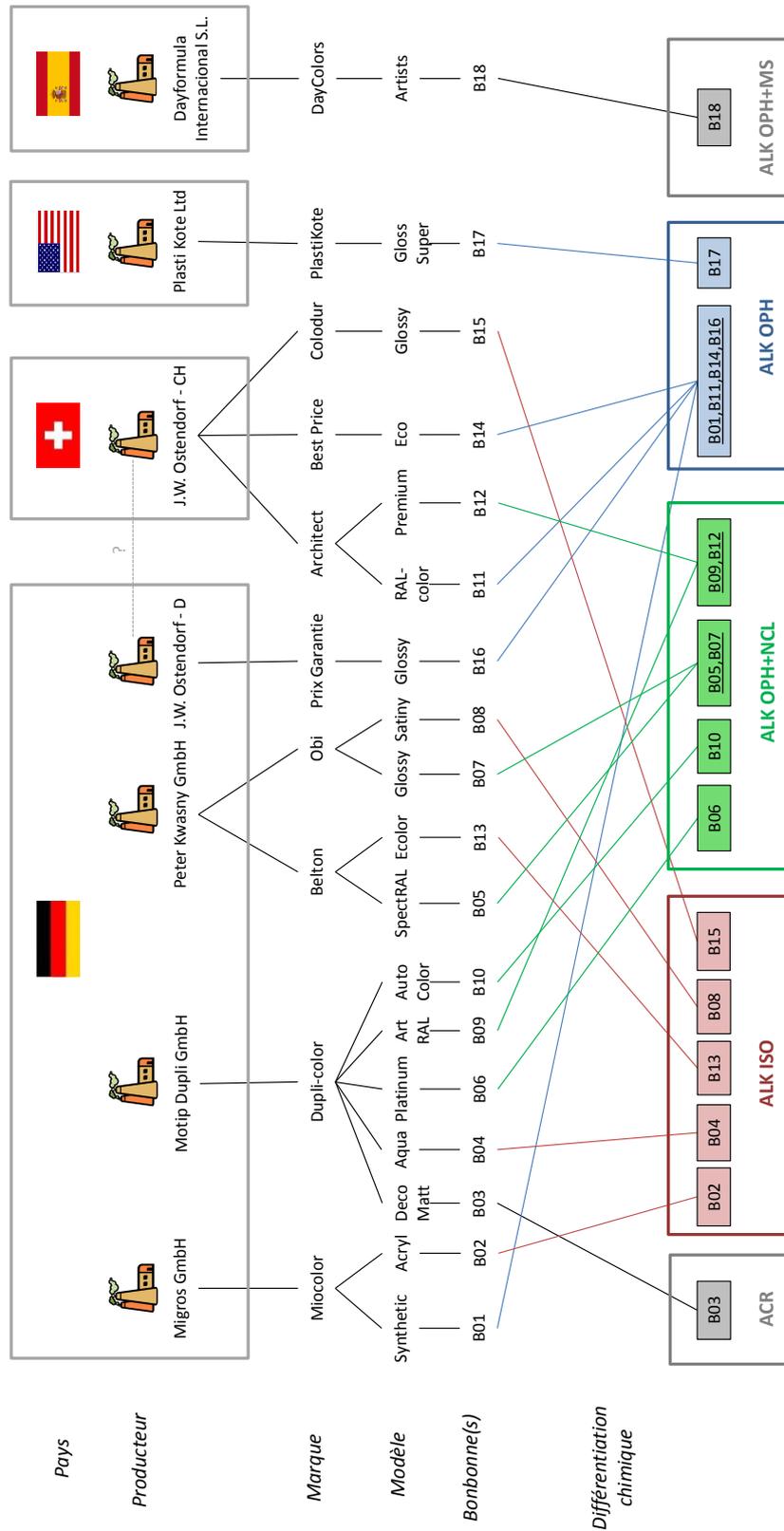


Figure 5.2 : Exemple de liens chimiques observés entre les échantillons de la population bleue, en fonction respectivement de leur pays de production, marques et modèles.

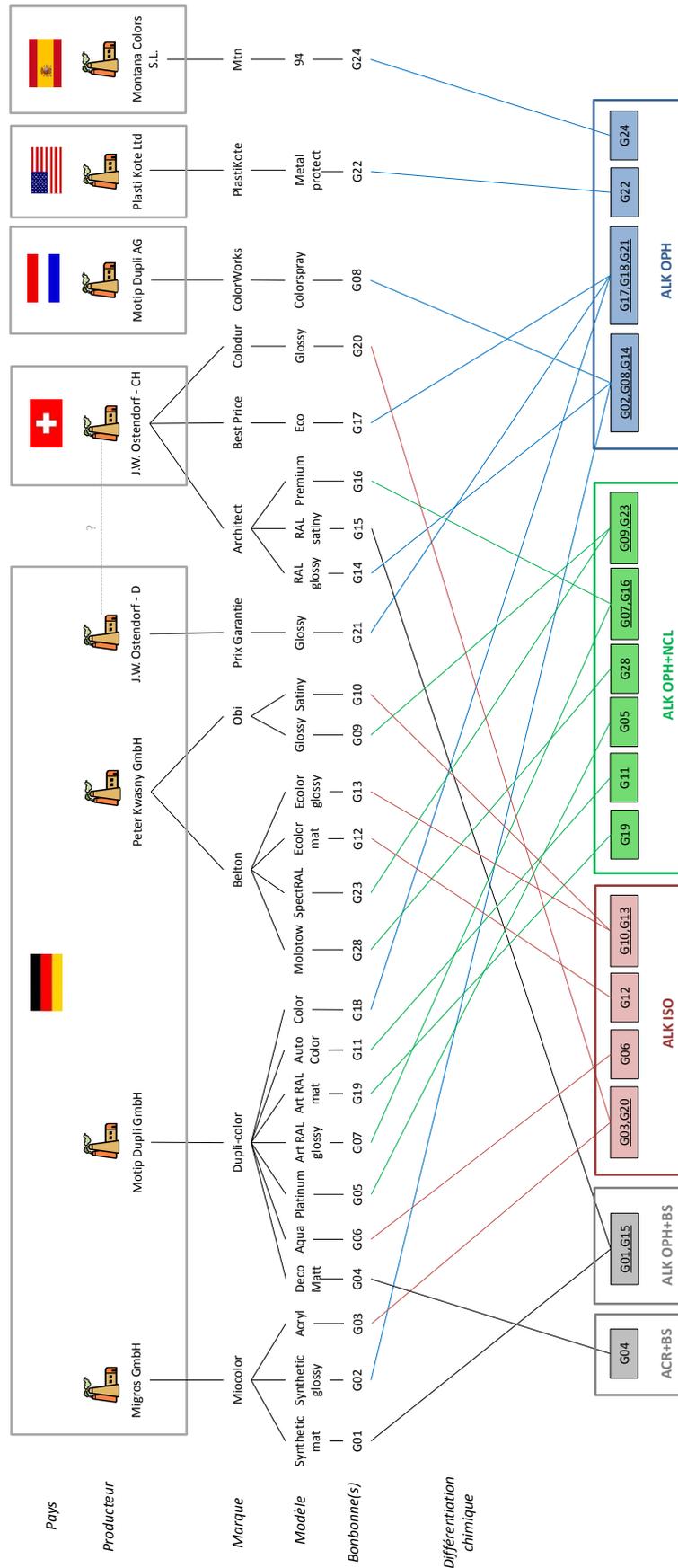


Figure 5.3 : Exemple de liens chimiques observés entre les échantillons de la population verte, en fonction respectivement de leur pays de production, marques et modèles.

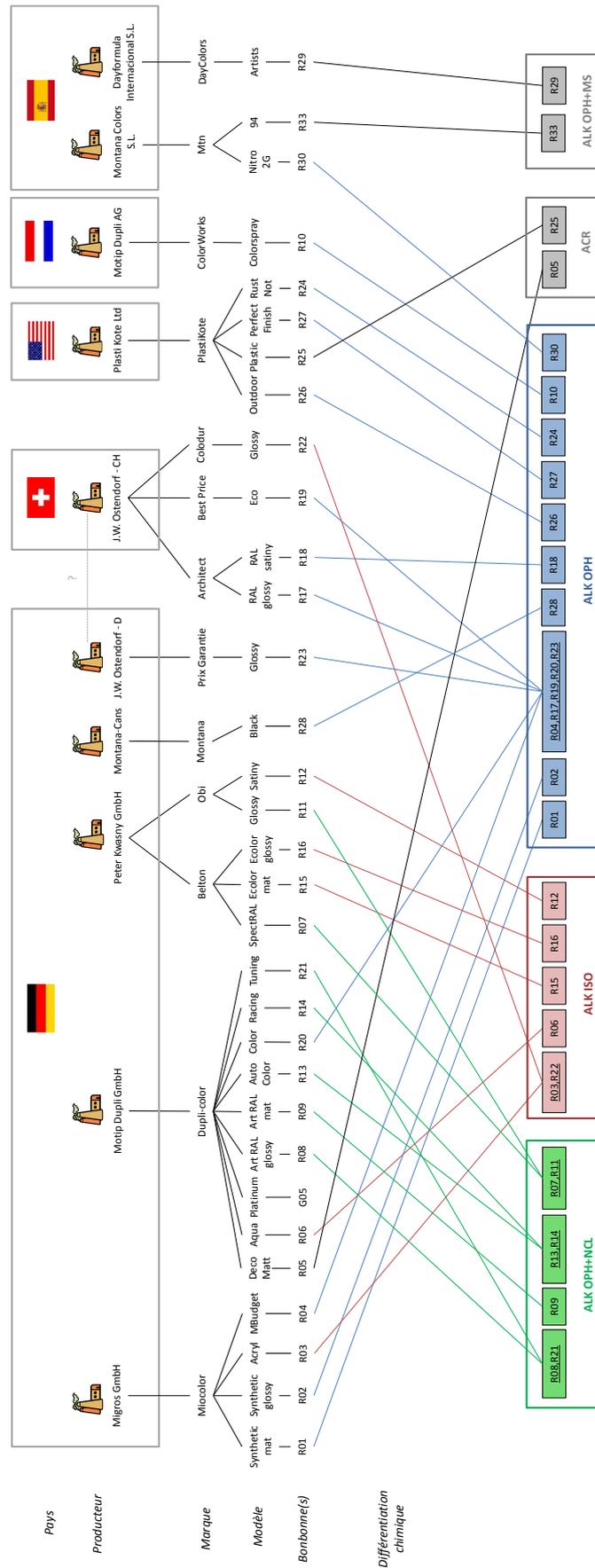


Figure 5.4 : Exemple de liens chimiques observés entre les échantillons de la population rouge, en fonction respectivement de leur pays de production, marques et modèles.

Les producteurs commercialisant leurs peintures sous la forme de nombreuses couleurs, la question se pose également de savoir si la composition reste la même pour l'ensemble de la gamme, ou si des variations sont présentes. Pour les échantillons à disposition il a été observé que la résine principale reste commune sur l'ensemble de la gamme, mais de légères différences spectrales apparaissent selon les couleurs. Ces variations mineures ont été attribuées aux pigments et/ou matières de charge, notamment dans les régions 3000-3500 et 1300-1600 cm^{-1} (Figure 5.5). Dans une perspective de classification, on ne peut ainsi pas généraliser les modèles en formant des classes composées de toutes les couleurs d'une même marque²⁸. Cet élément confirme qu'il est nécessaire de séparer individuellement chaque couleur.

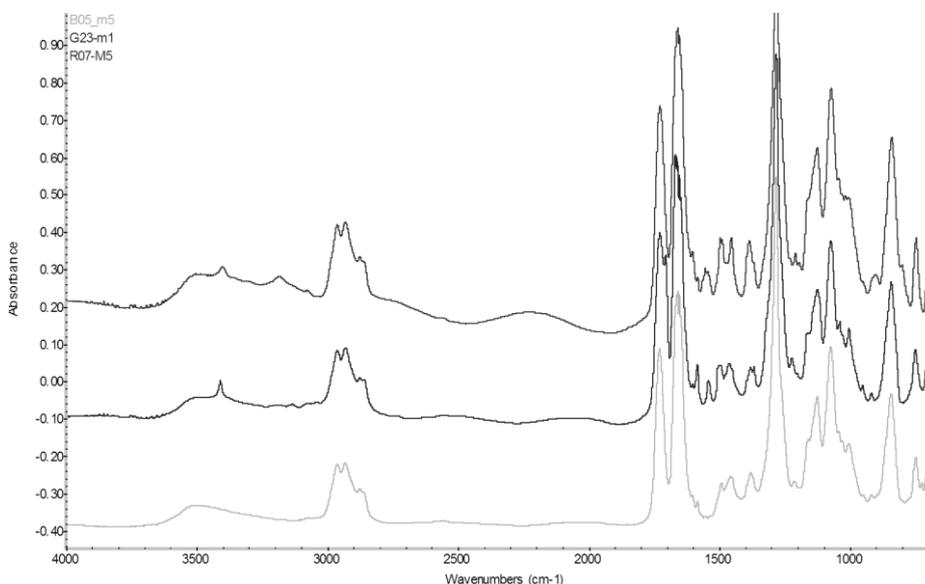


Figure 5.5 : Illustration des différences spectrales pour trois peintures de couleurs différentes provenant de la même marque, en l'occurrence Belton SpectRAL.

Les Figure 5.6 et 5.7 illustrent les résultats obtenus pour les échantillons bleus, avec respectivement l'analyse en composantes principale et l'analyse par clusters. Concernant la comparaison des méthodes, il n'y a que très peu de différences entre la classification visuelle et celle effectuée par PCA. Parmi d'autres, les avantages principaux de la PCA sont un important gain de temps et la possibilité de traiter la totalité des répliques en une seule étape, ce qui permet d'obtenir un aperçu global de la situation. L'attribution à une catégorie chimique n'est pas automatique et devra toujours être vérifiée par la suite, mais

²⁸ La raison principale est l'absence de pics qui peuvent être considérés comme des « marqueurs » pour une marque précise.

la séparation est effectuée de manière logique et évite les erreurs de traitement ou de manipulation.

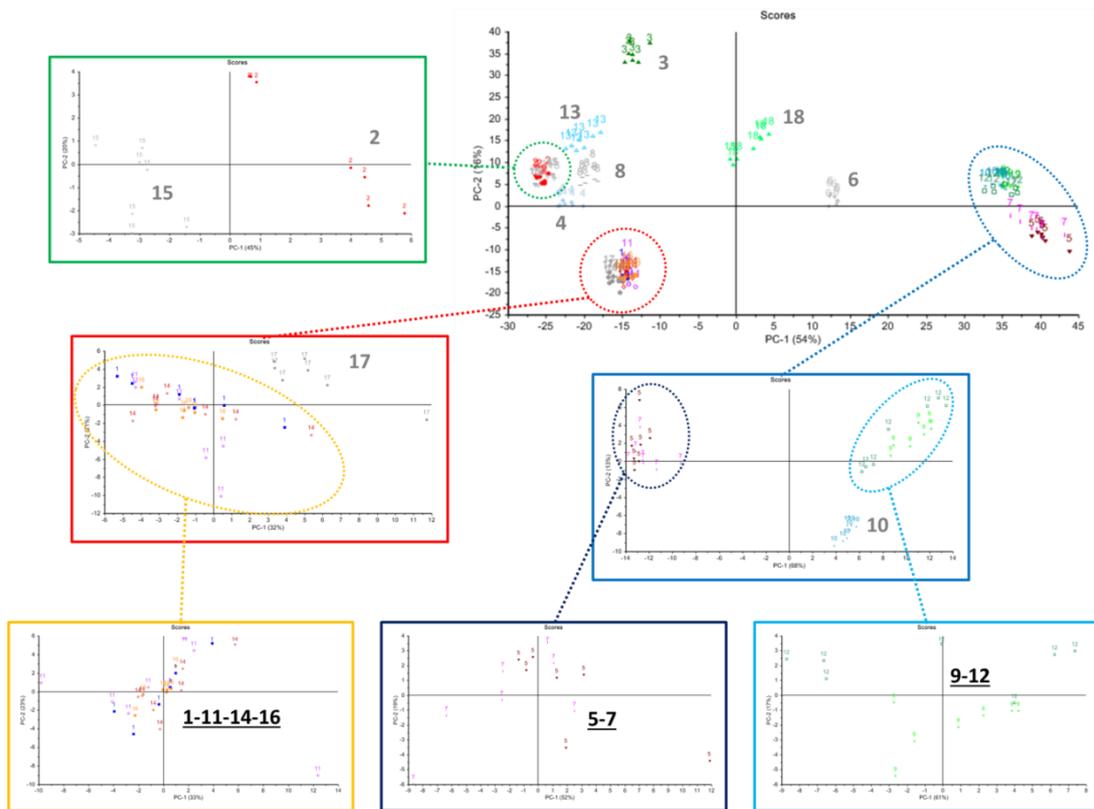


Figure 5.6 : Exemple d'analyse PCA itérative effectuée sur le lot d'échantillons bleus. La PCA initiale est représentée par respectivement 54% et 16% de variance. Les échantillons isolés (p.ex 3,4,6,8,13,18) ont été différenciés des autres. Des PCA additionnelles ont été effectuées sur chacun des groupes présentant 2 ou davantage d'échantillons groupés. Lorsque les échantillons sont distribués aléatoirement sur l'entière du score-plot ils sont considérés indifférenciés (p.ex 1,11,14,16, ou 5,7, ou 9,12).

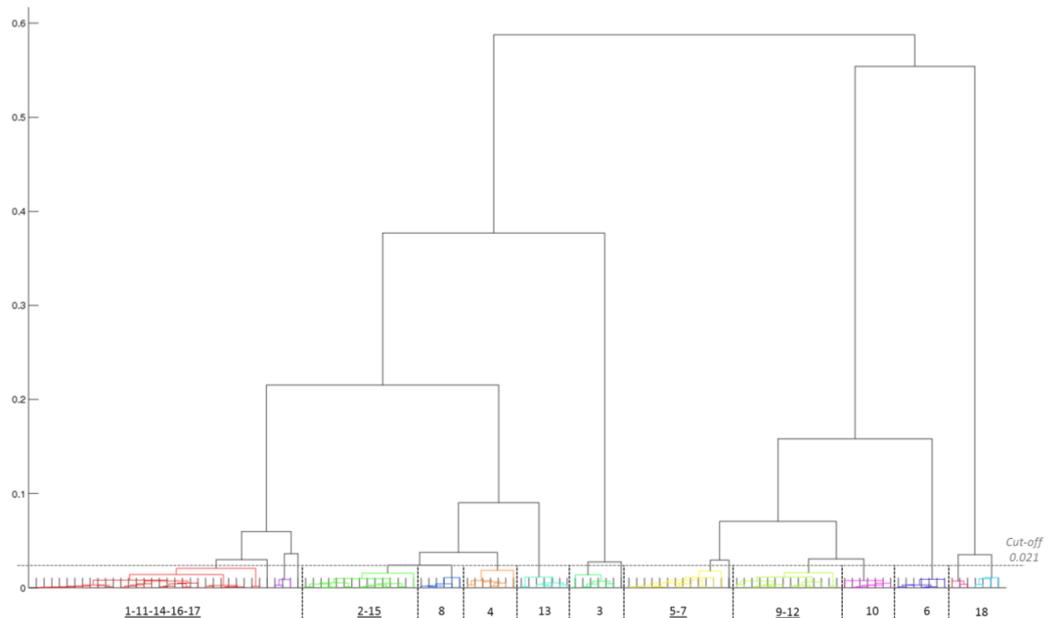


Figure 5.7 : Analyse hiérarchique par clusters des échantillons bleus. Résultats présentés pour une mesure de corrélation ainsi qu'un « complete linkage ». La valeur palier de 0.021 a été déterminée à l'aide de courbes ROC.

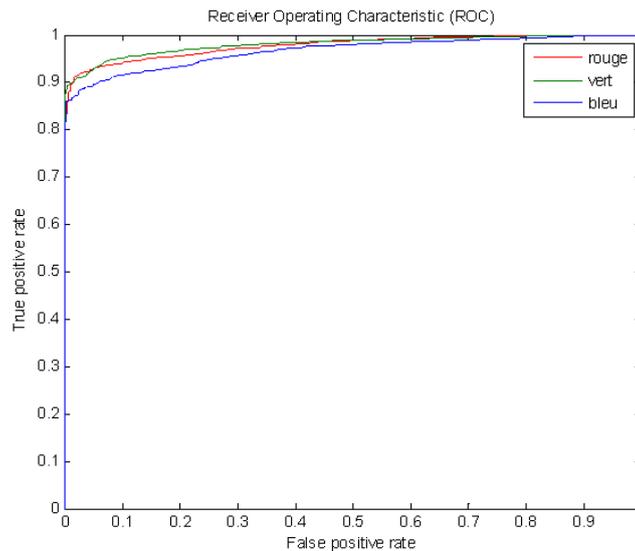


Figure 5.8 : Courbe ROC (Receiver Operating Characteristic) calculées à partir des valeurs de corrélation pour les trois populations étudiées. Les aires sous la courbe (AUC) sont respectivement de 0.9771 (rouge), 0.9798 (vert) et 0.9653 (bleu). Les valeurs paliers optimales permettant de maximiser le taux de vrais positifs et minimiser le taux de faux positifs sont définies et utilisées dans l'analyse hiérarchique par clusters pour produire le dendrogramme.

Les techniques de clustering et la visualisation par dendrogramme ont pour leur part été plus délicates à traiter. Les calculs, et notamment la délimitation du seuil à l'aide de courbes ROC, sont un peu plus complexes que la PCA (Figure 5.8). La méthode de groupage utilisée a également une tendance à isoler certains des répliques, ce qui complique grandement l'observation du dendrogramme ; cela nécessite également une décision de l'expérimentateur, soit de considérer ces répliques dans la réponse ou alors de les définir comme échantillons aberrants (« outliers »). Cette situation a été rencontrée pour l'échantillon numéro 2 vert, qui avait quatre répliques confondus avec le groupe 8-14, et trois autres indifférenciables du groupe 17-18-21. Les méthodes de clustering ont également une forte dépendance aux données initiales et présentent des biais liés aux méthodes de groupage [54, 101]. Certains échantillons non différenciés visuellement ou à l'aide de la PCA l'ont été avec les Clusters, alors que d'autres ont été confondus à l'intérieur de catégories plus grandes.

En définitive, la PCA semble être une méthode très proche de la discrimination visuelle, tout en lui apportant des avantages non négligeables, tels qu'une amélioration de la robustesse, ainsi qu'une diminution du temps et de la complexité des étapes. La PCA est donc une alternative robuste qui permet d'assister lors de la discrimination des échantillons.

Attribution à une classe chimique

Les PCA calculées avec la totalité des échantillons, pour chacune des couleurs, montrent une première séparation en fonction du type de résine. Pour les peintures rouges, la composante principale 1 permet de séparer les résines comportant de l'alkyde orthophthalique (46%), alors que la composante principale 2 permet de séparer selon la présence ou non de nitrocellulose (18%) (Figure 5.9). Les classes chimiques de plus faible importance en terme de taille se retrouvent entre ces dernières car leur variance associée est moindre (p.ex les acryliques).

A l'aide des loadings de la population de référence (P_R), il est possible de calculer les scores que posséderaient de nouveaux échantillons (T_N) à partir de leurs spectres représentés par les absorbances infrarouges (X_N). On parle de « projection » des nouveaux échantillons dans le référentiel donné par les scores des échantillons de référence, selon la formule :

$$T_N = X_N \cdot P_R \quad (33)$$

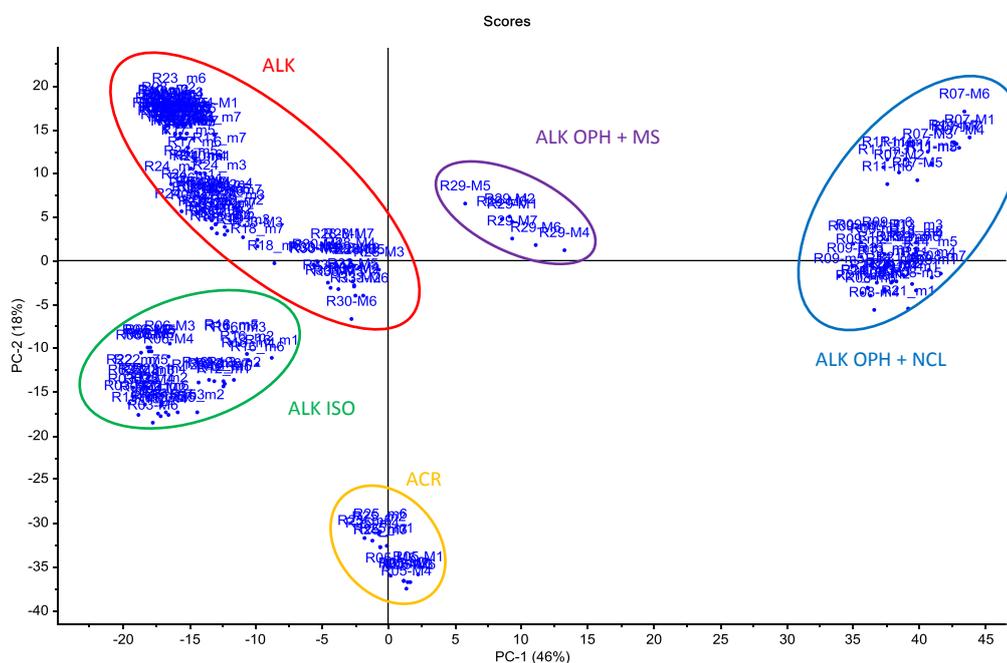


Figure 5.9 : PCA des échantillons de couleur rouge (n= 31) représentée par ses deux premières composantes principales (46% et 18% respectivement). La séparation observée concerne principalement les classes chimiques des échantillons.

Afin de valider la procédure, la technique a été testée par validation croisée en laissant à chaque fois un échantillon de côté et en le testant sur le modèle. L'attribution d'une classe correcte s'est montrée très performante, avec plus de 98% de réponses correctes. Les principales difficultés provenaient des classes représentées par un nombre très faible d'échantillons (p.ex 1 ou 2), qui nécessiteraient davantage de spécimens afin de pouvoir convenablement modéliser leur variance. L'attribution d'une classe en fonction de la position dans l'espace s'est faite visuellement. Il est possible d'introduire une étape de calcul statistique basée sur les ellipses Hotelling de chacune des classes, mais cette solution se rapproche davantage d'une méthode SIMCA et serait plus longue à mettre en place. La projection des échantillons est suffisante afin de rapidement déterminer la classe chimique d'un échantillon.

A titre d'exemple la Figure 5.10 montre la projection des échantillons R02, R06, R08 et R24, dans la PCA des échantillons rouges calculée sans ces derniers. L'attribution de leur classe chimique est rapide et efficace, puis a pu être également confirmée par une observation visuelle des spectres.

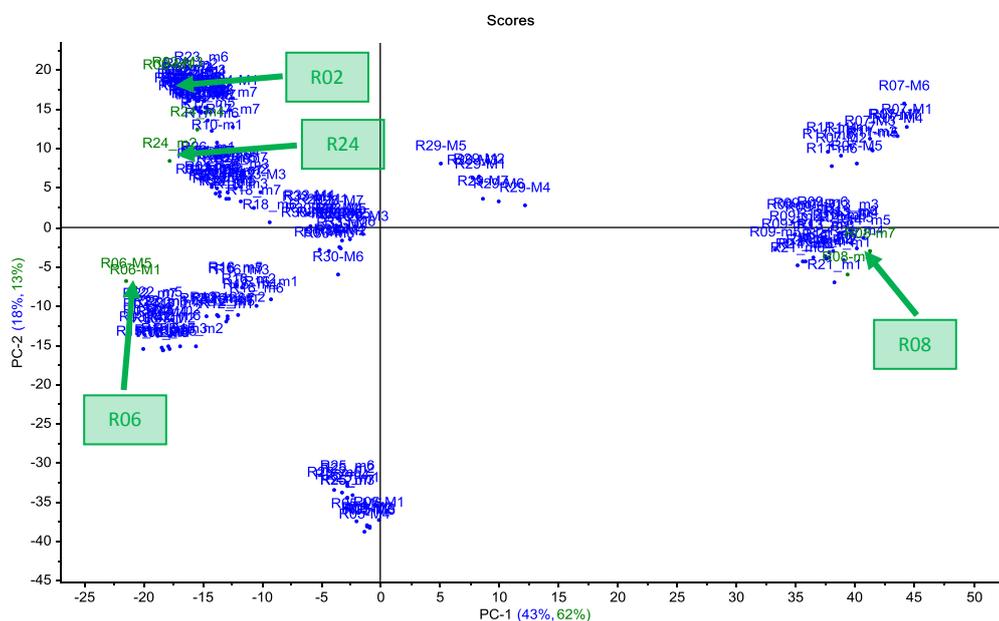


Figure 5.10 : Projection des échantillons R02, R06, R08 et R24 dans un modèle PCA.

Discrimination par des techniques complémentaires

La discrimination parmi les échantillons présentés est basée sur les spectres infrarouges uniquement. L'utilisation de techniques orthogonales ciblant des composés différents

peut permettre une discrimination supplémentaire parmi les paires indifférenciées. Ainsi la microscopie²⁹, et la spectroscopie Raman ont été utilisées afin d'étudier leurs capacités de différenciation supplémentaires. Des tests ont également été réalisés sur certaines paires non différenciées avec la Py-GC/MS.

Les examens en microscopie effectués sur les paires indifférenciées comprenaient notamment: le fond clair (FC), le fond noir (FN), la double polarisation (DP) et des observations en luminescence avec un éclairage UV et des filtres d'observation différents (respectivement A, E4, N21 et GFP de Leica). Les examens ont été effectués sur un microscope Leica DM6000 avec objectif 10x. Les Figure 5.11 à 5.14 présentent les résultats pour certaines des paires indifférenciées en FTIR. Les échantillons B01-B11-B14-B16 notamment restent indifférenciables également par microscopie. Les échantillons G02 (respectivement à G08-G14), ainsi que la paire B09-B12 présentent des différences de luminescence. La liste complète des discriminations effectuées est indiquée dans le Tableau 5.7.

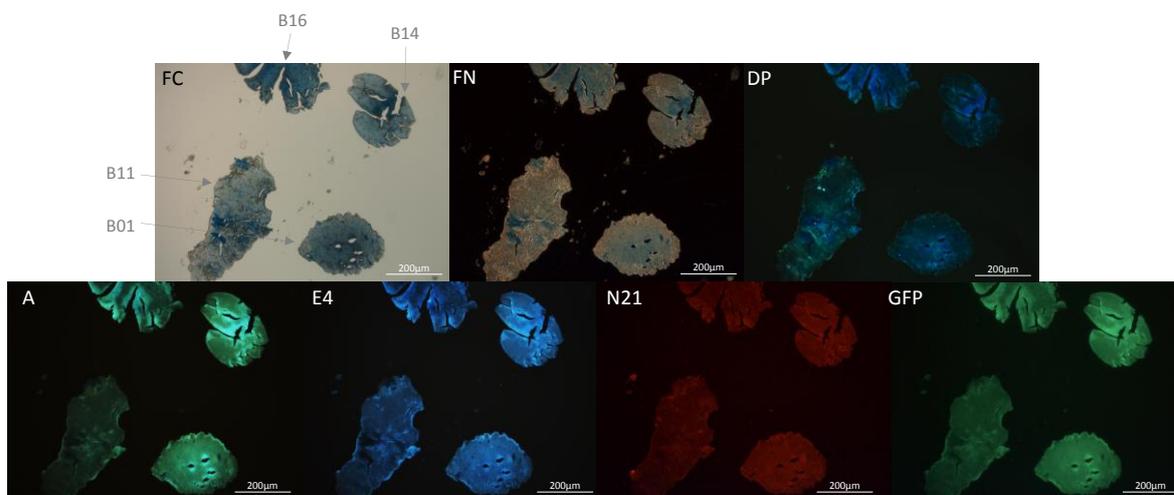


Figure 5.11 : Examens microscopiques effectués sur les échantillons B01, B11, B14 et B16, qui ne présentent pas de différences visibles. Les différents éclairages utilisés sont fond clair (FC), fond noir (FN), double polarisation (DP) et luminescence à l'aide des filtres A, E4, N21 et GFP.

²⁹ La microscopie devrait habituellement être utilisée en tout début de séquence analytique et constituer le premier examen des peintures. Dans le cas présent ces dernières étaient volontairement optiquement indifférenciables, et des techniques de microscopie en double polarisation et en fluorescence ont été appliquées ultérieurement afin de potentiellement les distinguer.

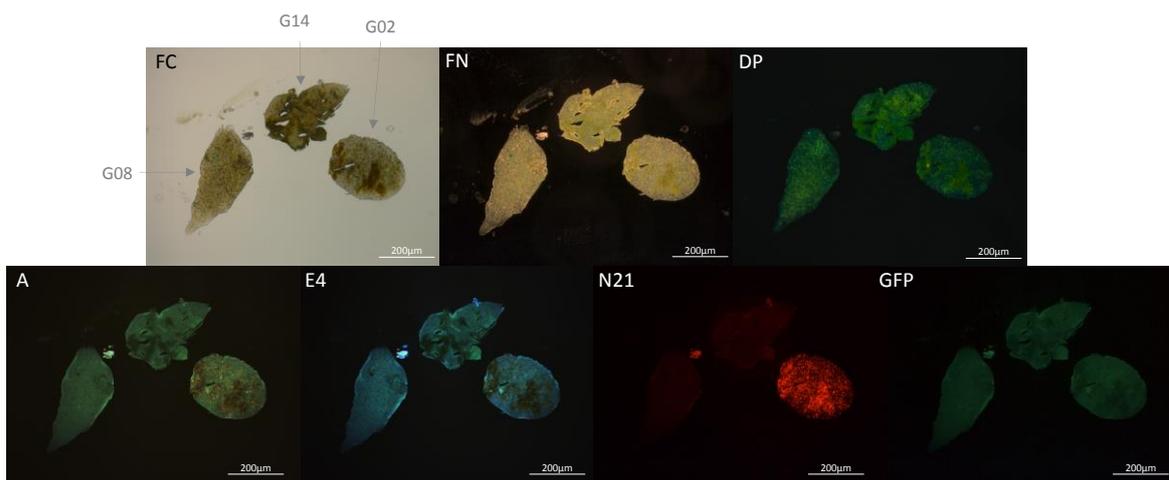


Figure 5.12 : Examens microscopiques effectués sur les échantillons G02, G08 et G14, pour lesquels seul l'échantillon G02 présente une différence de luminescence lorsqu'observée avec le filtre N21. Les différents éclairages utilisés sont fond clair (FC), fond noir (FN), double polarisation (DP) et luminescence à l'aide des filtres A, E4, N21 et GFP.

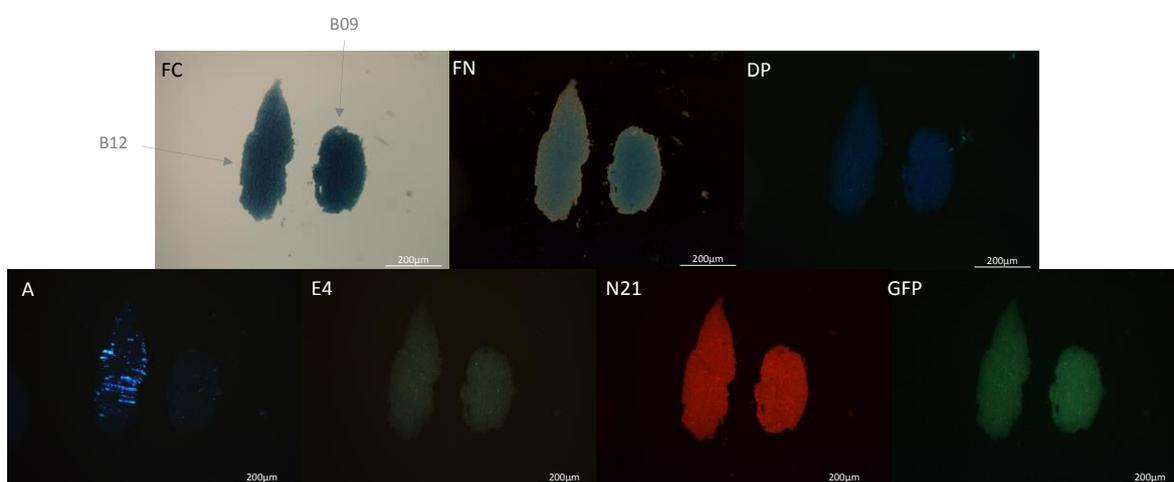


Figure 5.13 : Examens microscopiques effectués sur les échantillons B09 et B12, qui présentent une différence de luminescence lorsqu'observées avec le filtre A. Les différents éclairages utilisés sont fond clair (FC), fond noir (FN), double polarisation (DP) et luminescence à l'aide des filtres A, E4, N21 et GFP.

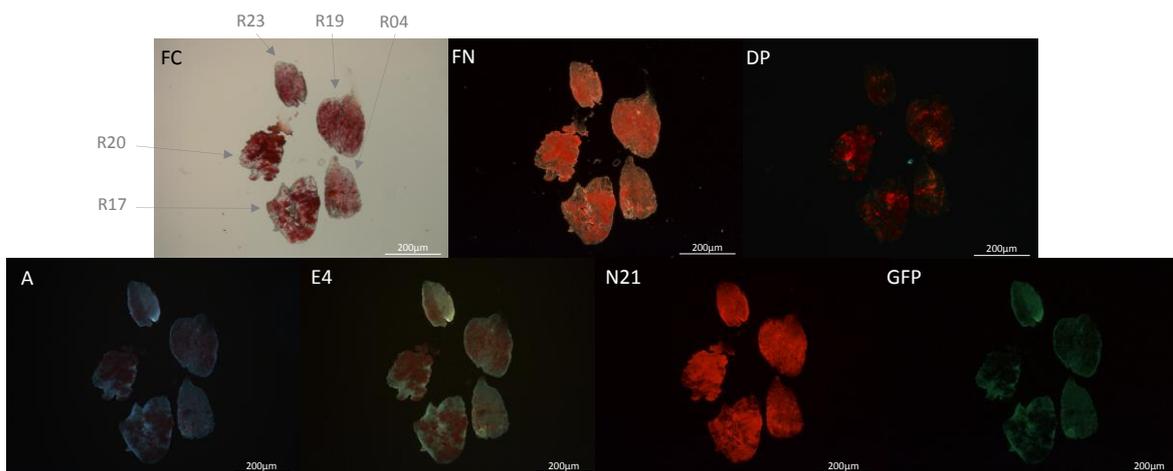


Figure 5.14 : Examens microscopiques effectués sur les échantillons R04, R17, R19, R20 et R23, qui ne présentent pas de différences visibles. Les différents éclairages utilisés sont fond clair (FC), fond noir (FN), double polarisation (DP) et luminescence à l'aide des filtres A, E4, N21 et GFP.

L'appareil utilisé pour les analyses en Raman est un spectromètre InVia Renishaw équipé des lasers 785nm HPNIR et 633nm HeNe. Sur les 33 paires restées indifférenciées en FTIR, 5 ont pu être distinguées à l'aide du Raman. Il s'agit notamment des groupes G2-G8-G14, et de G7-G16 parmi les peintures vertes et finalement de la paire R3-R22 parmi les peintures rouges. Les échantillons ayant été choisis pour leurs couleurs similaires, ces différences ne concernent pas les pigments principaux mais certaines variations dans la ligne de base des échantillons (fluorescence) et/ou pics mineurs, comme illustré sur la Figure 5.15.

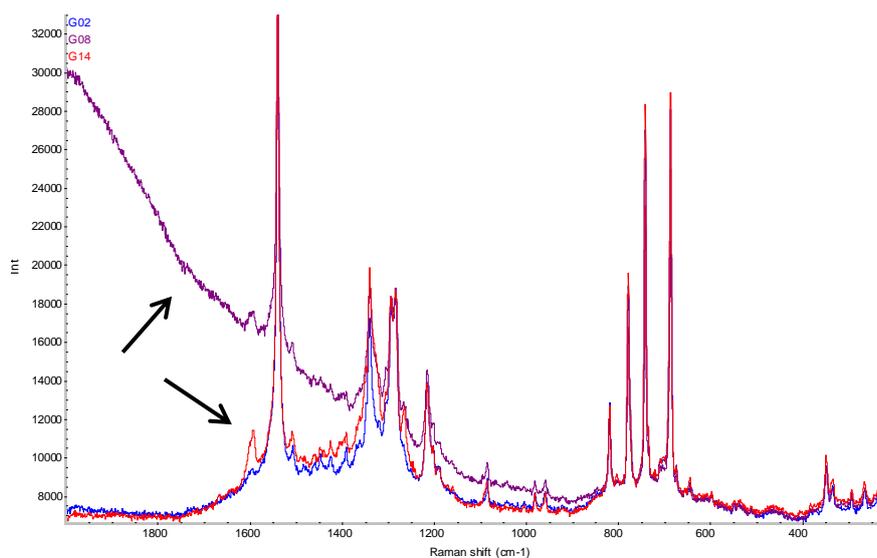


Figure 5.15 : Analyses Raman effectuées sur le groupe d'échantillons indifférenciés en FTIR G02-G08-G14. Des différences sont visibles entre les échantillons notamment au niveau de la ligne de base et/ou du pic à 1600cm-1 (indiqués par des flèches).

	FTIR	Raman	Microscopie
Rouge	<u>R04,R17,R19,R20,R23</u>	<u>R04,R17,R19,R20,R23</u>	<u>R04,R17,R19,R20,R23</u>
	<u>R03,R22</u>	R03,R22	<u>R03,R22</u>
	<u>R07,R11</u>	<u>R07,R11</u>	<u>R07,R11</u>
	<u>R13,R14</u>	<u>R13,R14</u>	<u>R13,R14</u>
	<u>R08,R21</u>	<u>R08,R21</u>	<u>R08,R21</u>
Vert	<u>G02,G08,G14</u>	G02,G08,G14	<u>G02,G08,G14</u>
	<u>G17,G18,G21</u>	<u>G17,G18,G21</u>	<u>G17,G18,G21</u>
	<u>G09,G23</u>	<u>G09,G23</u>	<u>G09,G23</u>
	<u>G07,G16</u>	G07,G16	<u>G07,G16</u>
	<u>G10,G13</u>	<u>G10,G13</u>	<u>G10,G13</u>
	<u>G03,G20</u>	<u>G03,G20</u>	<u>G03,G20</u>
	<u>G01,G15</u>	<u>G01,G15</u>	<u>G01,G15</u>
Bleu	<u>B01,B11,B14,B16</u>	<u>B01,B11,B14,B16</u>	<u>B01,B11,B14,B16</u>
	<u>B09,B12</u>	<u>B09,B12</u>	<u>B09,B12</u>
	<u>B05,B07</u>	<u>B05,B07</u>	<u>B05,B07</u>

Tableau 5.7 : Résumé des observations entre les échantillons restés indifférenciables par FTIR, puis analysés par Raman et Microscopie. Les échantillons présentant des différences sont indiqués en gras.

Des tests ont également été réalisés par Py-GC/MS sur des échantillons non différenciés, respectivement les paires B05-B07 et B11-B16. Les échantillons B05 et B07 sont qualitativement non différenciables. Les pyrogrammes sont reproductibles pour les 3 mesures répliquées effectuées et aucune différence semi-quantitative n'est présente visuellement entre les deux échantillons. Concernant la paire B11 et B16, il existe une petite différence qualitative sur un pic minoritaire, observée visuellement. Néanmoins, une intégration des pics, normalisés à l'aire totale, puis traités statistiquement par PCA et Clusters, ne permet pas de différencier ces deux échantillons. Davantage de tests devraient être effectués sur d'autres paires non différenciés afin de définir plus précisément les capacités de discrimination de la méthode.

Les résultats du Tableau 5.7 permettent de remarquer des tendances. En effet, parmi les échantillons ayant été différenciés par des techniques complémentaires, aucun ne provenaient du même producteur. Il semblerait donc que ces techniques analytiques soient utiles et permettent une différenciation supplémentaire, sans doute basée sur des constituants mineurs de la peinture. Dans ces cas de figure, le risque de correspondance fortuite pour deux échantillons est diminué.

En revanche, pour les peintures issues d'un même producteur, ces techniques supplémentaires n'ont pas permis de les différencier davantage. Il est donc probable (mais pas certain) que ces peintures aient une composition très proche voire identique.

5.4.2 Classification des peintures

Cinq méthodes de classification supervisées ont été comparées. Les résultats de la validation par le set de test sont présentés, avec des analyses de la performance telles

que les erreurs de classification et taux de faux positifs et de faux négatifs. Les résultats statistiques sont présentés en deux catégories : les méthodes permettant des classifications multi-classes, et les méthodes ne permettant d'attribuer un échantillon inconnu qu'à une seule classe à la fois (simple-classe).

Lorsque des méthodes simple-classe sont utilisées (LDA, QDA et SVM), la classe la plus proche de l'échantillon qui est testé est choisie et un résultat obligatoirement retourné. Cela signifie que dans certaines situations la classification de l'échantillon est « forcée », et une erreur entraînera un taux similaire de faux positifs et faux négatifs. LDA et SVM présentent des résultats relativement proches sur tous les jeux de données, avec un léger avantage pour SVM qui obtient de meilleurs taux de classification correcte ainsi que davantage de vrais positifs (Tableau 5.8). La valeur du paramètre C a été choisie la plus basse possible afin de garder le moins possible d'échantillons du mauvais côté de l'hyperplan tout en conservant une meilleure classification. Cet effet s'est montré efficace, car les seules erreurs observées dans la classification SVM concernaient des échantillons indifférenciables lors la première partie de cette étude (par exemple les échantillons bleus 1-11-14-16). La QDA présentait des résultats moins bons que les autres méthodes. Bien que le taux de classification correcte est acceptable et représente environ 93%, cette mesure est grandement affectée par les vrais négatifs qui sont fortement influencés par l'attribution simple-classe des méthodes. La sensibilité et le taux de faux négatifs sont respectivement plus bas et plus haut que pour LDA et SVM, car environ 50-70% des échantillons du set d'entraînement ont été mal classifiés. Cet effet semble lié à la forte superposition des classes et au fait que le classificateur QDA n'est pas capable de les distinguer. Malgré le fait qu'aucune classe n'ait été sous-représentée dans le set d'entraînement, une sur-estimation des données d'entraînement a eu lieu (presque 100% de classification correcte en entraînement), et la méthode n'était pas capable par la suite de correctement prédire les échantillons du set de validation.

Mesure	Calcul	ROUGE			BLEU			VERT		
		LDA (5 comp.)	QDA (5 comp.)	SVM (C=0.001, $\gamma=0.01$)	LDA (5 comp.)	QDA (5 comp.)	SVM (C=0.0001, $\gamma=0.001$)	LDA (5 comp.)	QDA (5 comp.)	SVM (C=0.0001, $\gamma=0.01$)
Vrai positif	<i>a</i>	47	22	56	23	15	26	43	18	44
Faux positif	<i>b</i>	15	40	6	13	21	10	7	38	6
Faux négatif	<i>c</i>	15	40	6	13	21	10	7	38	6
Vrai négatif	<i>d</i>	1845	1820	1854	599	591	602	1193	1156	1194
Taux de classification correcte	$(a + d)/n$	0.9844	0.9584	0.9938	0.9599	0.9352	0.9691	0.9888	0.9392	0.9904
Taux de mauvaise classification	$(b + c)/n$	0.0156	0.0416	0.0062	0.0401	0.0648	0.0309	0.0112	0.0608	0.0096
Sensibilité	$a/(a + c)$	0.7581	0.3548	0.9032	0.6389	0.4167	0.7222	0.86	0.3214	0.88
Spécificité	$d/(b + d)$	0.9919	0.9785	0.9968	0.9788	0.9657	0.9837	0.9942	0.9682	0.995
Taux de faux négatif	$c/(a + c)$	0.2419	0.6452	0.0968	0.3611	0.5833	0.2778	0.14	0.6786	0.12
Taux de faux positif	$b/(b + d)$	0.0081	0.0215	0.0032	0.0212	0.0343	0.0163	0.0058	0.0318	0.005
Pouvoir prédictif positif	$a/(a + b)$	0.7581	0.3548	0.9032	0.6389	0.4167	0.7222	0.86	0.3214	0.88
Pouvoir prédictif négatif	$d/(c + d)$	0.9919	0.9785	0.9968	0.9788	0.9657	0.9837	0.9942	0.9682	0.995
Pouvoir de diagnostic général	$(b + d)/n$	0.9677	0.9677	0.9677	0.9444	0.9444	0.9444	0.96	0.9552	0.96

Tableau 5.8 : Comparaison des performances de trois méthodes de classification simple-classe. LDA, QDA et SVM ont été individuellement entraînées par validation croisée. Les résultats sont présentés pour la validation à l'aide d'un set de test indépendant.

Pour les méthodes multi-classes, l'attribution d'un échantillon inconnu à une classe est décidé séquentiellement pour chaque classe du modèle selon des critères statistiques ou des valeurs paliers. Un échantillon peut donc obtenir de nombreux résultats positifs et appartenir à plusieurs classes. Dans ce cas de figure, les faux positifs ont une importance particulière dans l'évaluation des performances. Les faux négatifs sont également importants car un résultat n'est pas nécessairement obligatoire et un échantillon peut n'être attribué à aucune classe. La SIMCA et PLS-DA ont toutes deux obtenus des taux de classification correcte de l'ordre de 94-96% (respectivement 91% pour PLS-DA rouge) (Tableau 5.9). Selon les divers indicateurs de performance calculés, la SIMCA est meilleure que la PLS-DA en termes de prédictions (vrais positifs), mais moins bonne concernant les faux positifs lorsqu'une forte superposition des classes existe (p.ex les catégories ALK OPH).

Mesure	Calcul	ROUGE		BLEU		VERT	
		PLS-DA (>0.01)	SIMCA (10%)	PLS-DA (>0.1)	SIMCA (10%)	PLS-DA (>0.1)	SIMCA (10%)
Vrai positif	a	42	56	23	34	27	45
Faux positif	b	140	96	18	34	33	35
Faux négatif	c	20	6	13	2	23	5
Vrai négatif	d	1720	1764	594	578	1167	1165
Taux de classification correcte	$(a + d)/n$	0.9168	0.9469	0.9522	0.9444	0.9552	0.968
Taux de mauvaise classification	$(b + c)/n$	0.0832	0.0531	0.0478	0.0556	0.0448	0.032
Sensibilité	$a/(a + c)$	0.6774	0.9032	0.6389	0.9444	0.54	0.9
Spécificité	$d/(b + d)$	0.9247	0.9484	0.9706	0.9444	0.9725	0.9708
Taux de faux négatif	$c/(a + c)$	0.3226	0.0968	0.3611	0.0556	0.46	0.1
Taux de faux positif	$b/(b + d)$	0.0753	0.0516	0.0294	0.0556	0.0275	0.0292
Pouvoir prédictif positif	$a/(a + b)$	0.2308	0.3684	0.561	0.5	0.45	0.5625
Pouvoir prédictif négatif	$d/(c + d)$	0.9885	0.9966	0.9786	0.9966	0.9807	0.9957
Pouvoir de diagnostic général	$(b + d)/n$	0.9677	0.9677	0.9444	0.9444	0.96	0.96

Tableau 5.9 : Comparaison des performances de deux méthodes de classification multi-classe. SIMCA et PLS-DA ont été individuellement entraînées par validation croisée. Les résultats sont présentés pour la validation à l'aide d'un set de test indépendant.

Sur la base des résultats, définir la meilleure méthode de classification n'est pas trivial, car de nombreux paramètres doivent être pris en considération. Le choix doit également être basé sur des questions pratiques qui, dans ce cas de figure, concernent le fait de fournir une information d'enquête sur une éventuelle source (bonbonne) de peinture en spray pouvant correspondre à un graffiti inconnu. Dans cet exemple, l'intérêt est de fournir une liste de sources potentielles, sans forcément la restreindre à un nombre précis. Il est préférable d'avoir une liste plus longue (incluant donc des éventuels faux positifs), et d'éviter de passer à côté de la bonbonne correspondante (minimiser les risques de faux négatifs). De ce point-de-vue, les méthodes multi-classes sont donc préférables car elles ne se restreignent pas à attribuer l'échantillon à une seule classe. Ainsi, la méthode SIMCA semble la plus adaptée car elle fournit de très bons résultats de classification, et le plus faible taux de faux négatifs. D'un point de vue computationnel elle a également l'avantage sur la PLS-DA de calculer la probabilité d'appartenance à une classe selon des F-test (test de Fisher), mesure de la distance critique au centre du groupe. La PLS-DA pour sa part nécessite une valeur de palier, qui peut être critiquée pour son manque d'objectivité et d'approche statistique continue.

Validation de la méthode SIMCA

La SIMCA a fourni des résultats équivalents sur chaque population d'échantillons avec des taux de classification de 94-97%. Ces résultats sont très bons car entre 3-5% de la population représente des échantillons réellement indifférenciables en FTIR puisque présentant la même composition chimique. Leurs classes sont donc complètement confondues. La Figure 5.16 illustre la distance entre les classes pour les échantillons de la population bleue. Une plus grande distance implique une meilleure séparation et un risque de faux positifs moindre. Comme attendu, une majorité des échantillons sont relativement proches (distance inférieure à 3000, coloration rouge) car ils sont également proches dans leur composition. Les échantillons indifférenciables présentent pour leur part des distances inférieures à 1000. Sur les 34 faux positifs observés sur ce jeu de données, 24 étaient dus à des paires considérées indifférenciées dans la partie 5.4.1 (1-11-14-16, 5-7 et 9-12). Selon les éléments présentés auparavant concernant la production des peintures, et le fait qu'elles peuvent provenir du même endroit, ces mauvaises classifications ont un sens et une justification chimique. Les performances du modèle ne peuvent donc pas être davantage améliorées.

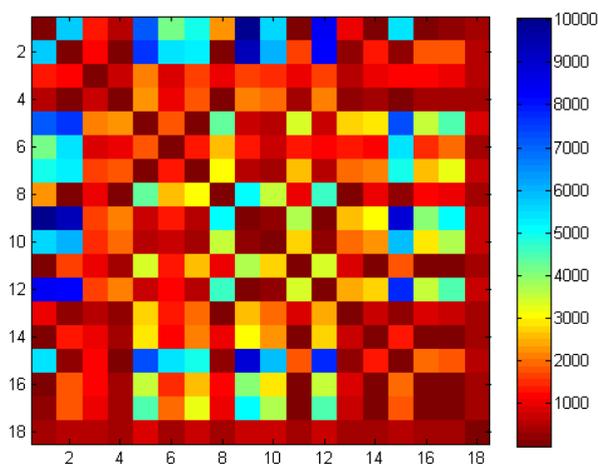


Figure 5.16 : Distance calculées entre les 18 classes du modèle SIMCA, construit avec les échantillons bleus.

Tests à l'aveugle

Finalement, des tests à l'aveugle ont été entrepris afin de valider la procédure adoptée et de comparer son efficacité avec les recherches dans les banques de données telles qu'elles sont effectuées aujourd'hui. Trois échantillons de chacune des trois couleurs (nommés A à I) ont été choisis aléatoirement par un collaborateur et l'ensemble de la

procédure statistique a été appliquée à l’aveugle sur ces derniers. En parallèle, une recherche classique à l’aide des banques de données commerciales a été effectuée. Cette recherche fournit des résultats sous la forme d’index de qualité de 0 à 100. Les résultats supérieurs à 90 ont été conservés et sont reportés dans le Tableau 5.10.

Echantillon n°	Couleur	SIMCA hits (10% intervalle confiance)	Recherche banque de données classique (résultats présentant une correspondance >90%, par ordre décroissant)	Solution (attribution correcte)
A	Rouge	R03 ,R06,R12,R22	R22, R03 ,R12,R06,R15	R03
B	Rouge	R04,R10, R17 ,R20,R23,R24	R17 ,R19,R02,R20,R04	R17
C	Rouge	R30	R30	R30
D	Bleu	B11,B14, B17	B17 ,B16,B11,B01,B14	B17
E	Bleu	B09 ,B12	B12, B09 ,B10,B05	B09
F	Bleu	B04, B15	B15 ,B13,B02,B08,B04	B15
G	Vert	G05 ,G16	G07,G16, G05	G05
H	Vert	G14, G17 ,G18	G15,G02,G22,G08,G18	G17
I	Vert	G01 ,G15	G01 ,G15,G14	G01

Tableau 5.10 : Tests à l’aveugle des recherches dans les bases de données commerciales, comparées à une classification SIMCA pour 9 échantillons inconnus.

Selon les 9 échantillons à disposition, tous ont été correctement classifiés par la SIMCA, à savoir que leur classe réelle a été fournie dans la liste des candidats conjointement à quelques faux positifs. Les résultats sont légèrement supérieurs à la recherche classique, qui comporte un résultat faux négatif et des listes de faux positifs supérieures. Selon la perspective de fournir une information d’enquête, les deux méthodes fonctionnent de manière satisfaisante car la véritable source se trouvait dans la liste transmise (à part le H pour la recherche classique). C’est cet élément qui est le plus important, car cette information peut être décisive lorsque des recherches sont entreprises au domicile d’un suspect par exemple. Il est également possible de combiner ces recherches avec des analyses PCA subséquentes car, pour certains des échantillons, les candidats fournis par la méthode ne font pas partie des paires indifférenciées des Tableau 5.4 à 5.6.

5.5 APPLICATION À UNE PROCÉDURE COMPARATIVE FORENSIQUE

Une procédure typique d’analyse a été proposée dans [102]. Elle présente deux parties différentes, respectivement la séquence analytique comparative lorsqu’un échantillon de

référence est disponible, et la recherche dans les bases de données lorsqu'aucune source n'est disponible. Les exemples de traitements statistiques présentés dans ce chapitre réfèrent directement à ces deux parties.

La première partie a présenté l'évaluation et l'interprétation de résultats analytiques en utilisant les fréquences d'apparition calculées à partir des spectres infrarouges. Une étude de marché et la discrimination des échantillons au moyen de techniques exploratoires comme la PCA ou HCA ont été utilisés. L'utilité des statistiques multivariées est également de calculer rapidement des fréquences d'apparition pour une composition chimique précise au sein d'une population d'échantillons optiquement similaires. L'indépendance entre composition chimique et couleur n'est pas véritablement démontrée et certaines couleurs peuvent présenter des combinaisons de résines/additifs plus communes que d'autres (p.ex. les peintures blanches ou noires). Cependant les résultats obtenus pour les trois populations à disposition (rouge, vert et bleu) présentent des fréquences similaires ainsi que les mêmes catégories chimiques. La discrimination au sein d'autres couleurs sera vraisemblablement proche, bien que de légères différences puissent apparaître.

La deuxième partie concernait la recherche dans des banques de données de spectres infrarouges lorsqu'aucune source potentielle n'est retrouvée. Des méthodes de classification supervisées ont été comparées et les méthodes multi-classes privilégiées. Ces dernières permettent d'obtenir des taux de faux négatifs plus faibles ainsi qu'un taux de faux positifs légèrement plus élevé mais considéré non problématique dans ce cas de figure. Comme pour chaque banque de données, les performances de classification dépendent grandement de la taille et de la nature des échantillons compris. Dans l'exemple présenté, cela correspond à toutes les couleurs présentant un RAL spécifique. Cela implique également que la couleur de la trace soit établie préalablement à la recherche dans la banque de données si une bonne potentielle est recherchée. Une recherche globale dans la base de données sans mention de la couleur est toutefois possible si une composition spécifique est recherchée. En ce sens, cela rejoint l'analyse exploratoire présentée dans la première partie et des fréquences d'apparition peuvent être obtenues de la même manière. Il est nécessaire également de mentionner que dans cette procédure le spectre infrarouge uniquement est utilisé. La combinaison avec d'autres techniques analytiques est possible afin d'augmenter le pouvoir discriminant.

Finalement, l'utilité de la SIMCA est également de pouvoir ajouter de nouvelles classes et/ou catégories à tout moment, tout en proposant des performances légèrement meilleures qu'une procédure standard de recherche. De nouvelles formulations peuvent être ajoutées périodiquement sans nécessité de devoir recalculer et valider un modèle avec tous les échantillons. C'est un très grand avantage pour l'utilisation pratique et le maintien de la banque de données. En contrepartie, l'un des désavantages de la SIMCA est la nécessité d'avoir des échantillons mesurés dans des conditions identiques (nombre et position des variables). Il n'est pas encore possible d'utiliser ces méthodes sur des données provenant de conditions différentes (différents laboratoires par exemple), sans davantage d'étapes de traitements des spectres en amont telles que des interpolations.

5.6 CONCLUSION

L'étude de population effectuée dans ce chapitre a permis de comparer et de tester les possibilités offertes par les traitements statistiques sur un très large jeu de données. En considérant uniquement des couleurs indifférenciables optiquement, les capacités de discrimination en FTIR sont évaluées seulement sur la base de la composition. Il a ainsi pu être démontré que les compositions utilisées sont très diverses et que plus de 95% des échantillons peuvent facilement être différenciés les uns des autres, par FTIR uniquement. Lorsque combiné à d'autres techniques analytiques, la discrimination peut s'améliorer, mais n'atteint jamais 100%. Il existe en effet un certain nombre de bonbonnes de peinture en spray qui présentent les mêmes compositions et qu'il n'est pas possible de distinguer. Certaines de ces bonbonnes proviennent d'un même producteur, mais sont commercialisées et envoyées à des fournisseurs différents. La chance d'observer la même composition chez un producteur totalement différent est faible, mais néanmoins pas exclue.

Les avantages des traitements statistiques ont, dans une deuxième partie, été comparés d'un point de vue procédural et opérationnel. La procédure mise en place offre un certain nombre d'avantages parmi lesquels figurent: a) un réel gain de temps, b) une procédure transparente qui n'est pas basée sur l'expérience, et c) une systématique garantissant une prise de décision objective à tous stades de la procédure.

Chapitre 6

LA DISCRIMINATION DES PEINTURES AU NIVEAU DU LOT DE PRODUCTION

Le chapitre 5 a présenté la discrimination des peintures au niveau de leur marque et modèle, ainsi que les possibilités de distinguer deux échantillons parmi ces dernières sur la base de leur composition chimique. Toutefois, si l'on considère uniquement les peintures de même modèle et même couleur mais provenant de lots de production différents, il est attendu que celles-ci soient plus difficiles à discriminer et que les différences ne soient plus qualitatives mais quantitatives, en termes de proportions relatives entre les différents composés. Les influences de l'homogénéité, du secouage ou du sprayage deviennent à ce moment-là également des sources de variation potentielle, et sont donc présentées dans ce chapitre. Par la suite deux études effectuées sur des lots de production de peintures en spray sont présentées. La première pour des peintures achetées à différentes périodes sur une durée de 6 ans, et la deuxième étant une étude collaborative européenne pour laquelle divers lots de production ont été analysés pour 4 peintures différentes.

6.1 LES PARTICULARITÉS DE LA DISCRIMINATION AU NIVEAU DES LOTS DE PRODUCTION

La variabilité au niveau de la marque et/ou du modèle est relativement triviale car dépendante de la composition chimique choisie par les producteurs. Ces derniers veulent apporter à leur peinture des propriétés qui leurs sont propres, et c'est principalement ce qui différencie les marques entre elles lors de la production. D'un autre côté, ils se doivent (autant que possible) de rester stables sur l'entièreté des bonbonnes issues de leur production afin de répondre aux critères commerciaux. C'est dans ce contexte que se pose la question de la différenciation des peintures provenant de *lots de production* différents. Il est important de remarquer qu'au-delà des principales similitudes qualitatives, des petites différences peuvent apparaître lors des étapes de production (qu'elles soient aléatoires ou intentionnelles) afin de corriger ou ajuster la couleur ou les propriétés de la peinture (voir section 2.1.2). Les pigments étant les principaux composants définissant la couleur finale, ce sont principalement sur ces derniers que se font les ajustements, par des ajouts d'autres pigments selon les besoins. Ces petites différences sont dès lors très intéressantes à mettre en évidence car elles peuvent dans certaines situations introduire des caractéristiques *individuelles* à chaque lot.

Très peu d'études se sont intéressées à cette problématique dans le domaine des peintures domestiques. Inkster et *al.* [103] ont utilisé une séquence composée de Microscopie, MSP, FTIR, micro-XRF et Py-GC/MS sur un set de 14 lots de production d'une même peinture domestique blanche. Qualitativement parlant, un seul échantillon a pu être distingué des autres. Dans une autre étude, Bell et *al.* [104] sur des peintures architecturales violettes, ont trouvé que les différences entre lots de production pouvaient être significatives et largement supérieures aux facteurs expérimentaux. Pour ce faire, ils ont étudié la différenciation des échantillons au niveau quantitatif, et remarqué que la source principale de dispersion des données n'est pas le « bruit » (random noise) comme on s'attend à le voir, mais les ratios entre les différents composés (pigments principalement) par rapport au pic du TiO₂ rutile, indiquant que des différenciations sont potentiellement possibles. Les auteurs suggèrent de poursuivre ces

études afin de déterminer l'étendue de ces variations dans la population générale des échantillons.

Le présent chapitre cherche à déterminer la sensibilité des techniques spectroscopiques usuellement employées dans l'analyse des peintures, afin de définir les possibilités offertes en termes de distinction de lots de production. Le travail comporte une première partie effectuée sur des peintures collectées à intervalles réguliers sur une période de 6 ans. La deuxième partie présente une application pratique de la problématique des lots de production et est issue d'un projet collaboratif entre 12 laboratoires forensiques membres du Paint & Glass Working Group de l'ENFSI (European Network of Forensic Sciences Institutes).

6.2 ETUDE DE LOTS DE PRODUCTION DE PEINTURES EN SPRAY

Cette section présente une étude longitudinale sur la stabilité des formulations des peintures en spray sur une période de plusieurs années. Cette étude, initiée en 2004 par Dr. Patrick Buzzini (Assistant-doctorant dans le groupe Microtraces de l'IPS entre 2001 et 2006), visait à étudier les variations chimiques détectables pour des lots de production différents. Au départ, un set de 9 peintures (3 couleurs provenant de 3 magasins différents) a été créé. L'idée initiale consistait à se procurer à intervalles réguliers ces mêmes peintures, dans les mêmes magasins, afin de définir leurs stabilités dans le temps. L'étude a ensuite été complétée ultérieurement et un total de 5 séries ont ainsi pu être créées et analysées sur une période d'environ 6 ans (Figure 6.1). Le Tableau 6.1 présente les codes couleur RAL des peintures choisies (respectivement 3000 (rouge), 5010 (bleu) et 6002 (vert)), leur composition, leurs numéros de lots de production ainsi que les dates auxquelles les différents lots ont été achetés.



Figure 6.1 : Illustration des 36 bonbonnes de peinture en spray collectées. De gauche à droite : MR, JR, OR, MB, JB, OB, MV, JV, OV. Se référer au Tableau 6.1 pour une dénomination plus complète des échantillons.

Magasin	Couleur	Code	Composition [FTIR, Raman]	Série 001 [06.03.2004]	Série 002 [10.09.2004]	Série 003 [10.03.2005]	Série 004 [02.05.2007]	Série 005 [05.08.2010]
Jumbo	Rouge	JR	ALK OPH, PR112	2881003308 ³⁰	1590604414	3231104310	Plus vendu*	
Jumbo	Vert	JV	ALK OPH, PG7 (PY74)	3221103411	3221103411	2590904406	Plus vendu*	
Jumbo	Bleu	JB	ALK OPH, PB15	2881002306	1810604301	1810604301	Plus vendu*	
Obi	Rouge	OR	ALK OPH, PR112	N.D.	1180404315	3311104115	3071106112	0180110115
Obi	Vert	OV	ALK OPH, PG7 (PY74)	3351203106	1960704118	3381204112	1510506122	0600310112
Obi	Bleu	OB	ALK OPH, PB15	1680603123	0910304108	2740904303	2220806113	0400210107
Migros	Rouge	MR	ACR, PR112	2831003400	1320504404	1320504404	0170106411	Plus vendu*
Migros	Vert	MV	ACR, PG7 (PY74)	1630603406	0500204406	0500204406	0260105422	Plus vendu*
Migros	Bleu	MB	ACR, PB15	N.D.	3211103416	2100704416	2490905422	Plus vendu*

Tableau 6.1 : Dénomination, composition et séries collectées pour les peintures de l'étude sur la stabilité.

Le numéro de lots de production (batch number) de chaque fabricant possède sa propre numérotation. Il y a néanmoins certains éléments communs entre ces derniers. En plus des informations liées à l'emplacement, voire à la ligne de production, tous comportent le mois et l'année de production. Considérons l'exemple de JR001 :

288|10|03|3|08 *Jours | Mois | Année | Ligne production | Heure production*

Ce format n'est pas universel et des différences peuvent potentiellement exister entre les fabricants/pays.

La première remarque sur ces peintures concerne les changements que l'on peut qualifier de « commerciaux » (changement de nom et/ou de packaging). Sur les 9 échantillons à disposition en mars 2004, seuls 3 existaient toujours sous leur forme originale en 2010. Jumbo a par exemple cessé de produire ses peintures en 2007 et les a remplacées par un produit équivalent commercialisé sous un autre nom. Le producteur n'étant plus le même, l'acquisition des peintures s'est arrêtée à ce stade pour ces échantillons. Migros a

³⁰ L'échantillon JR de la série 001 a été retiré à posteriori car la bonbonne achetée ne correspondait pas à celles collectées dans la suite de l'étude (code couleur non correspondant).

pour sa part également arrêté de commercialiser ses peintures en 2010. Parmi les trois marques présentes, nous avons donc à disposition 5 lots différents pour OBI, 4 pour Migros et 3 pour Jumbo. Une seconde remarque concerne les échantillons MR02 et MR03 qui, bien qu'achetés à 6 mois d'intervalles, proviennent du même lot de production.

6.2.1 L'homogénéité des peintures en spray

La première étape consiste à définir l'homogénéité des peintures en spray. La distribution des différents constituants lors du sprayage est directement dépendante du temps de secouage effectué [105]. Suite à un secouage insuffisant, des différences peuvent être potentiellement visibles sur les spectres. Etant du même ordre de grandeur que des différences entre lots de production elles peuvent donc être confondues avec ces dernières. Le but de cette section est de déterminer le temps de secouage minimal afin d'obtenir une homogénéité adéquate de la peinture. La question principale à vérifier est la suivante :

- Existe-t-il des différences (semi-quantitatives) visibles des différents constituants (résine, pigments et matières de charges principalement) lorsque les bonbonnes de peintures en spray ne sont pas suffisamment secouées ?

Pour ce faire, les 9 peintures provenant de la série 001³¹ (voir Tableau 6.1) ont été sprayées sur des lamelles en verre après 0, 1, 2, 3, 4 et 5min de secouage (effectué à l'aide d'un agitateur mécanique). 3 lamelles différentes ont été préparées pour chaque condition et finalement analysées par FTIR (5 mesures sur chacune des 3 lamelles pour un total de 15 répliques). Davantage d'informations sont disponibles dans l'article publié [106].

La Figure 6.2 présente les spectres mesurés pour différents temps de secouage de l'échantillon JR. Dans la région représentée (intervalle de 700 à 1800cm⁻¹ environ) des différences spectrales sont observées à certaines positions, notamment entre 1300-1700cm⁻¹ dans la zone dite « empreinte ». Les absorptions infrarouges dans cette zone, prises de manières individuelles, sont difficiles à interpréter chimiquement, mais possèdent un grand intérêt comparatif car quelques fois les pigments organiques peuvent

³¹ La bonbonne provenant de la série 002 a été utilisée pour l'échantillon JR.

être visibles à cet endroit, partiellement masqués par les pics de la résine. En l'occurrence, sur la Figure 6.2 des petits pics attribuables à un pigment organique (C.I. pigment red 112) sont visibles à 0min puis diminuent progressivement et se stabilisent à environ 1-2min pour rester constants par la suite. Ces différences sont potentiellement dépendantes de la peinture en question, de la quantité restante dans la bonbonne ainsi que de la position lors du sprayage (horizontal ou vertical). De plus, différentes bonbonnes ne présenteront pas forcément d'absorptions aussi intenses dans la zone empreinte. Certains pigments sont plus difficilement détectés en infrarouge, comme illustré avec la Figure 6.3, alors que pour d'autres les signaux des pigments sont présents mais ne varient pas selon le temps de secouage.

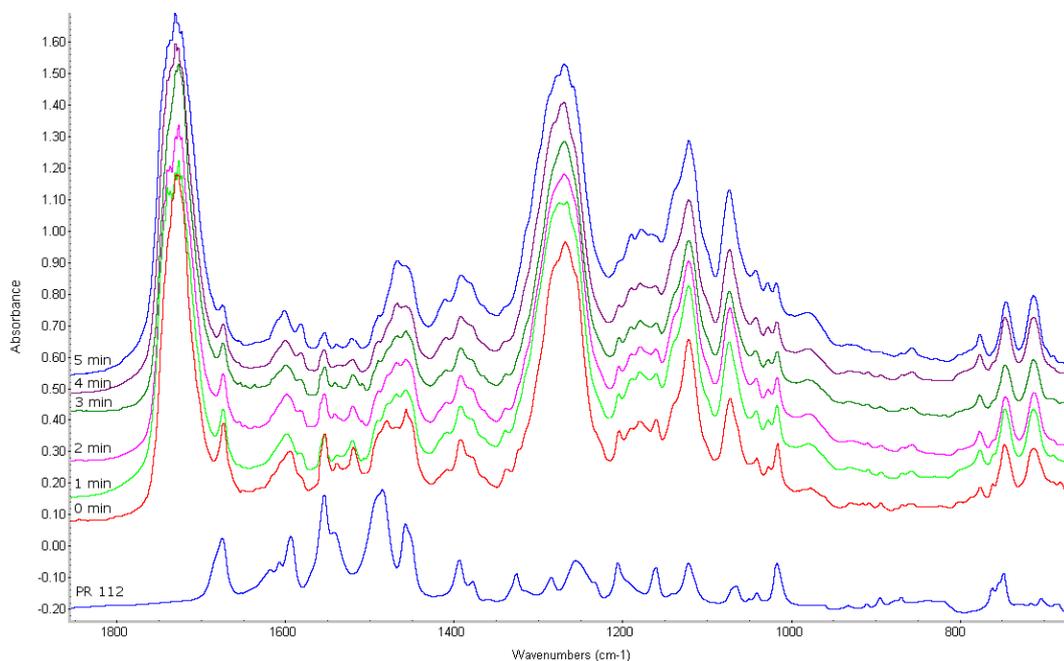


Figure 6.2 : Echantillons JR après respectivement 0, 1, 2, 3, 4 et 5min de secouage. Une référence du pigment rouge PR112 (Naphthol Red) est illustrée au bas de la figure. Les signaux correspondant au pigment sont sensiblement plus intenses à 0min, puis diminuent avec le temps de secouage. Illustration tirée de [97].

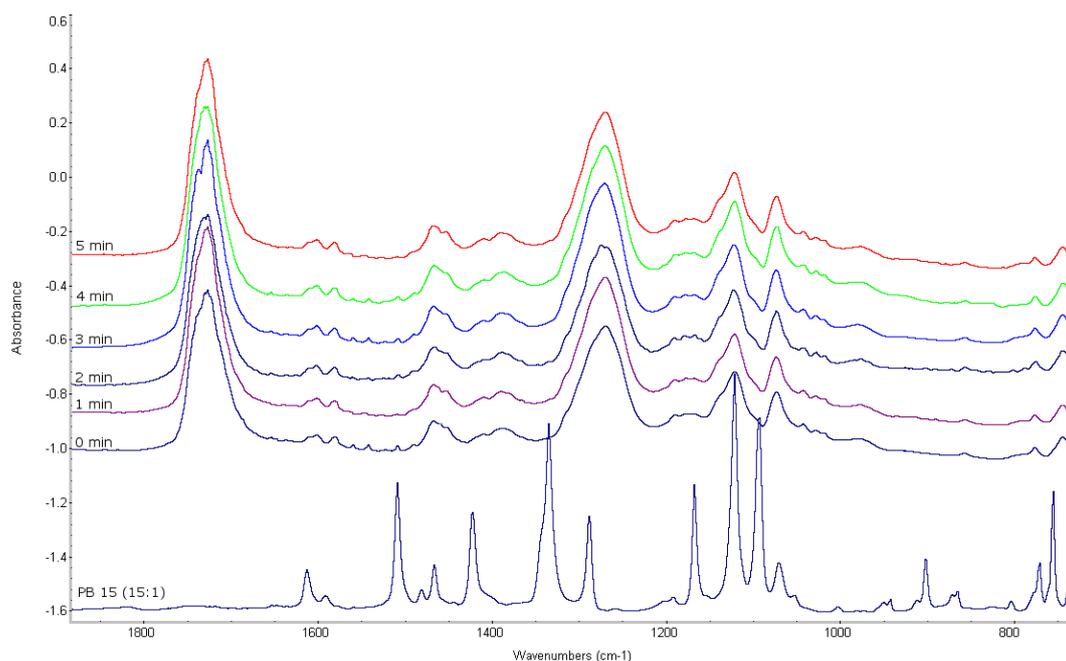


Figure 6.3 : Echantillon JB après respectivement 0, 1, 2, 3, 4 et 5 min de secouage. Une référence du pigment bleu PB15 (Phthalocyanine Blue) est illustrée au bas de la figure. Ce pigment ne produit pas d'absorptions caractéristiques visibles dans les spectres infrarouges des peintures. Les spectres représentent essentiellement la résine et restent stables selon les différents temps de secouage. Illustration tirée de [97].

Afin de modéliser l'homogénéité des données, une PCA est effectuée pour chaque échantillon et la distance entre les classes³² calculée à l'aide du programme KnowItAll. La Figure 6.4 présente les résultats. L'étude des loadings plots montre que ce sont effectivement les absorptions des pigments qui sont à l'origine des différences entre groupes.

³² Une classe correspond à un groupe de mesures correspondant au même temps de secouage. La distance entre les classes est représentée par la distance de Mahalanobis séparant les centroides de chaque groupe.

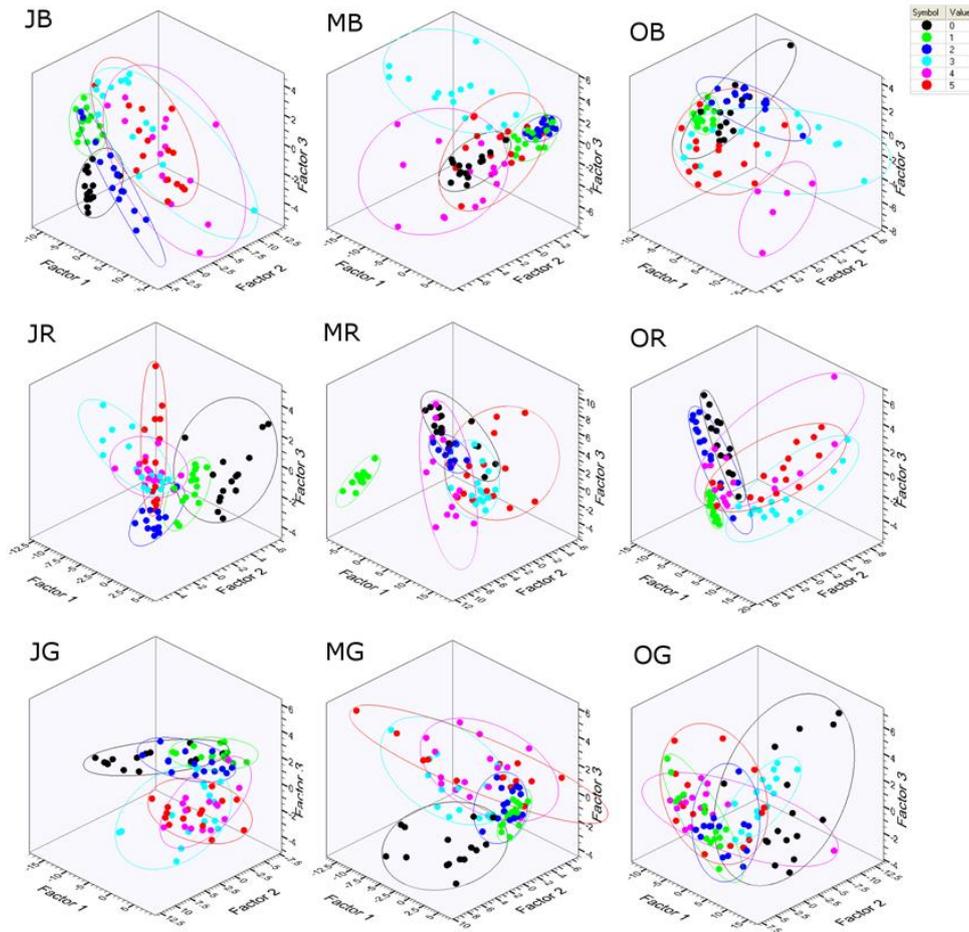


Figure 6.4 : Analyse en composantes principales (PCA) des spectres infrarouges pour les 9 échantillons. Les classes colorées représentent différents temps de secouage. Illustration tirée de [97].

La même procédure a été appliquée sur les 9 échantillons différents de la série 001, et les valeurs de distance entre les classes obtenues représentées sous forme de boxplot dans la Figure 6.5³³. Idéalement les données devraient présenter une distribution minimale, centrée sur zéro. Il apparaît cependant que pour des temps de secouage inférieurs à 3min, la dispersion des données est largement supérieure et indicative d’une inhomogénéité des spectres (respectivement de la surface de la peinture). De nombreuses données « extrêmes » sont observées et le respect d’un temps de secouage supérieur à 3min permet de concrètement minimiser cette variation. Un temps de secouage minimum de 3min a donc été retenu pour toute la suite du travail.

³³ Bien que produites indépendamment sur des échantillons différents, les mesures de distance utilisées (Mahalanobis entre centroïdes des classes) peuvent être comparées car elles proviennent de données ayant été centrées et réduites.

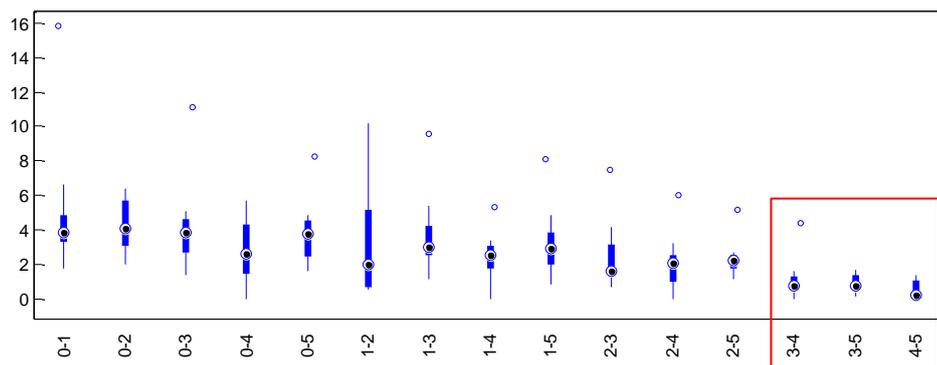


Figure 6.5 : Distribution des valeurs de distance entre groupes pour les mesures FTIR (issues d'une PCA) pour des minutes de secouages différents. Légende : la catégorie « 0-1 » représente les distances calculées pour les 9 échantillons, entre les classes 0min et 1min. Illustration tirée de [97].

L'effet du secouage semblant principalement affecter la concentration des pigments en solution, la même procédure a été effectuée pour des mesures Raman. Ces dernières présentent essentiellement la contribution des pigments, et des variations semi-quantitatives avec la résine ou les différentes matières de charge ne sont pas attendues. La Figure 6.6 présente les spectres Raman de l'échantillon JG après respectivement 0, 1, 2, 3, 4 et 5min de secouage. Aucune variation d'intensité relative n'est observée, tous les spectres sont similaires et reproductibles selon le temps de secouage.

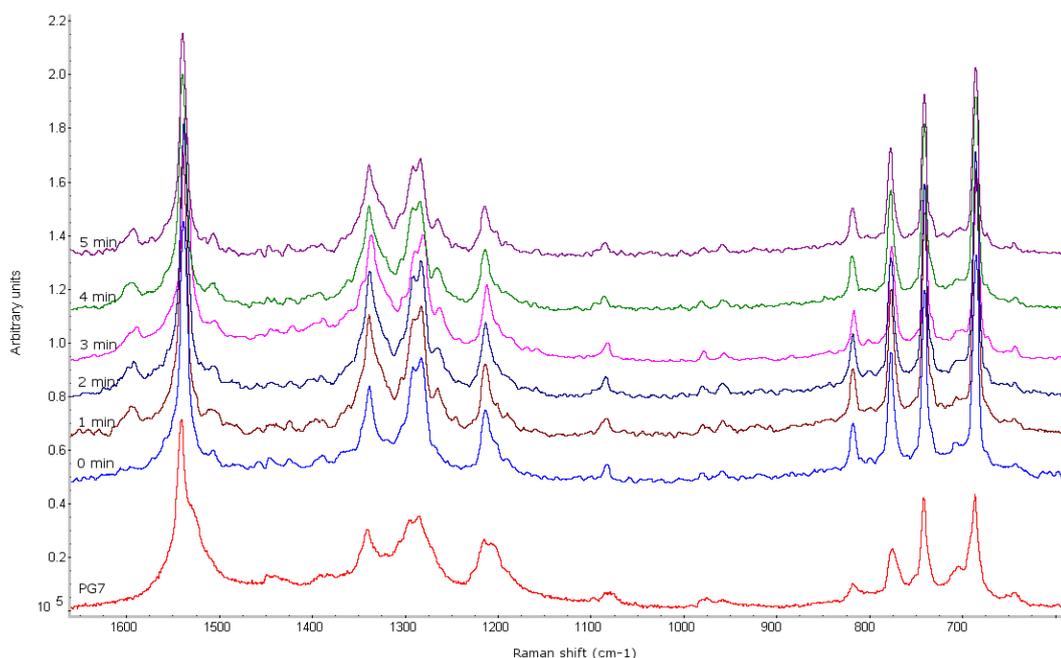


Figure 6.6 : Echantillon JG après respectivement 0, 1, 2, 3, 4 et 5min de secouage. Une référence du pigment vert PG7 (Phthalocyanine Green) est illustrée au bas de la figure. Les spectres sont représentés essentiellement par les signaux du pigment, et très peu de variation est observée selon les temps de secouage. Illustration tirée de [97].

Cependant, bien qu'aucune variation ne soit observée dans les spectres, la théorie nous indique que la concentration des pigments doit tout de même varier selon les temps de secouage. La Figure 6.6 étant construite selon une échelle normalisée, les différences d'intensités passent inaperçues. L'utilisation d'une échelle commune quant à elle confirme qu'une plus grande intensité est associée aux temps de secouage les plus petits. L'échantillon MR est particulièrement illustratif car pour des temps de secouage de 1min, le signal Raman est presque 3 fois plus intense que pour des temps de 3, 4 ou 5min (Figure 6.7). Cet exemple démontre également que la concentration des pigments augmente entre 0 et 1min, puis diminue et se stabilise aux alentours de 2-3min. Cet effet n'a pas été observé aussi clairement pour d'autres échantillons, et certaines exceptions avec des intensités équivalentes pour chaque temps de secouage étaient présentes. Cela confirme que ces effets sont intimement dépendants du type de peinture et du type de bonbonnes utilisées.

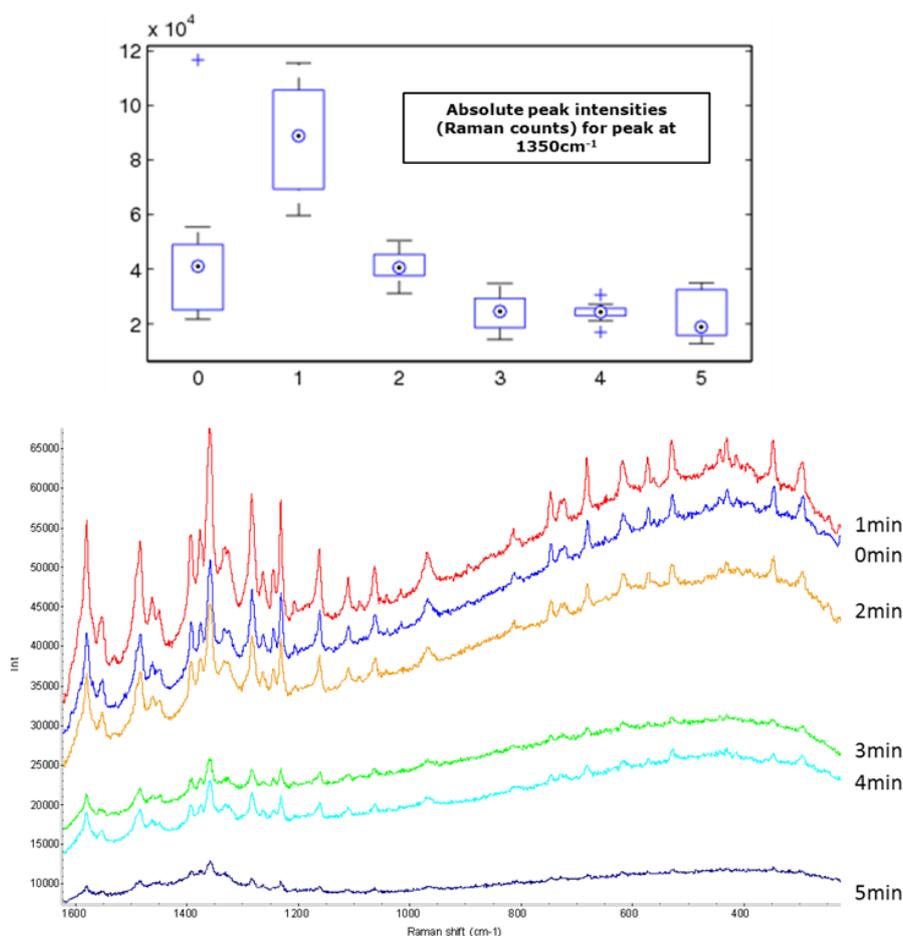


Figure 6.7 : Spectres Raman de l'échantillon MR après respectivement 0, 1, 2, 3, 4 et 5min de secouage, représentés selon une échelle commune. L'intensité maximale du pic à 1350cm-1 a été calculée pour chacun des 15 réplicas de chaque temps de secouage et visualisés sous forme de boxplot. Les plus hautes valeurs de concentration sont observées à 1min puis diminuent progressivement. Illustration tirée de [97].

Les Figure 6.8 et 6.9 ont été construites selon la même procédure que pour les mesures FTIR. Il apparaît clairement que la principale source de variabilité dans les spectres Raman est présente avec des mesures à 0min. Lorsqu'aucun secouage de la bonbonne n'est effectué, la distribution des divers constituants lors du sprayage n'est pas maîtrisée et entraîne des surfaces hautement inhomogènes.

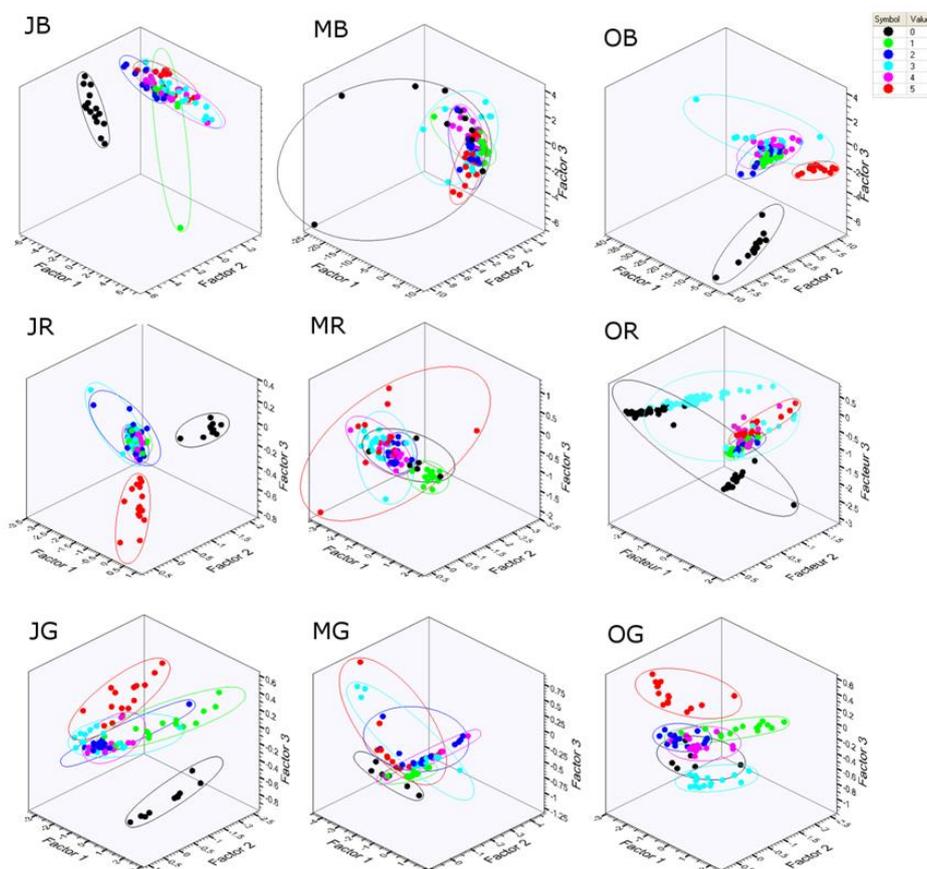


Figure 6.8 : Analyse en composantes principales (PCA) des spectres Raman pour les 9 échantillons. Les classes colorées représentent différents temps de secouage. Illustration tirée de [97].

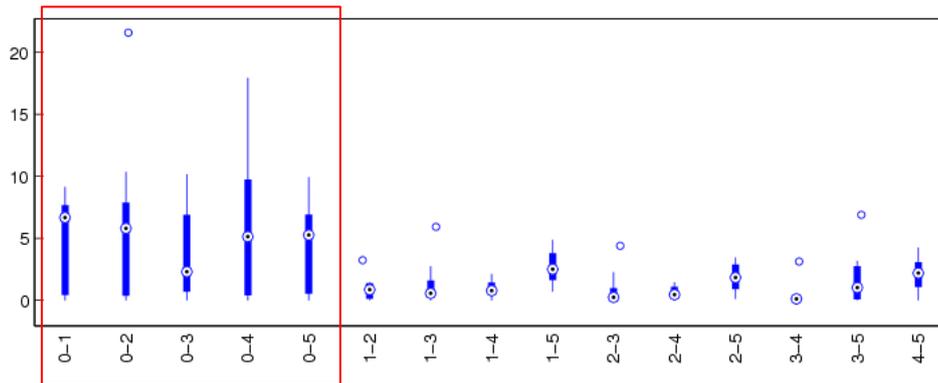


Figure 6.9 : Distribution des valeurs de distance entre groupes pour les mesures Raman (issues d'une PCA) pour des minutes de secouages différentes. Légende : la catégorie « 0-1 » représente les distances calculées pour les 9 échantillons, entre les classes 0min et 1min. Illustration tirée de [97]

Ces résultats confirment les conclusions émises par Zeichner et al. [105], à savoir que les composés de plus grande densité (pigments, matières de charge) sédimentent dans le fond de la bonbonne, et sont donc sprayés en premier (et en plus grande proportion) lors d'un secouage inférieur à 3 minutes (Figure 6.10). La raison principale est la proximité de ces composés lourds avec le tube d'aspiration.

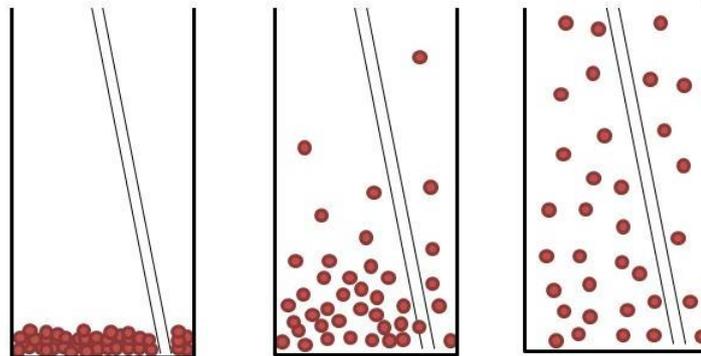


Figure 6.10 : Illustration schématique du fond d'une bonbonne de peinture en spray. La proximité du tube avec les pigments ayant sédimentés explique leur différente concentration selon le secouage. a) après 24h de repos les pigments sont au fond de la bonbonne, ils seront expulsés en premier, puis seuls du solvant/résine sera sprayé car ils vont combler le cratère formé. b) après 1 ou 2min de secouage les pigments sont dispersés en solution mais restent tout de même plus concentrés dans le bas. c) après plus de 3min de secouage, les pigments sont distribués de façon homogène dans le mélange solvant/résine.

Bien que valides en théorie, ces considérations sont beaucoup plus difficiles à observer en pratique. La concentration des pigments en solution étant dépendante de nombreux facteurs, il est possible d'observer des exceptions pour certaines bonbonnes. De plus, ces différences étant pour la plupart très mineures, elles peuvent être masquées par d'autres sources de variabilité telles que les conditions de mesure, ou la qualité des échantillons.

La problématique du secouage est particulièrement importante dans le cas de traces inconnues. Il est difficilement justifiable d'admettre que les auteurs de graffitis respectent ces 3min de secouage et qu'ils soient reproductibles dans leur façon d'agir. La comparaison est donc directement dépendante de la qualité des traces et l'on doit s'adapter à ces dernières. La meilleure solution est donc d'avoir connaissance de cette problématique et d'agir en conséquence au cas-par-cas.

Si de petites différences venaient à être observées lors d'analyses et qu'elles puissent être dues à l'inhomogénéité de la peinture, des tests doivent systématiquement être entrepris et des échantillons de comparaisons préparés à des temps de secouage différents. Ces résultats confirment la procédure actuellement utilisée au sein des laboratoires nationaux de Belgique et d'Allemagne qui consiste à produire deux échantillons de référence, l'un après secouage de 3min, et l'autre après 48h de repos et aucun secouage³⁴.

6.2.2 La variabilité des lots de peintures en spray

La seconde partie de l'étude consiste à étudier le lot rassemblé sur une période de plusieurs années. La question principale que l'on souhaite vérifier est la suivante :

- Existe-t-il des différences spectrales entre des échantillons de même modèle et même couleur commercialisés à des périodes différentes ?

Pour répondre à cette question, la totalité du jeu de données a premièrement été séparée selon sa marque, liée à son origine, à savoir les magasins Migros, Jumbo et Obi afin de voir si des particularités spectrales étaient présentes (Tableau 6.2).

³⁴ Communications personnelles avec les responsables de ces laboratoires.

Magasin	Couleur	Code	Résine [FTIR]	Pigments [Raman]
Jumbo	Rouge	JR	ALK OPH	PR112
Jumbo	Vert	JV	ALK OPH	PG7 (PY74)
Jumbo	Bleu	JB	ALK OPH	PB15
Obi	Rouge	OR	ALK OPH	PR112
Obi	Vert	OV	ALK OPH	PG7 (PY74)
Obi	Bleu	OB	ALK OPH	PB15
Migros	Rouge	MR	ACR	PR112
Migros	Vert	MV	ACR	PG7 (PY74)
Migros	Bleu	MB	ACR	PB15

Tableau 6.2 : Résumé des compositions en résine et pigments observées pour les échantillons.

Pour les échantillons Migros, on observe une séparation en fonction des couleurs (MR, MV et MB) (Figure 6.11). Les 3 compositions chimiques étant identiques, nous pouvons donc supposer que les différences proviennent des pigments qui, bien que généralement masqués, présentent des bandes d'absorbances spectrales visibles. Les échantillons forment des groupes homogènes mis à part les verts qui présentent une plus grande variabilité.

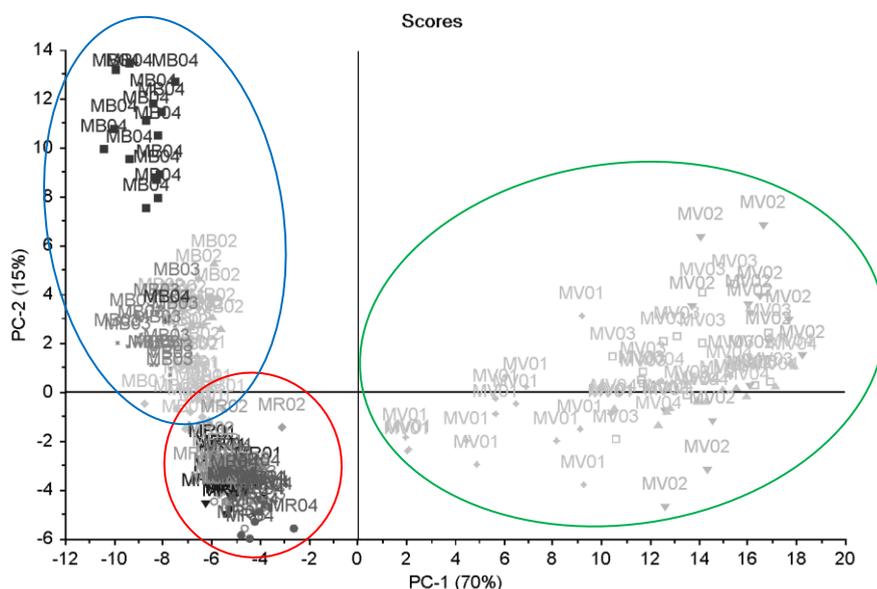


Figure 6.11 : PCA des échantillons provenant de la Migros. Les échantillons rouges, verts et bleus sont entourés par les ellipses de leurs couleurs respectives.

Pour les échantillons Jumbo, il y a également une séparation entre les couleurs, bien qu'elle soit moins évidente que pour Migros (Figure 6.12). Des pics attribués aux pigments rouges et verts sont également visibles et relativement importants sur le spectre (voir Figure 6.2 dans la section précédente). L'homogénéité des données est

mauvaise pour les échantillons rouges et verts, avec notamment une tendance linéaire pour JV03 et JR03 qu’il est difficile d’expliquer en l’espèce.

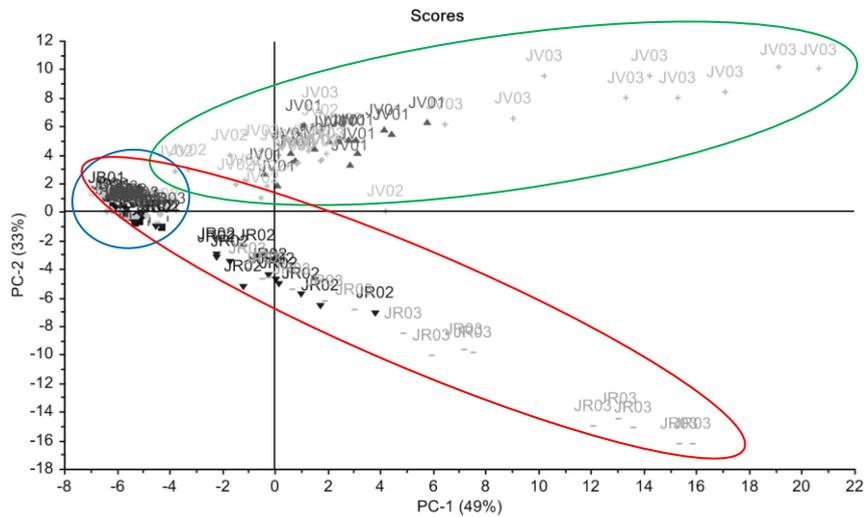


Figure 6.12 : PCA des échantillons provenant du Jumbo. Les échantillons rouges, verts et bleus sont entourés par les ellipses de leurs couleurs respectives.

Pour les échantillons Obi la principale séparation concerne ceux de couleur verte qui se trouvent tous sur la droite du graphique avec des valeurs positives de PC1 (Figure 6.13). Tous les échantillons comportent la même composition, à savoir une résine ALK OPH et seuls les pigments utilisés les distinguent. Comme nous le verrons par la suite, cette différence spectrale est due au pigment jaune PY74, qui produit un très fort signal infrarouge.

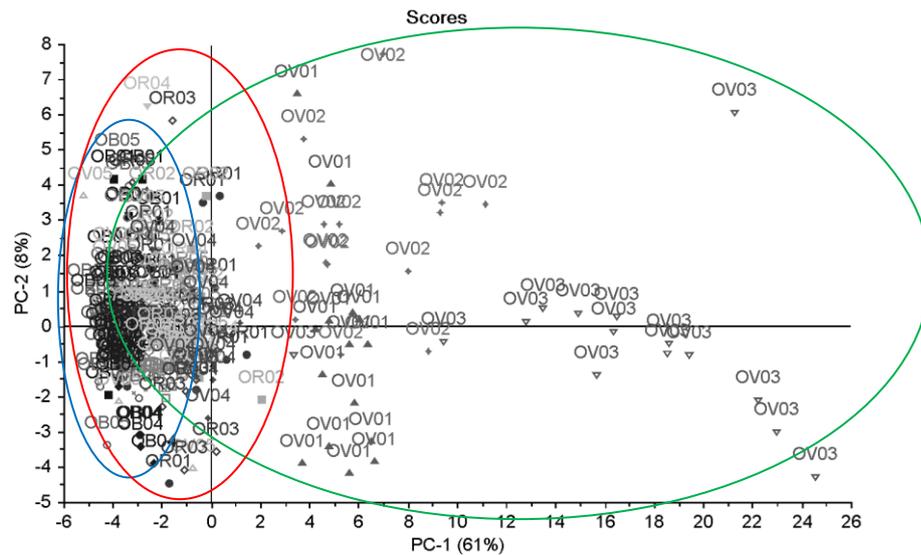


Figure 6.13 : PCA des échantillons provenant de chez Obi. Les échantillons rouges, verts et bleus sont entourés par les ellipses de leurs couleurs respectives.

Des PCA ont ensuite été effectuées individuellement pour chacune des séries de lots de productions différents (Figure 6.14). Il est ainsi possible de voir sur ces graphiques si des différences existent entre les lots de production qui ont été collectés.

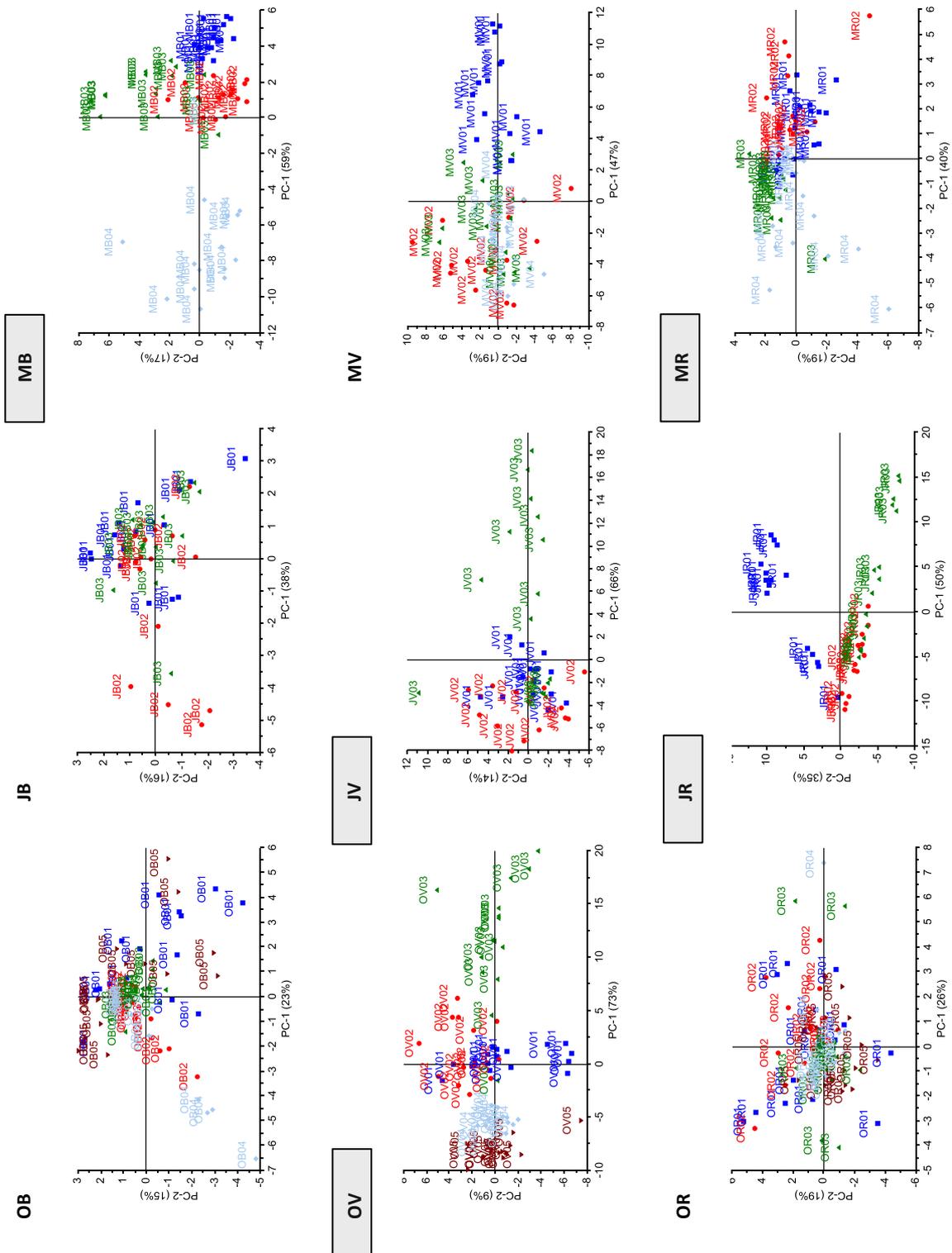


Figure 6.14 : PCA individuelles de chacune des séries d'échantillons collectées, provenant de lots de production différents.

Des différences ont été observées principalement dans les échantillons suivants : OV, JV, MB, MR, et JR. On remarque également que si des différences sont présentes, elles affectent l'un des échantillons de la série uniquement et sont ponctuelles. Il n'y a donc pas de tendance observable sur plusieurs lots de production successifs achetés à des périodes différentes.

Différences observées parmi les peintures vertes

Afin de déterminer l'origine des différences, les loadings plots de ces échantillons ont été étudiés. Pour OV, les variables responsables des principales différences sont contenues dans la première composante principale (PC1). L'observation de son loading plot montre que les pics à 1675, 1520, 1345, 1180 et 1020 cm^{-1} sont les plus discriminants entre les lots de production, raison pour laquelle différents groupes sont formés (Figure 6.15).

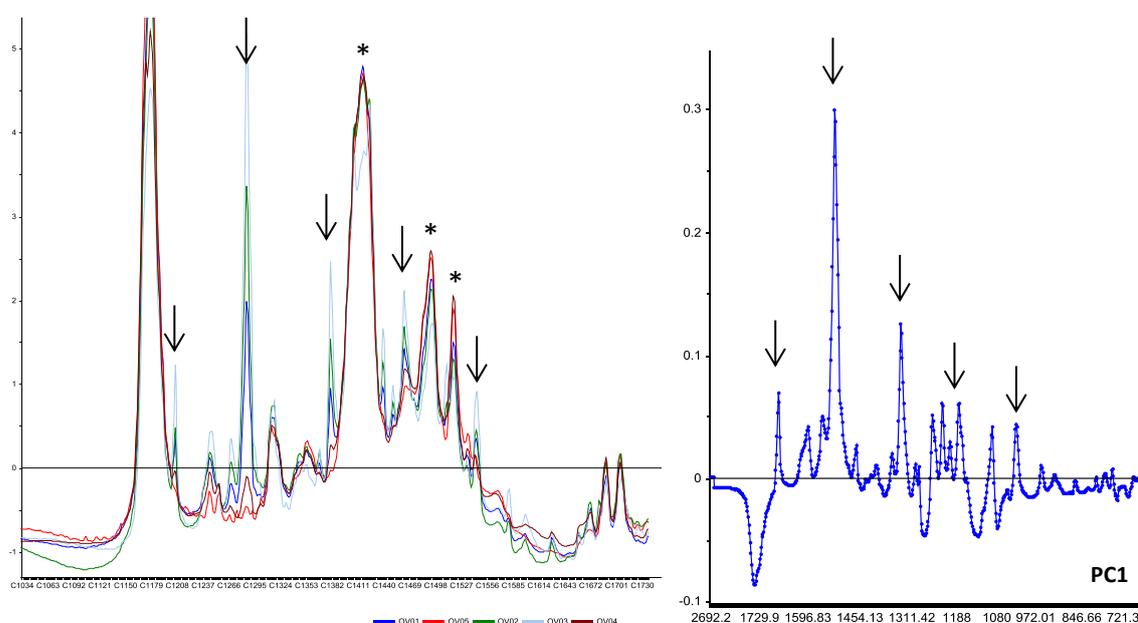


Figure 6.15 : A gauche : spectres des échantillons OV01 à OV05, à droite : portion agrandie du loading plot de la composante principale 1. Les pics de la résine ALK OPH sont indiqués par des étoiles. Les pics notés par des flèches correspondent respectivement aux pics 1675, 1520, 1345, 1180 et 1020 cm^{-1} (de gauche à droite) (PY74).

L'observation visuelle des spectres montre qu'en effet ces pics sont très importants dans l'échantillon 03, de moyenne intensité pour les échantillons 02 et 01, et presque inexistant pour 04 et 05 (Figure 6.15). Ce sont principalement les proportions relatives de ces pics par rapport à la résine principale (ALK OPH, marquée avec des étoiles) qui sont très importantes et surtout très variantes. La signification chimique de ces pics est difficile à estimer ; les pics à 1520 et 1345 cm^{-1} peuvent être attribués aux elongations

asymétrique et symétrique du groupement NO_2 , mais ils ne correspondent pas à des absorptions spécifiques de résines ou matières de charges connues, et sont probablement dues à un pigment utilisé (organique ou inorganique). Afin d'identifier le pigment à l'origine, des bases de données ainsi que les spectres Raman mesurés pour ces peintures ont été utilisés. Il s'avère que la peinture en question comporte un mélange de Pigment Green 7 (PG7, phthalocyanine) et de Pigment Yellow 74 (PY74, mono azo) (Figure 6.16) [21]. Le PY74 ayant une très forte absorption infrarouge, il apparaît beaucoup plus intensément que le PG7, raison pour laquelle ces différences sont visibles entre les lots, bien que sa proportion dans le produit final puisse être plus faible (les proportions réelles sont inconnues). Le fait de retrouver des pigments jaunes dans une peinture de couleur verte n'est pas rare, car ces derniers sont utilisés pour ajuster et corriger la teinte (compenser un décalage dans le bleu par l'ajout de jaune par exemple) [107].

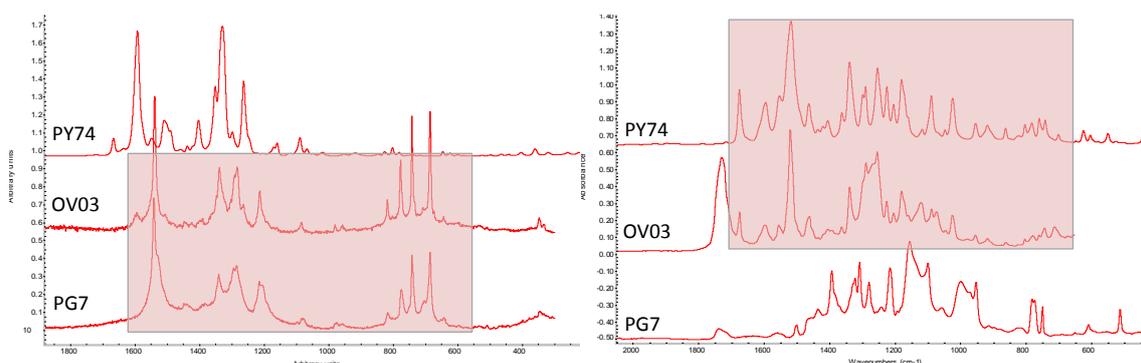


Figure 6.16 : Illustration de la composition en pigments de la peinture OV03 (mélange de PG7 et de PY74), avec un signal Raman majoritaire du PG7 (gauche), et un signal infrarouge majoritaire de PY74 (droite).

Pour JV, nous retrouvons exactement le même schéma sur le loading plot de la PC1, avec des pics à 1675, 1520, 1345, 1180 et 1020 cm^{-1} (Figure 6.17). Etant donné qu'il s'agit également d'une peinture verte de même composition, et même si elle provient d'un autre magasin, il est très probable que le PY74 soit présent dans ces deux peintures. Les spectres Raman confirment cette hypothèse, avec un très fort signal du PG7, additionné de petits pics à 1600, 1340 et 1270 cm^{-1} qui correspondent aux fortes absorptions du PY74.

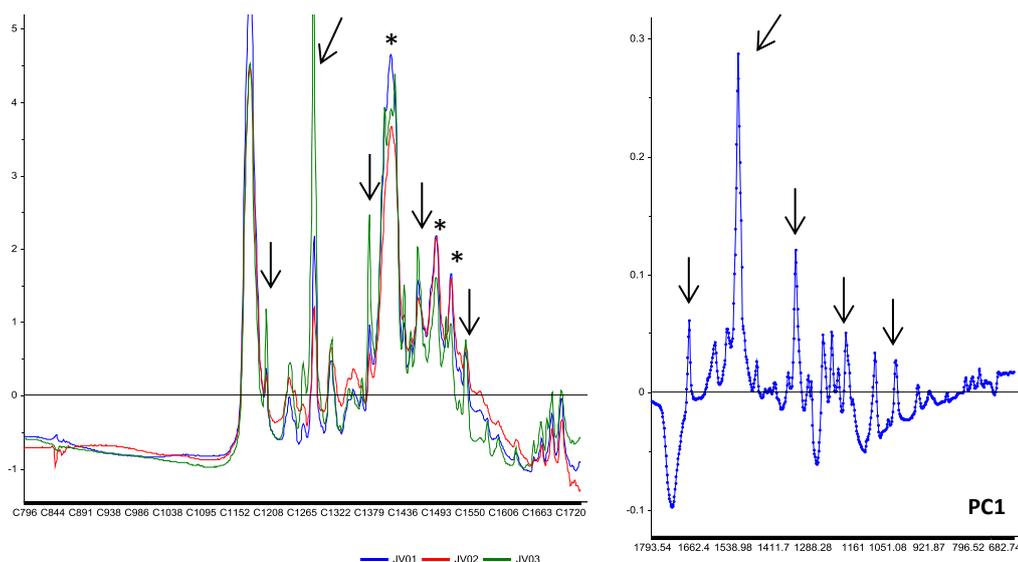


Figure 6.17 : A gauche : spectres des échantillons JV01 à JV03, à droite : portion agrandie du loading plot de la composante principale 1. Les pics de la résine ALK OPH sont indiqués par des étoiles. Les pics notés par des flèches correspondent respectivement aux pics 1675, 1520, 1345, 1180 et 1020 cm^{-1} (de gauche à droite) (PY74).

L'échantillon MV pour sa part comportait une légère différence affectant le premier lot (MV01), qui était cependant moins importante que pour les autres échantillons verts.

Différences observées parmi les peintures rouges

L'échantillon JR présente uniquement deux bonbonnes car la peinture de la série 001 a dû être retirée de l'étude a posteriori car elle ne correspondait pas aux autres échantillons en terme de code couleur (RAL 3020 vs 3000). La Figure 6.14 montre une séparation incomplète de JR02 et JR03. Ces différences sont cependant dues à des fluctuations de la ligne de base, et les échantillons ne possèdent aucune différence dans les absorptions des signaux principaux (résine) et additionnels (pigments et matières de charges).

OR est pour sa part très stable, et le dernier des échantillons présentant des différences parmi les rouges est MR. La composante principale 1 montre une séparation entre les lots de production 03-04 (valeurs négatives) et les 01-02 (valeurs positives). En étudiant le loading plot de PC1 on remarque que le pic 1733cm^{-1} est le plus important et est responsable à lui seul des différences observées. L'observation visuelle des spectres ne montre cependant aucune différence spectrale significative mis à part une absorbance légèrement supérieure en transmission pour 03 et 04. Une augmentation de l'absorbance globale sur tout le spectre fera invariablement diminuer le pic principal, ce qui est illustré dans la Figure 6.18. Dans ce cas de figure nous n'avons donc pas affaire à des réelles

différences entre lots de production, mais à des variations dues à la préparation des échantillons pour l'analyse infrarouge (une différence d'épaisseur de l'échantillon vraisemblablement). Le prétraitement SNV a permis de diminuer l'amplitude de ces variations par rapport aux données brutes en normalisant les données (Figure 6.18 bas), mais pas de les éliminer complètement.

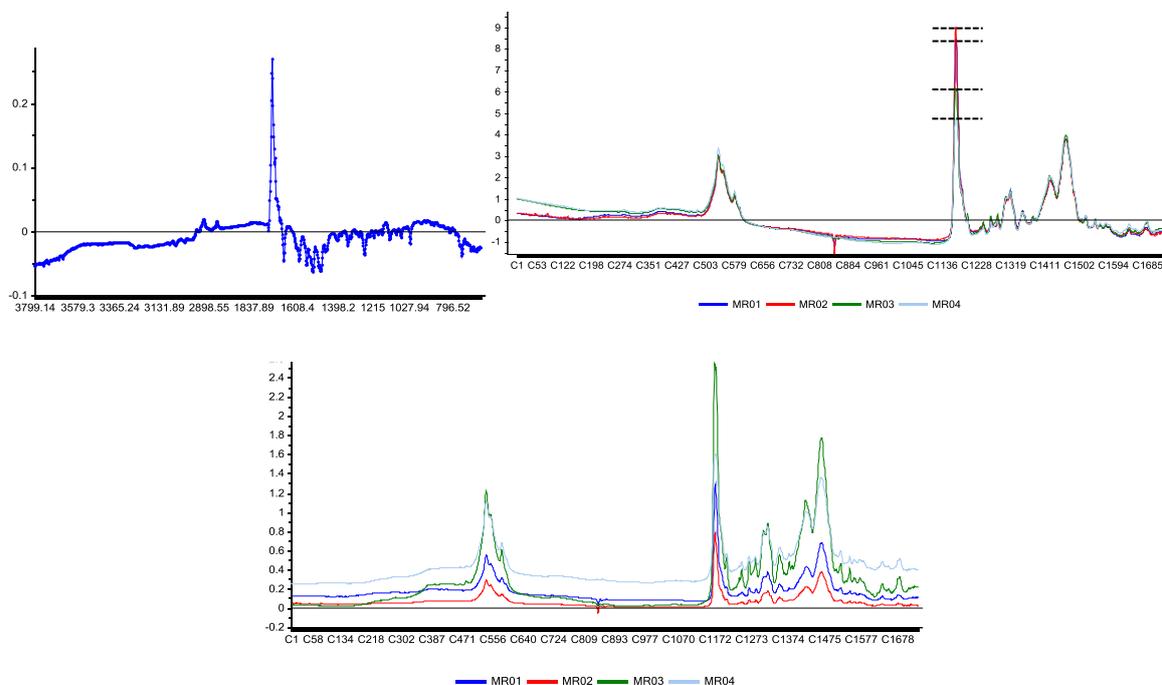


Figure 6.18: A droite : portion agrandie du loading plot de la composante principale, à gauche : spectres des échantillons MR01 à MR04 après prétraitement SNV et en bas : spectres bruts des échantillons MR01 à MR04 (avant prétraitement).

Différences observées parmi les peintures bleues

Le seul des échantillons bleus présentant des différences est l'échantillon MB, qui a la totalité des réplicas MB04 dans l'extrémité gauche du graphe (valeurs de PC1 négatives) (Figure 6.14 et Figure 6.19). Cette séparation est due aux valeurs d'absorbance très hautes des réplicas 04 en toute fin de graphe ($<700\text{cm}^{-1}$). Cette augmentation de l'absorbance peut être due au TiO_2 (anatase ou rutile) ou à de nombreux autres composés dont les pigments inorganiques, présentant des absorptions dans la limite inférieure des spectres.

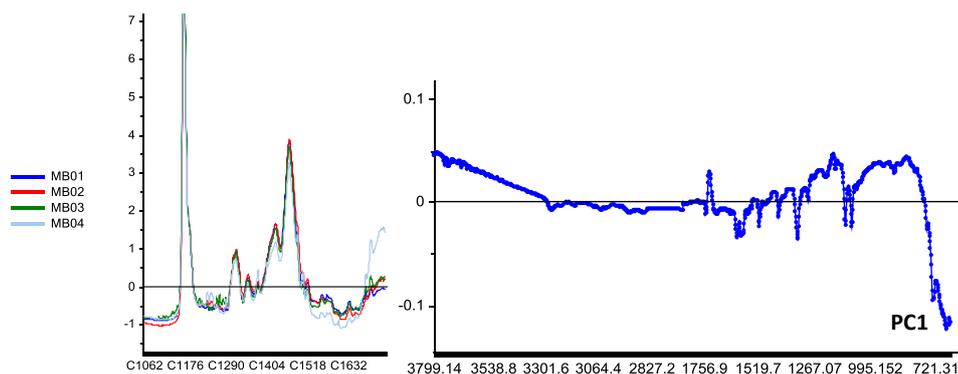


Figure 6.19 : A gauche : spectres des échantillons MB01 à MB04, à droite : portion agrandie du loading plot de la composante principale 1.

Les échantillons ont été remesurés en infrarouge à l'aide d'une cellule diamant et d'un détecteur DTGS afin de couvrir un domaine plus large (jusqu'à 400 cm^{-1}). Les spectres mesurés pour l'échantillon MB04 sont illustrés en Figure 6.20. Cette fois-ci la très forte absorption entre 700 et 400 cm^{-1} semble provenir de la forme rutile du dioxyde de titane (TiO_2). Les spectres Raman ont également été mesurés afin de caractériser précisément les peintures. Ces derniers ne présentaient aucune absorption caractéristique du TiO_2 à 785nm, 514nm et 488nm, le signal étant sans doute masqué par la très forte intensité du signal des pigments bleus. Il n'a toutefois pas été possible d'exclure l'éventualité que l'absorption visible dans les spectres infrarouges ne provienne d'un autre composé que le TiO_2 .

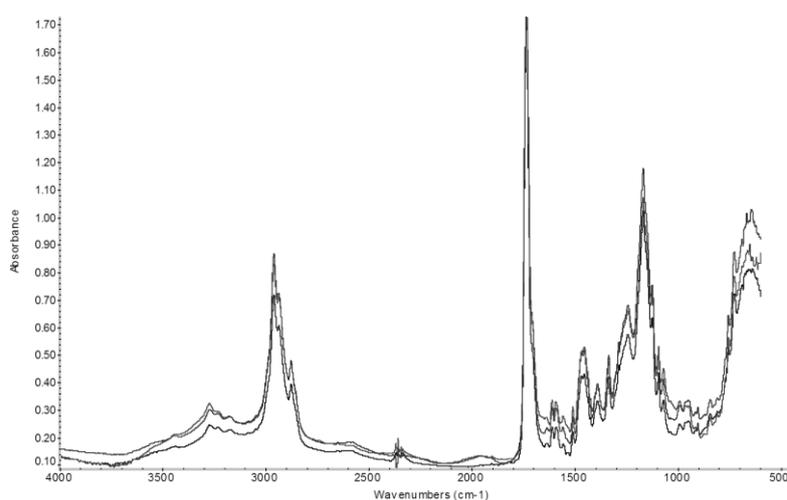


Figure 6.20 : Spectres FTIR de l'échantillon MB04 mesurés en transmission avec cellule diamant et un détecteur DTGS jusqu'à 500 cm^{-1} .

6.2.3 L'utilisation des pigments dans la production des peintures

Comme nous l'avons vu au travers des exemples présentés ci-dessus, des différences peuvent être présentes entre des lots de production achetés à des périodes distinctes. Ces différences concernent notamment les signaux partiellement masqués des pigments. En effet, dépendant de leur proportion dans le produit final, du temps de secouage ou de l'épaisseur de l'échantillon, ils deviennent plus ou moins visibles dans les spectres. Mais surtout, il faut que le pigment ait une absorption infrarouge visible, ce qui n'est de loin pas le cas de tous les pigments organiques lorsqu'ils se trouvent dans une matrice complexe telles que des peintures. La compréhension de l'utilisation des pigments faite par les industriels est donc primordiale et certaines remarques peuvent être formulées :

- La diversité des couleurs est obtenue par un nombre relativement restreint de pigments, combinés afin d'obtenir toute la palette de couleurs [107]. Dus à la sélection de couleurs précises, les pigments identifiés durant cette étude sont le PR112 (rouge), PB15 (bleu) et PG7 (vert). Les petites différences de couleur, qu'elles soient volontaires ou dues à une correction, sont également compensées à l'aide de ces pigments et la compréhension de leurs propriétés spectrales infrarouges (et raman) est nécessaire.
- Le pigment vert PG7 a été retrouvé conjointement à un pigment jaune PY74 qui produisait un très fort signal infrarouge. La proportion dans la peinture finale du pigment jaune par rapport au pigment vert est potentiellement plus faible, mais ce dernier produit un signal infrarouge si intense qu'il est visible sur chacun des spectres. Suite aux mesures infrarouges, l'utilisation d'une technique alternative afin de caractériser les pigments est donc fortement conseillée.

Les résultats soulignent également l'importance d'obtenir du matériel de référence adéquat. En ayant une bonbonne de peinture à disposition, il est possible de produire des échantillons de comparaison à différents temps de secouage qui devraient potentiellement permettre d'observer et évaluer l'inhomogénéité observée sur des traces.

6.3 LE PROJET BATCH (ENFSI)

Ce travail collaboratif, effectué entre 2010 et 2012 dans le cadre de l'EPG sous la direction de la Prof. G.Massonnet (Université de Lausanne), présente une application concrète de la problématique des batch en sciences forensiques. Le projet vise à analyser des échantillons provenant de lots de production différents (batch différents) à l'aide des techniques les plus couramment utilisées dans l'analyse des peintures, de manière aussi exhaustive que possible. Pour ce faire, 23 échantillons de peintures en spray provenant de 4 couleurs différentes ont été collectés directement auprès des producteurs afin de s'assurer qu'ils provenaient bien de lots de production différents mais destinés à être commercialisés sous le même nom (Figure 6.21).



Figure 6.21 : Illustration des 23 échantillons de peinture en spray provenant de batch (lots de production) différents et utilisés dans le cadre de l'étude inter-laboratoire.

Afin de déceler les différences qui peuvent être présentes entre les peintures, chaque échantillon pris individuellement a été analysé par 6 techniques analytiques, respectivement *Microscopie*, *FTIR*, *Raman*, *Py-GC-MS*, *Analyse Élémentaire* et *MSP*. Ces 6 techniques représentent toutes des solutions alternatives afin de caractériser les principaux constituants organiques ou inorganiques. Toutes ne sont pas sensibles aux mêmes constituants des peintures, mais leur nature complémentaire permet de couvrir toutes les possibilités (techniques dites *orthogonales*).

Ces 6 techniques ont été réparties entre les 12 laboratoires participant au projet, lesquels devaient se charger d'effectuer toutes les mesures dans des conditions déterminées.

Une étape de comparaison statistique des résultats a ensuite été entreprise par PCA. En plus de fournir d'importantes informations sur les capacités de discrimination des

différentes méthodes analytiques, l'objectif principal était de comparer les méthodes de classification visuelles (manuelles) et les méthodes statistiques (semi-automatiques³⁵).

6.3.1 Résultats

Les principaux résultats sont consultables dans l'article publié [108], seules les données FTIR et Raman seront discutées plus en détail dans la suite de ce travail.

FTIR

Les 23 échantillons ont été mesurés par 4 laboratoires différents. 11 sets de peintures sprayées sur lamelles microscopiques ont été préparés et envoyés aux laboratoires participant. Outre le domaine ($600-4000\text{ cm}^{-1}$), le nombre de répliques (7x) et la résolution (4 cm^{-1}), les laboratoires étaient libres d'utiliser les paramètres qu'ils souhaitaient, en accord avec leurs techniques de routine. La composition des peintures est présentée dans le Tableau 6.3.

Peinture	Description	Composition
<i>Papaye</i>	Motip Dupli Platinum	NCL + ALK OPH / TiO ₂
<i>Blanche</i>	Motip Dupli, RAL 9016	NCL + ALK OPH / TiO ₂
<i>Noire</i>	Herpe/Kwasny, Schwarz Matt	NCL + ALK OPH
<i>Rouge</i>	True Colorz, 3003	NCL + ALK OPH

Tableau 6.3 : Composition des peintures déterminée par spectroscopie Infrarouge.

Pour les échantillons blancs, les peintures W1 et W2 peuvent être différenciées. Elles possèdent en effet une inversion d'intensité des pics $2920-2960\text{ cm}^{-1}$ par rapport aux échantillons W3 et W4. L'échantillon W1 possède de plus des intensités supérieures aux pics 1490 et 1450 cm^{-1} , ainsi que des petits pics caractéristiques du styrène à $3000-3100\text{ cm}^{-1}$. Une analyse par PCA permet d'obtenir une discrimination identique, avec les seuls échantillons W3 et W4 restant indifférenciés (Figure 6.22).

³⁵ En référence à la séparation automatique, mais avec une sélection et décision manuelle des groupes.

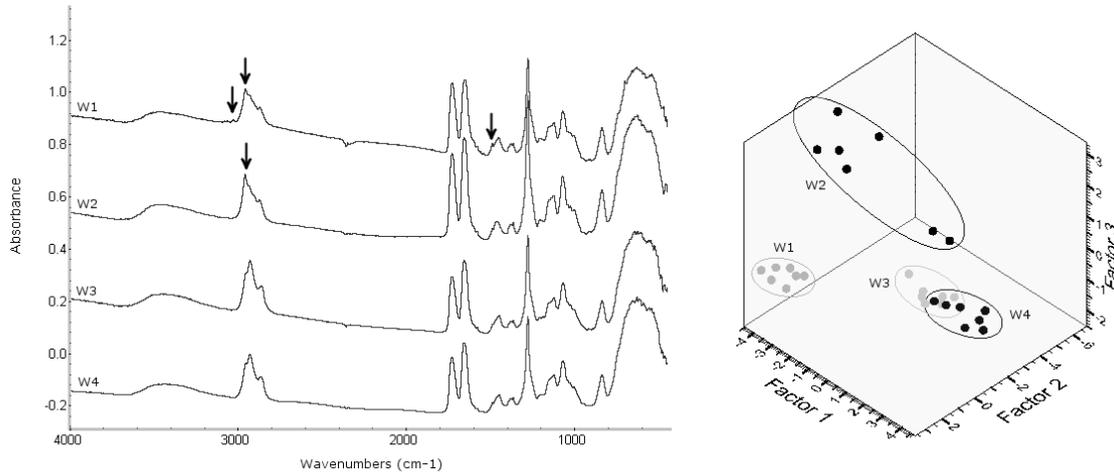


Figure 6.22 : Spectres infrarouge des 4 échantillons de peinture blanche (gauche), ainsi que la PCA correspondante (droite). Les flèches indiquent les différences spectrales observées et mentionnées par les laboratoires. Illustration tirée de [108].

Les sprays papaye (jaune) sont tous très proches, et les répliques au sein d'un même échantillon montrent de grandes variations. Seul l'échantillon P6 présente des différences, avec une absorbance supérieure à 1335 et 1515 cm⁻¹ (Figure 6.23). Parmi les 4 laboratoires, l'un d'eux a mentionné de légères différences spectrales pour l'échantillon P3 aux pics 1460 et 1520 cm⁻¹. Ces différences n'ont cependant pas été jugées significatives car elles étaient du même ordre de grandeur que les différences entre répliques (intra-variabilité).

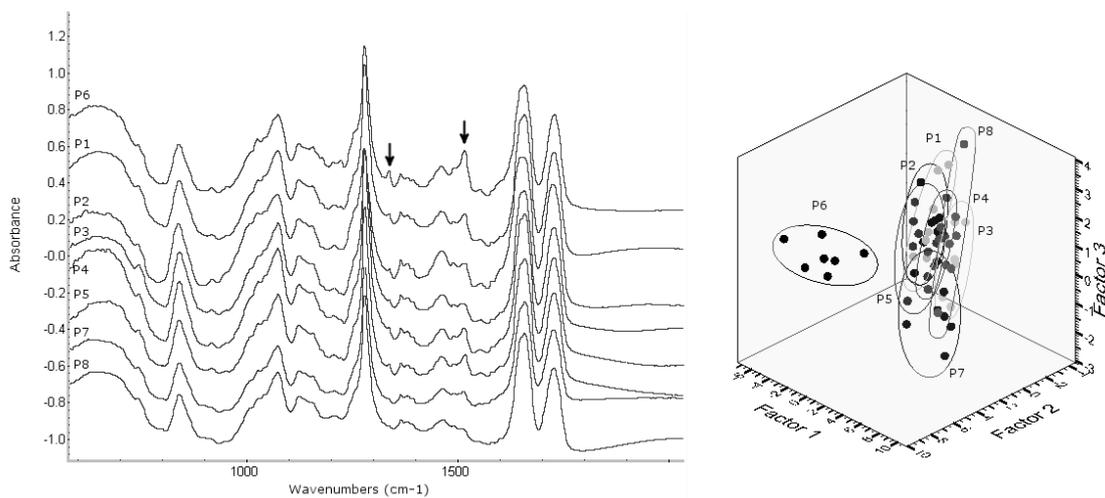


Figure 6.23 : Spectres infrarouge des 8 échantillons de peinture papaye (gauche), ainsi que la PCA correspondante (droite). Les flèches indiquent les différences spectrales observées et mentionnées par les laboratoires. Illustration tirée de [108].

Pour les lots de production noirs et rouges, aucune différence n'a pu être mise en évidence. La variation considérée entre les échantillons était inférieure ou équivalente à celle observée entre répliques et pas suffisamment significative.

Raman

Les 23 échantillons ont été mesurés par 3 laboratoires différents. Chaque laboratoire devait choisir le laser fournissant les meilleurs résultats sur le groupe en question et fournir 7 répliques de différents endroits de la lamelle microscopique. Pour le reste chaque laboratoire était libre d'utiliser les paramètres qu'il souhaitait, en accord avec leurs techniques de routine. Aucun prétraitement et correction n'était autorisé. Les pigments identifiés pour chaque peinture sont présentés dans le Tableau 6.4.

Peinture	Pigment(s)
<i>Papaye</i>	PY74 + TiO ₂ (rutile)
<i>Blanche</i>	TiO ₂ (rutile)
<i>Noire</i>	Noir Carbone
<i>Rouge</i>	PR170

Tableau 6.4 : Composition des peintures en pigments déterminés par spectroscopie Raman.

La discrimination par spectroscopie Raman sur les échantillons blancs est identique à celle obtenue pour la spectroscopie Infrarouge. Les échantillons W3 et W4 restent indifférenciés alors que W1 (pics additionnels à 1154 et 1198 cm⁻¹) et W2 (pics additionnels à 1525-1550 cm⁻¹) peuvent être différenciés.

Pour les échantillons papaye (jaune) des différences assez importantes ont été observées entre les laboratoires. Les échantillons P3, P6, P7 et P8 ont été différenciés des autres peintures par 2 laboratoires participants, alors que le 3^{ème} n'observait pas de différence. La comparaison visuelle des spectres est rendue difficile par la quantité de répliques, mais des comparaisons systématiques deux-à-deux permettent tout de même de différencier tous les échantillons. La PCA s'est révélée très utile sur ce set de données. Elle permet en effet de rapidement visualiser les différences entre les échantillons, et des cycles successifs permettent de distinguer les huit échantillons disponibles, indépendamment des laboratoires (Figure 6.24).

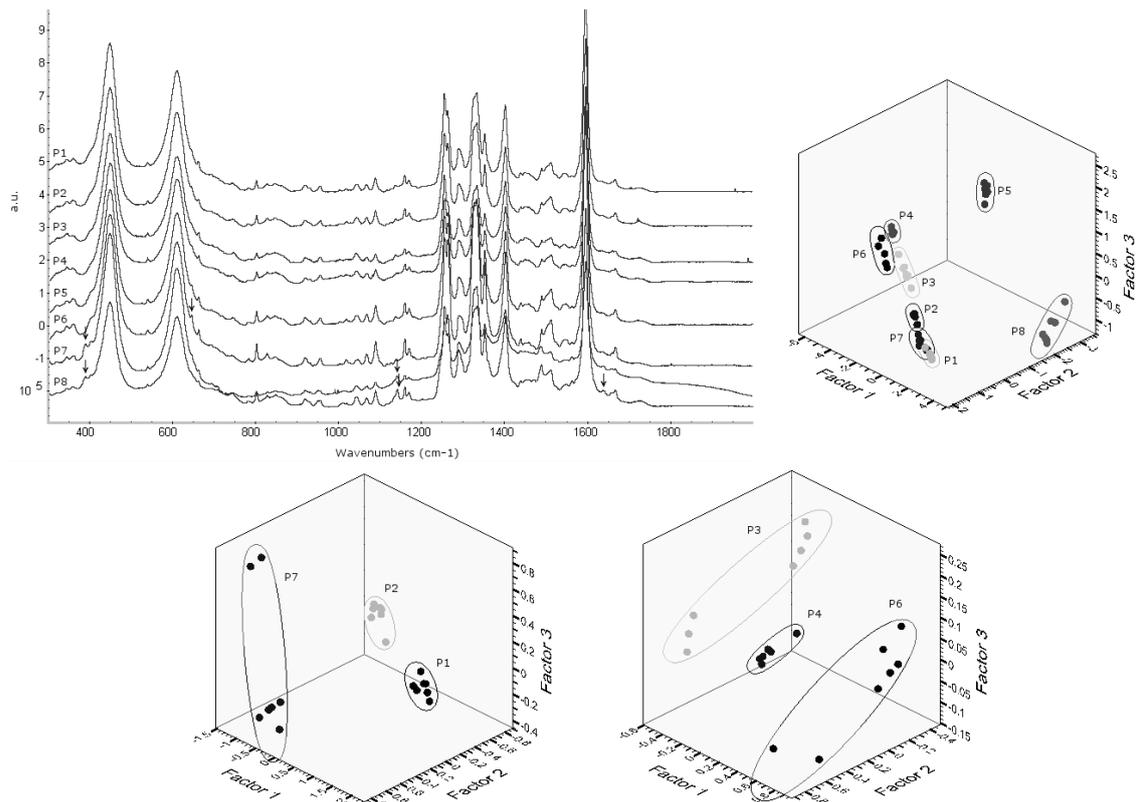


Figure 6.24 : Spectres Raman des 8 échantillons de peinture papaye (gauche), ainsi que la PCA correspondante (droite). Des PCA successives sur les groupes non séparés P1, P2 et P7 (bas gauche) ainsi que P3, P4 et P6 (bas droite) permet de différencier tous les échantillons. L'échantillon P8 possède pour sa part une déviation de la ligne de base beaucoup plus intense que les autres échantillons. Illustration tirée de [108].

Parmi les échantillons rouges, la peinture R4 présente des pics additionnels à 680 et 750 cm^{-1} , ainsi que 1455 et 1530 cm^{-1} , les autres échantillons restant indifférenciés. Pour ce jeu de données, la comparaison statistique fournit des résultats inadéquats. Alors que l'échantillon R4 possède effectivement des pics additionnels, la PCA semble incapable de les mettre en évidence et de discriminer sur cette base. Une raison potentielle est la présence d'une très forte fluorescence des échantillons. Cette dernière n'est pas totalement éliminée par les prétraitements utilisés et se retrouve donc modélisée dans la PCA (Figure 6.25). Dans ce cas spécial des tests supplémentaires avec des corrections de ligne de base plus évoluées ont été pratiqués. Une soustraction par un *quadratic-fit* suivi de la dérivée seconde permet de différencier l'échantillon R4 (Figure 6.26).

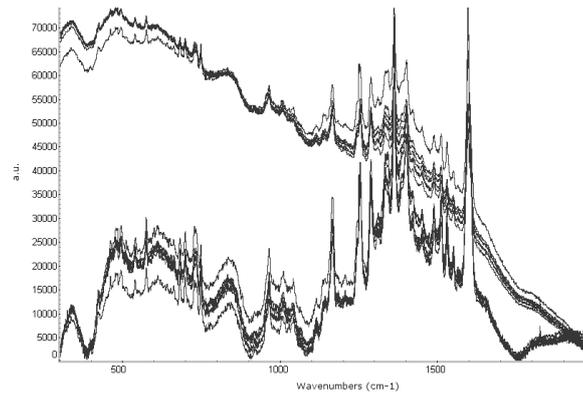


Figure 6.25 : Exemple des spectres Raman avant et après correction de la ligne de base automatique. Illustration tirée de [108].

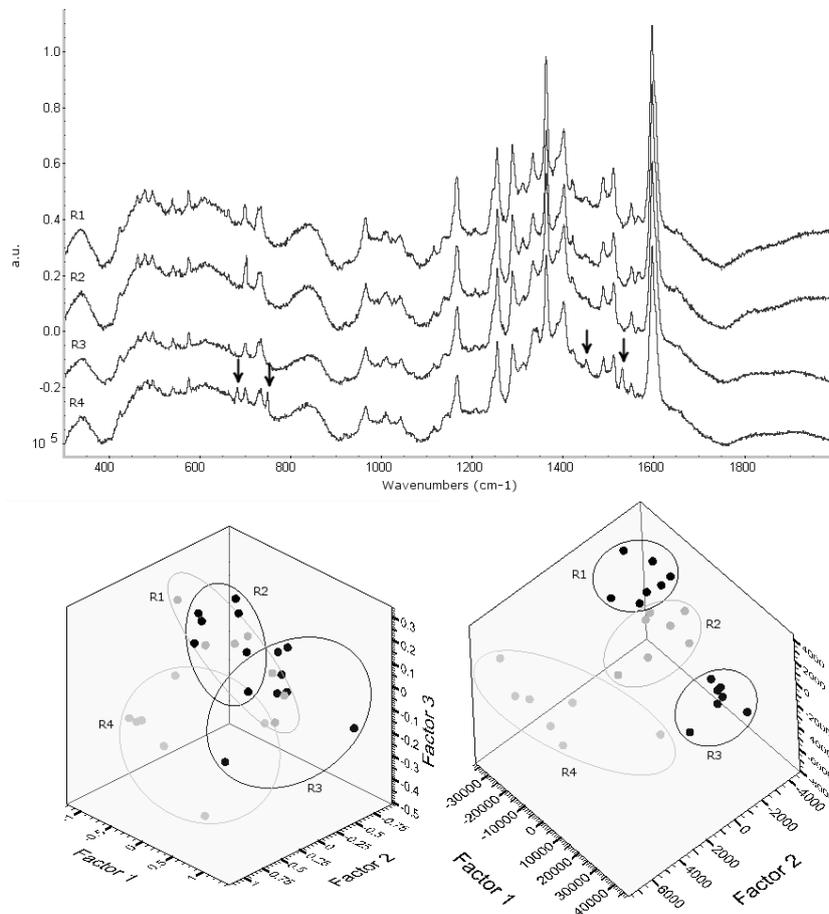


Figure 6.26 : Spectres Raman des échantillons de peinture rouge (gauche), ainsi que la PCA utilisant une correction de la ligne de base (quadr.) + 1^{ère} dérivée + SNV (bas gauche) et une correction de la ligne de base (quadr.) + 2^{ème} dérivée (bas droite, légèrement tourné pour améliorer la visualisation). Illustration tirée de [108].

Finalement, la différenciation parmi les échantillons noirs est rendue très difficile de par la qualité très discutable des spectres mesurés. Ces derniers comportent en effet un très fort niveau de bruit de fond et une absence de caractéristiques spectrales, qui rend toute comparaison très difficile. Un laboratoire a cependant trouvé que les échantillons B1, B6

et B7 étaient différents des échantillons B2-B5. La comparaison statistique ne permet pas d'améliorer ces discriminations.

6.3.2 Comparaison des techniques

Le Tableau 6.5 résume les pouvoirs discriminatoires obtenus pour chacune des techniques analytiques employées. Sont présentés les résultats de la comparaison visuelle ainsi que statistique.

Techniques	Pouvoir Discriminatoire [Visuel (Statistique)]			
	Blanc (n=4)	Papaye (n=8)	Rouge (n=4)	Noir (n=7)
Optique	0.5	0.68	0	0
MSP	/	0.43 (0.92)	0.66 (0.83)	/
FTIR	0.83 (0.83)	0.25-0.46 (0.25)	0 (0)	0 (0)
Raman	0.83 (0.83)	0.25-0.82 (0.96)	0.5 (0.5-0.83)	0-0.57 (0-0.57)
SEM/EDX / μ XRF	0-0.5	0.64	0.5	0
Pyrolyse GC-MS*	0.83-1 (n=4)	0 (n=6)	0-1 (n=2)	0.4 (n=5)
Combinés	0.83 (0.83)	0.78 (1)	0.83 (0.83)	0.57 (0.57)

Tableau 6.5 : Pouvoirs discriminatoires (PD) calculés pour toutes les techniques analytiques employées. En bleu PD calculé sur la base des différenciations visuelles, en rouge PD calculé sur la base des différenciations statistiques.

On remarque ainsi que la discrimination est dépendante des **couleurs** ainsi que des **techniques** utilisées (techniques visant les composés organiques vs inorganiques). Les résultats démontrent que les techniques basées sur la caractérisation de la couleur (Optiques, MSP ou Raman) fonctionnent beaucoup mieux sur les échantillons colorés (papaye et rouge). Pour ces échantillons les différences se situent principalement au niveau de la *composition (combinaison) des pigments*. Les différences au niveau de la résine sont moins marquées, et les techniques FTIR, Pyrolyse sont moins efficaces.

Les échantillons blancs présentent pour leur part des différences au niveau de la résine, mises en évidence par FTIR, Raman ou Pyrolyse GC-MS. Les techniques ciblant les pigments sont moins performantes dû au peu de pigments utilisés mis à part TiO₂.

Les échantillons noirs sont très difficiles à caractériser, et ceci pour toutes les techniques à disposition. Le noir de carbone rend les analyses par FTIR, Raman ou MSP inexploitable, et la pyrolyse GC-MS est la seule technique fournissant des résultats équivalents. La reproductibilité des mesures par Pyrolyse GC-MS n'est cependant pas

optimale car les échantillons présentaient de petites différences d'intensité des pics qui étaient interprétées différemment par les laboratoires. Il est donc nécessaire d'avoir une procédure harmonisée concernant l'interprétation des pyrogrammes afin d'obtenir des comparaisons inter-laboratoires valides.

La discrimination globale et finale des échantillons est présentée dans le Tableau 6.6.

	Blanc [PD = 0.83]	Papaye [PD = 1]	Rouge [PD = 0.83]	Noir [PD = 0.57]
		P1		
		P2		
		P3		
	W1	P4	<u>R1, R2</u>	<u>B1, B6, B7</u>
Discrimination	W2	P5	R3	<u>B2, B3, B4, B5</u>
	<u>W3, W4</u>	P6	R4	
		P7		
		P8		

Tableau 6.6 : Pouvoir discriminant (PD) global des échantillons, à l'aide de toutes les techniques analytiques combinées.

Variation entre lots de production

Comme le démontrent les résultats ci-dessus, des différences peuvent être présentes dans les lots de production. L'origine de ces différences peut être multiple, mais correspond toujours à une modification des proportions (quantités) des composants principaux. Ces différences peuvent être volontaires (ajustement/correction de la couleur) ou involontaires (changement de fournisseurs pour les matières premières, mélange inadéquat, quantités non respectées). Les différences se faisant ponctuellement dans le temps et non de manière linéaire, il n'est pas possible d'utiliser la date de production comme un élément permettant de lier des lots entre eux.

Reproductibilité entre laboratoires

Un autre élément très intéressant soulevé par cette étude concerne la reproductibilité entre les laboratoires. Bien que les paramètres analytiques principaux soient fixés par l'étude, il était laissé libre aux participants de choisir la meilleure façon d'effectuer les mesures. Les résultats montrent qu'il y a des différences très prononcées entre les techniques en termes de robustesse³⁶. Le FTIR représente la technique la plus robuste, car les résultats sont *répétables* (faible variabilité entre les réplicas sur le même

³⁶ Capacité d'une technique ou d'une méthode à ne pas être affectée par un changement dans les paramètres ou dans les données s'y rapportant.

échantillon) ainsi que *reproductibles* (faible variabilité entre les instruments sur le même échantillon). Le Raman est par contre beaucoup moins adapté car les mesures sont très sensibles aux conditions analytiques et aux instruments utilisés³⁷, produisant des spectres beaucoup plus variables.

En définitive l'interprétation donnée par les laboratoires lorsque des différences étaient présentes n'était pas du tout reproductible. Cet effet était particulièrement marqué pour les analyses Raman, Pyrolyse GC-MS et Analyse élémentaire. Certains laboratoires se permettaient de distinguer deux échantillons sur la base de pics qui étaient considérés par d'autres comme faisant partie de la variation naturelle. L'absence de valeurs de référence et la liberté laissée aux participants rendait la comparaison entre ces derniers difficile. Cette observation souligne le manque de recommandations données à ce niveau, et que le domaine nécessiterait davantage de développements. Sans une amélioration de la procédure et des étapes de comparaison, il semble illusoire de continuer à créer des bases de données communes censées aider à l'interprétation, si l'on ne peut pas objectivement décider de la concordance ou non entre deux mesures.

Comparaison visuelle et comparaison statistique

Finalement, l'un des résultats les plus intéressants de l'étude concerne la comparaison entre discrimination visuelle et discrimination statistique des résultats. Le jeu de données permet de bien se rendre compte des spécificités liées à chaque technique, et que toutes n'ont pas les mêmes performances en termes de discrimination. Les pouvoirs discriminants étaient comparables entre méthodes manuelles et statistiques. Une nécessité de bien corriger (prétraiter les spectres) est identifiée, comme c'était le cas pour certaines des données Raman qui possédaient de nombreux pics corrélés additionnés d'une ligne de base irrégulière.

Les données à disposition ne permettent pas de généraliser davantage sur la base des résultats Raman et MSP, néanmoins pour les mesures FTIR les résultats viennent confirmer ceux obtenus au chapitre 5. Il avait été observé que des performances similaires ont été obtenues entre une classification manuelle et une classification semi-

³⁷ Des différences de puissance de lasers relativement importantes peuvent être observées entre des instruments de marques différentes.

automatisée. Cette dernière apportait également de nombreux avantages tels qu'un gain de temps et d'objectivité.

6.4 CONCLUSION

Ce chapitre a présenté la problématique des lots de production du point de vue de la variabilité spectrale. Il a été montré que des différences issues de l'inhomogénéité de la peinture pouvaient apparaître lorsque le secouage de la bonbonne n'était pas suffisant. Les pigments étant des matériaux solides en suspension dans un milieu liquide, ils auront une tendance à sédimenter vers le fond et un secouage insuffisant peut empêcher une bonne homogénéité de la surface peinte. L'implication pratique directe de ces observations concerne la production des éléments de comparaison, pour laquelle il est primordial qu'ils soient représentatifs de la peinture en question.

La même problématique s'applique aux différences entre lots de production. Le fait de voir apparaître des différences doit être considéré comme une opportunité supplémentaire de discriminer les échantillons et donc une probabilité plus élevée de distinguer deux peintures très proches. Ces différences apparaissent de manière ponctuelle et ne sont pas reproduites dans le temps. Il n'y a aucune tendance d'observée et la stabilité sur une ligne de production est bonne. Les différences apparaissant de manière isolées, il n'est pas possible de relier des lots de production à leur date de production. La principale difficulté est de fixer la limite à partir de laquelle ces différences ne sont plus significatives et se confondent avec le bruit de fond. Il est en principe très rare que les différences spectrales significatives entre lots de production soient supérieures au bruit de fond en termes de variabilité spectrale, comme l'illustre la Figure 6.27.

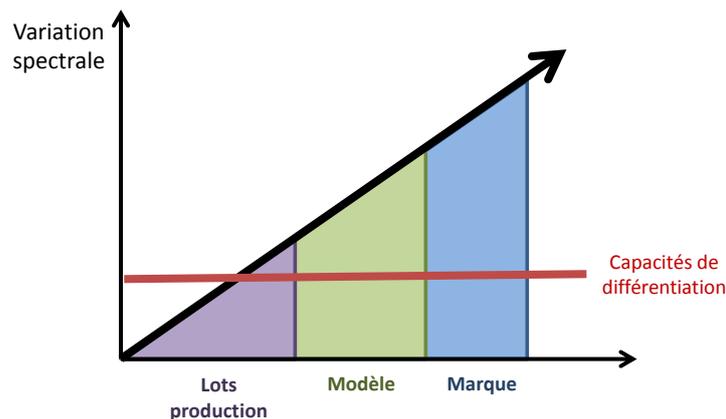


Figure 6.27 : Illustration schématique des capacités de discrimination des peintures en fonction de leur variation spectrale. La variabilité spectrale observée pour des lots de production différents se confond majoritairement avec le niveau de bruit de fond observé sur les spectres.

Pour ces raisons, afin de pouvoir se prononcer sur des variations au sein de lots de production il faut garantir 2 conditions :

- La variation du bruit de fond au sein des échantillons est réduite à son minimum grâce à une méthode de mesure adaptée. Cela comprend une préparation d'échantillon et une mesure optimale, ainsi qu'une correction à l'aide des prétraitements nécessaires.
- La variation spectrale au sein des échantillons est mise en évidence de manière reproductible. Cela comprend un nombre suffisamment grand de mesures répétées (réplicas) produites dans des conditions idéales (temps de secouage, préparation des échantillons et conditions de mesure).

Les autres problèmes concernent surtout l'étape d'interprétation des résultats et peuvent notamment influencer les calculs de fréquence d'apparition dans la population. Des différences entre lots de production amènent une discrimination supplémentaire à l'intérieur des peintures qui étaient auparavant considérées comme non différenciées. Cette différence se répercutera dans un pouvoir discriminant plus élevé et donc une probabilité plus faible de tomber par hasard sur les mêmes caractéristiques, en donnant davantage de poids à l'élément de preuve (voir également chapitre 8). Il faut donc être extrêmement attentif avant de considérer la problématique des lots de production dans un cas pratique.

Chapitre 7

LA GESTION DES TRACES

Les chapitres précédents ont présenté la discrimination des peintures au niveau des marques, modèles et lots de production dans des conditions dites idéales. Cependant dans la pratique, la gestion des traces de peinture représente un challenge supplémentaire. Souvent en quantité limitée, elles sont soumises à de nombreuses conditions environnementales qui peuvent induire des changements dans leur composition chimique. Ce chapitre traite des deux principales difficultés liées aux traces de peinture, à savoir la contamination provenant du support, et le vieillissement ou la dégradation liée aux effets environnementaux. La seconde partie présente une étude de population effectuée sur des graffitis de la ville de Lausanne. Les fréquences d'apparition des couleurs et types de résines sont estimées et comparées aux proportions calculées pour les bonbonnes de référence.

7.1 LES PARTICULARITÉS LIÉES AUX TRACES DE PEINTURE

Une des définitions proposées de la trace (au sens général du terme) est la suivante [109]:
« Marque, signal ou objet, la trace est un signe apparent (pas toujours visible à l'œil nu). Elle est le vestige d'une présence et/ou d'une action à l'endroit de cette dernière ».

Dans le cas des peintures en spray il peut s'agir d'un graffiti apposé sur une surface (dommages à la propriété), de matière transférée à partir d'objets ayant été recouverts de peinture en spray ou encore de microgouttelettes ou projections de peinture liquide retrouvées sur les habits d'un suspect. Il est très rare d'avoir des informations sur le passé

et le vécu de la trace. Elle est retrouvée à un temps t_x , et tout ce qui précède (sa déposition au temps t_0 ainsi que son existence entre t_0 et t_x) est inconnu. Du point de vue analytique, cette « période » subie par la trace lui confère des caractéristiques propres qui ont un effet sur l'interprétation des résultats. Elles peuvent grandement compliquer la comparaison des échantillons en provoquant des contaminations ou des changements physico-chimiques, qui ne se retrouvent pas dans l'échantillon de référence (contrôle).

On distingue principalement deux effets qui peuvent influencer la nature de la trace : a) le support ainsi que son prélèvement, et b) les effets environnementaux subits par la trace entre sa déposition et son prélèvement.

7.1.1 Influence du support

Relativement peu d'études se sont intéressées à l'effet du support sur les mesures en infrarouge [66]. Ceci principalement parce que la méthode de choix utilisée dans nos laboratoires est la transmission et que cette technique impose un prélèvement systématique de la peinture. Seuls restent alors les risques de contamination, lorsqu'une partie du support se retrouve prélevée conjointement à la peinture. En effet, les autres méthodes, et celles en réflexion principalement (ATR, micro-ATR), permettent des analyses in situ sur les objets transportables, mais fournissent des spectres de bien moindre qualité pour les comparaisons forensiques que la transmission. Elles sont donc moins répandues et moins adaptées aux mesures.

La problématique du support est double, puisqu'elle concerne l'objet du délit (les graffitis ou inscriptions), mais également les gouttelettes vaporisées lors du processus de sprayage, et qui se déposent sur les habits ou sur la peau de l'auteur par exemple.

Le transfert des gouttelettes de peinture a été relativement peu étudié en sciences forensiques [110, 111] en comparaison des autres types de transfert (fibres, verre), mais il est intéressant de remarquer que la médecine de la santé et hygiène au travail s'est également intéressée à ces problématiques. Un article très complet en 2 parties de Brouwer, Semple et collaborateurs [112, 113] a même proposé un modèle mathématique traitant de la formation, du transfert, du transport et de la déposition des fines particules de peinture sur la peau. Leur étude intègre la plupart des paramètres importants, tels que la masse sprayée, la durée de l'émission, la viscosité du liquide, la pression de la buse, le diamètre de la buse, la distance ou la posture du sprayeur. Ils ont également

estimé des facteurs tels que la ventilation, l'évaporation, ou la configuration du local. Etant donné que les capacités de transfert font partie des paramètres les plus difficiles à estimer en sciences forensiques (il est à l'heure actuelle presque impossible de prédire la quantité de gouttelettes qui seraient transférées sur les habits d'un auteur sans passer par la pratique), l'application de ce modèle à des tests de simulation peut s'avérer d'une grande aide pour des travaux futurs.

Comme les traces de peinture en spray sont souvent très fines et difficilement prélevées, la réflexion ATR a été utilisée pour étudier des peintures sur différents types de supports. Zieba-Palus (2005) [66] a montré que l'influence de l'épaisseur et du type de support est importante et que des surface lisses et peu absorbantes (métal, verre) permettaient d'acquérir des spectres de meilleure qualité que des surfaces poreuses (bois, plâtre). Ces mêmes paramètres seront testés dans le présent chapitre pour des mesures effectuées en transmission sur des pastilles de KBr.

La mesure étant directement dépendante des phases de prélèvements, il est également utile de mentionner qu'un nouveau type de peintures architecturales, appelées *anti-graffiti*, sont de plus en plus employées sur les bâtiments public ou pour protéger des objets culturels. Ces peintures fonctionnent en formant une barrière hydrophobique et évitent que les pigments de la deuxième peinture déposée (le graffiti) ne soient absorbés par le support, ce qui compliquerait grandement leur lavage. Deux types de peintures anti-graffitis existent, des permanentes résistantes à plusieurs lavages [67, 114, 115], et celles à usage unique qui nécessitent d'être réappliquées après lavage [116]. Dans certaines situations elles ont l'avantage de faciliter le prélèvement car elles forment deux couches volontairement prévues pour se séparer (revêtement temporaires). Dans d'autres situations le revêtement anti-graffiti est plus résistant mais présente souvent des tensions de surface très faibles pour empêcher la peinture d'y adhérer [117]. Bien que très peu d'informations soit à disposition sur ce type de revêtements, un travail de revue de la littérature a été réalisé sur le sujet en 2014 [118]. Il y est montré que le risque de confusion avec les peintures en spray semble minime, car ces revêtements possèdent généralement des groupements spécifiques (composés fluorés ou siloxanes principalement).

Le support peut également avoir une influence indirecte sur le vieillissement et sur la dégradation des peintures. Une peinture déposée sur une surface poreuse (bois ou

ciment) ne réagira pas identiquement aux dommages que sur une surface lisse (métal ou verre). La tension de surface ainsi que la température (déperdition de la chaleur notamment) peuvent accélérer ou diminuer ces effets et provoquer dégradations ou craquements [119].

7.1.2 Effets environnementaux

Dès son apposition sur un support, la peinture subit des transformations dépendantes de son environnement, dont les principales sont 1) le séchage et 2) le vieillissement.

Avant de durcir et acquérir les propriétés désirées, la peinture passe par un certain nombre de degrés de séchage que l'on peut mettre en évidence (méthode dite de « Ballotini », standards ISO 1515(1973), révisé en 9117-3(2010)) (Tableau 7.1). L'identification du degré de séchage permet de déterminer si une infraction est récente (en général moins de 24h). Le séchage est principalement lié au degré d'évaporation du solvant résiduel, et est considéré terminé après 72h.

Degré de séchage	Test	Observations
1	Poussières	Les petites particules telles que les poussières n'adhèrent pas à la surface
2	Feuille papier	Une feuille de papier appuyée à la surface ne doit pas coller
3	Touché	Idem point 2, mais avec plus de pression
4	Empilable	Il est possible d'empiler les objets sans altérer la peinture
5	Sèche	La peinture est complètement sèche

Tableau 7.1 : Les différents degrés de séchage des peintures, selon la méthode « Ballotini », standard ISO 9117-3 (2010).

Une fois passé cette limite, la peinture est considérée sèche et ses propriétés analytiques stables (on n'observe plus d'évaporation de solvant). C'est à ce moment que débute la dégradation (vieillissement) du substrat. La dégradation des peintures comprend tous les effets environnementaux (physiques ou chimiques) qui peuvent d'une manière ou d'une autre amener à une dégradation partielle des propriétés physico-chimiques de la peinture (voir section 2.1.3). Ces effets peuvent se manifester de deux manières.

La surface peut se craqueler lorsque la peinture est dégradée au point de ne plus pouvoir subir de stress thermique ou d'humidité de l'atmosphère [120, 121]. La peinture peut également se détacher lorsque la photo-oxydation diminue son adhésion au support [120]. Ces effets dits *mécaniques* sont facilement mis en évidence sous microscope.

Scrinzi et al. [122] montrent toutefois qu'ils ne représentent pas une source de variation pour les analyses infrarouges, leur corrélation avec les changements chimiques n'ayant pas été démontrée.

Ce qui est particulièrement intéressant du point de vue spectroscopique et analytique est la dégradation *chimique* des peintures. Les peintures sont des mélanges complexes de différentes molécules et des changements dans leur structure sont susceptibles d'apparaître suite à l'exposition aux conditions extérieures (rayonnement UV, pluie, température, contaminants). Ces effets ont été étudiés dans de nombreux domaines connexes tels que les arts [35, 123-125] et l'industrie automobile [26, 31, 32, 39, 120, 126-130], mais très peu en sciences forensiques [131-133]. Pour une revue détaillée sur la problématique du vieillissement des peintures, consulter [134].

De nombreuses études se sont intéressées aux changements visibles dans différentes résines à l'aide de la spectroscopie Infrarouge. La très grande majorité de ces études proviennent du domaine automobile et s'intéressent principalement aux types de vernis, ce qui explique la très large proportion des résines de type acryliques. Le Tableau 7.2 regroupe les principaux résultats de ces études.

Référence	Type vieillissement	Technique analytique	Peintures	Mécanismes de dégradation	Observations
Bauer et al [39]	Artificiel (cuves)	FTIR (ATR)	ACR-UR ACR-MEL	Erosion surface	Augmentation générale absorbance Augmentation carbonyle Baisse amide II et IV
Gerlock et al [120]	Artificiel (cuves)	FTIR (ATR) (Raman)	ACR-UR ACR-MEL POL	Erosion surface Produits de la photo-oxydation	Diminution absorbance CH Rapport aires [CH] / [OH-NH] (2800-3600)
Perrin et al [135]	Artificiel (cuves)	FTIR (ATR)	ACR-UR ALK	Scission chaînes Norrish type I et II ³⁸	Diminution (1540, 1260) Diminution carbonyle-uréthane (1688) Elargissement carbonyle (1600-1800) Apparition légère bande à 1610 attribuée à amide II Elargissement carbonyle (1600-1800) Augmentation C=C (1640) Diminution C=O et C-O (1740 et 1260)
Larché et al [130]	Artificiel (cuves)	FTIR (ATR)	ACR-MEL ACR-UR	Scission chaînes et Crosslinking Scission chaînes et Crosslinking	Diminution groupes ether (C-O-C à 1080) Diminution liaisons urethanes (1520)
Pintus et Schreiner [124]	Artificiel (cuves)	FTIR (ATR)	ACR + pigments inorganiques	Erosion surface Crosslinking Scission chaînes	Diminution pic carbonyle (1726) Elargissement pic carbonyle : formation γ -lactone (1780) et anhydres (1800) Formation molécules insaturées (C=C) (1600-1710) Formation cétones (1710)

Tableau 7.2 : Observations des changements spectraux dus aux mécanismes de dégradation des peintures.

³⁸ Les réactions de Norrish décrivent le clivage de liaisons aldéhydes et cétones grâce à une réaction photo-chimique.

La complexité de la combinaison résines principales + résines additionnelles fournit de très nombreuses possibilités de dégradation. Les remarques suivantes peuvent être formulées :

- **Dégradations communes à toutes les peintures** : peu importe la(les) résine(s) utilisée(s), les peintures possèdent toutes un nombre plus ou moins grand de chaînes hydrocarbonées (alcanes) dont les extrémités peuvent être scindées (déméthylations CH_2 ou CH_3). Gerlock et al [120] ont également observé une augmentation des groupements OH et NH (produits d'oxydation) indépendante des types de peinture sans toutefois pouvoir leur attribuer une origine spécifique.

Un certain nombre de mécanismes spécifiques à une classe de résine ont ensuite été mentionnés (dépendants d'un groupement particulier ou d'une liaison particulière):

- **Acrylique – Uréthanes** : Les principaux changements dans les résines de type ACR-URE dépendent directement de la disparition progressive de la liaison uréthane (NC(=O)O , 1520 cm^{-1}) (Figure 7.1). Cela se manifeste par la formation d'urethane (primaire) et une augmentation du carbonyle (C=O). La formation d'amides primaires et secondaires est également mentionnée par Perrin et al [135] et potentiellement visible à 1527 et 1610 cm^{-1} (Figure 7.3).
- **Acrylique – Mélémines** : La rupture de la liaison éther (C-O-C , 1080 cm^{-1}) présente dans les peintures ACR-MEL est à la base des mécanismes de dégradation (Figure 7.2). La formation d'alcools (O-H , $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$), de C=O des amides (1670 cm^{-1}) et amines (1630 cm^{-1}) est mentionnée par Nguyen et al [128]. Cette augmentation de groupements C=O se fait cependant en concurrence avec la diminution due à la dégradation des liaisons ester (C=O) et éther (C-O) des monomères de base, et il est donc difficile de corréliser les résultats à la dose de radiation reçue.
- **Alkydes** : les systèmes alkydes présentent de nombreuses liaisons insaturées (C=C et $=\text{CH}$) et groupes méthylènes (CH_2) susceptibles de perdre des atomes d'hydrogènes [135]. Cela se manifeste sur le spectre infrarouge par une baisse des absorptions méthylènes ($2850\text{-}2920 \text{ cm}^{-1}$). Un élargissement du pic carbonyle ($1600\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$) est également présent comme pour les peintures acryliques dû

à la formation de produits oxydés (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, ...) et accompagné d'une baisse des C=O et C-O (liaisons ester et éther). Finalement une accumulation de groupes vinyl ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH-R}$, 1640 cm^{-1}) résulte de la scission des groupes carbonyles par réactions de Norrish type I ou II [135].

Remarque : il est complexe de comparer les résultats des études entre elles, car la catégorisation des différences (baisse d'intensité, augmentation de l'aire, ...) dépend du mode de visualisation choisi par les auteurs et celui-ci n'est que très rarement mentionné. Alors que certains privilégient la pleine échelle (normalisé au pic carbonyle la plupart du temps), d'autres sont en échelle commune et peuvent fausser la représentation des résultats (voir Bauer et al [39] par exemple). L'utilisation de rapports d'aires ou l'usage d'un pic non variant comme standard interne est alors nécessaire.

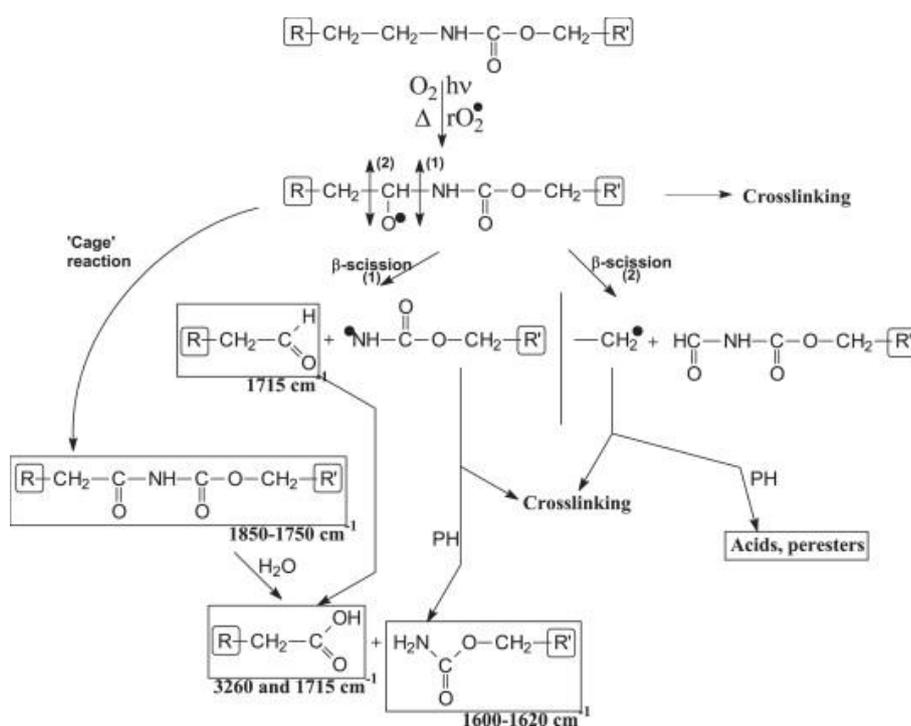


Figure 7.1 : Mécanisme de dégradation proposé pour une peinture de type ACR-URE. Illustration tirée de Larché et al. [130].

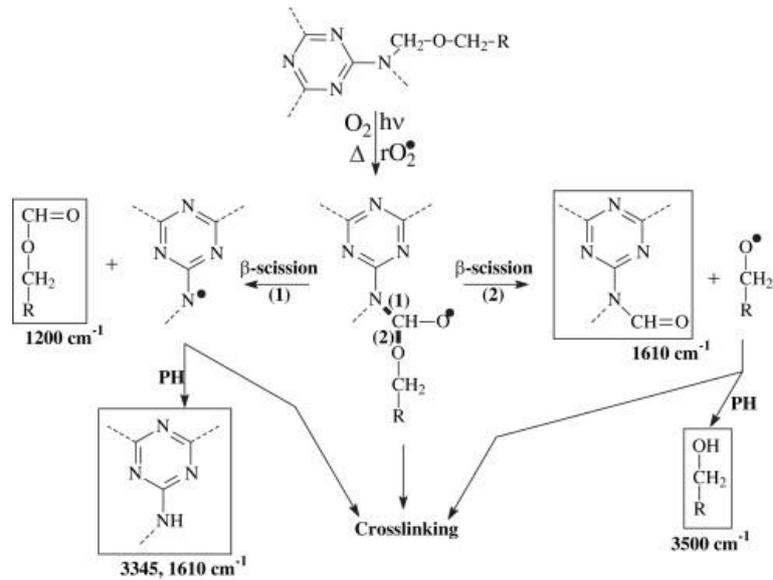


Figure 7.2 : Mécanisme de dégradation proposé pour une peinture de type ACR-MEL. Illustration tirée de Larché et al. [130].

De manière générale l’observation des modifications dues à la dégradation est difficile étant donné que les composés dégradés (ou formés) ne représentent pas tout le temps des bandes d’absorption bien définies, étroites et intenses. A titre d’exemple, Perrin et al [135] utilisent un rapport semi-quantitatif basés sur des pics à 1527 et 1610 cm⁻¹. La Figure 7.3 montre bien évidemment une légère différence d’intensité dans cette région, mais rien qui ne puisse être assimilé à un pic, ni utilisé pour une quantification robuste. Les spectres semblent fortement lissés, ou de relativement haute résolution. De plus, ces zones d’intérêt se situent pour la plupart dans l’intervalle 600-1800 cm⁻¹ (zone empreinte « fingerprint »), reconnue pour sa difficulté à interpréter individuellement chaque pic.

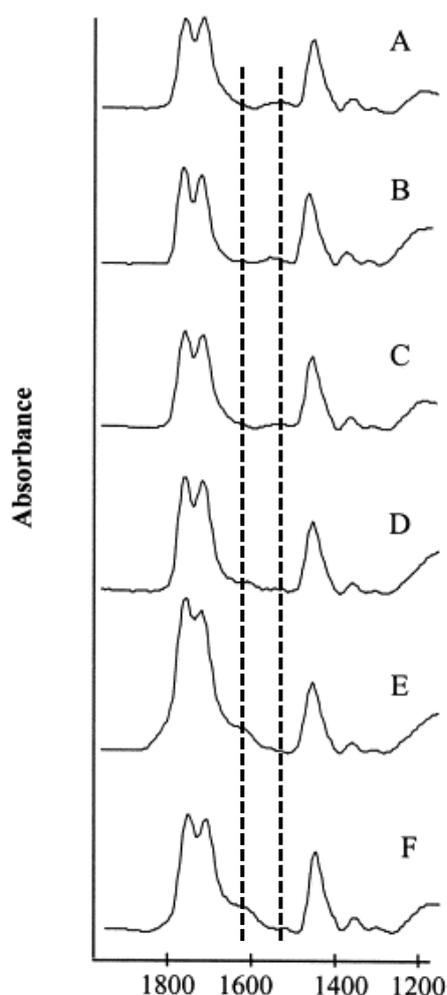


Figure 7.3 : Illustration tirée de Perrin et al [135]. Etude semi-quantitative de l'augmentation des bandes attribuées à l'amide II d'une résine de type ACR-UR (1527 et 1610 cm⁻¹).

Il a également été démontré par Pintus et Schreiner [33, 124] que les pigments utilisés peuvent affecter la dégradation et la stabilité des peintures, et également catalyser les réactions photo-chimiques. Les pigments organiques ont une légère tendance à diminuer la durabilité en comparaison des pigments inorganiques. Cependant en FTIR la présence de pics pouvant être attribués aux pigments est relativement rare et/ou masquée par la résine utilisée, et seulement certains possèdent des absorptions spécifiques suffisamment intenses.

7.2 TESTS DE DÉGRADATION DES PEINTURES EN SPRAY SUR DES SUPPORTS DIFFÉRENTS

Afin de tester l'influence des divers facteurs cités sur des échantillons sous forme de traces, les paramètres suivants ont été choisis :

- Peinture : 3 types de peintures différentes correspondant aux types les plus couramment observées lors de l'étude de population du chapitre 5. Il s'agit respectivement d'une peinture rouge (ALK OPH, NCL), d'une peinture verte (ALK OPH) et d'une peinture bleue (ALK OPH, NCL).
- Support : 4 supports différents ont été testés, respectivement bois, ciment, métal et verre (Figure 7.4).
- Conditions de vieillissement : une comparaison a été effectuée entre des peintures dites « fraîches », sprayées dans un délai de maximum 24h, et des peintures vieilles dans des conditions contrôlées (noir total) ou extérieures (au contact de la pluie, soleil, chaleur)³⁹.

36 échantillons ont été préparés selon ces différents paramètres et sont listés dans le Tableau 7.3. Pour chacun, des mesures en FTIR sont effectuées (5 répliques à chaque fois).

³⁹ Remarque : la cinétique de vieillissement n'est pas prise en compte, car seules des mesures au temps t0 (2 février) et au temps t1 (19 août) seront comparées.

Echantillon	Peinture	Support	Conditions vieillissement	Echantillon	Peinture	Support	Conditions vieillissement
1	Rouge	Bois	Extérieur	19	Vert	Verre	Extérieur
2	Rouge	Bois	Noir	20	Vert	Verre	Noir
3	Rouge	Bois	Fraiche	21	Vert	Verre	Fraiche
4	Rouge	Métal	Extérieur	22	Vert	Ciment	Extérieur
5	Rouge	Métal	Noir	23	Vert	Ciment	Noir
6	Rouge	Métal	Fraiche	24	Vert	Ciment	Fraiche
7	Rouge	Verre	Extérieur	25	Bleu	Bois	Extérieur
8	Rouge	Verre	Noir	26	Bleu	Bois	Noir
9	Rouge	Verre	Fraiche	27	Bleu	Bois	Fraiche
10	Rouge	Ciment	Extérieur	28	Bleu	Métal	Extérieur
11	Rouge	Ciment	Noir	29	Bleu	Métal	Noir
12	Rouge	Ciment	Fraiche	30	Bleu	Métal	Fraiche
13	Vert	Bois	Extérieur	31	Bleu	Verre	Extérieur
14	Vert	Bois	Noir	32	Bleu	Verre	Noir
15	Vert	Bois	Fraiche	33	Bleu	Verre	Fraiche
16	Vert	Métal	Extérieur	34	Bleu	Ciment	Extérieur
17	Vert	Métal	Noir	35	Bleu	Ciment	Noir
18	Vert	Métal	Fraiche	36	Bleu	Ciment	Fraiche

Tableau 7.3 : Paramètres des 36 échantillons préparés.

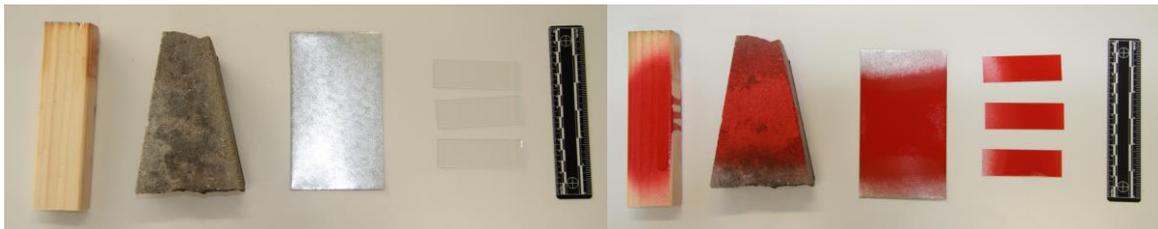


Figure 7.4 : Supports utilisés pour la déposition des traces de peinture. Avant (gauche) et après sprayage (droite). De gauche à droite respectivement : bois, ciment, métal et verre.

L'étude s'est déroulée sur une période d'exposition du 2 février 2012 au 19 août 2012, soit exactement 200 jours aux conditions extérieures. Le vieillissement s'est déroulé dans des conditions dites « naturelles », en comparaison aux cuves « artificielles » permettant de modifier à volonté les paramètres de l'exposition (UV, température, humidité)⁴⁰. Durant cette période la météo a été consultée systématiquement afin d'avoir des indications sur les températures, et conditions d'ensoleillement (Figure 7.5).

⁴⁰ Ainsi il n'est pas possible d'interpréter les potentielles relations entre les effets, mais cela représente des conditions beaucoup plus représentatives dans le cadre de cette étude préliminaire.

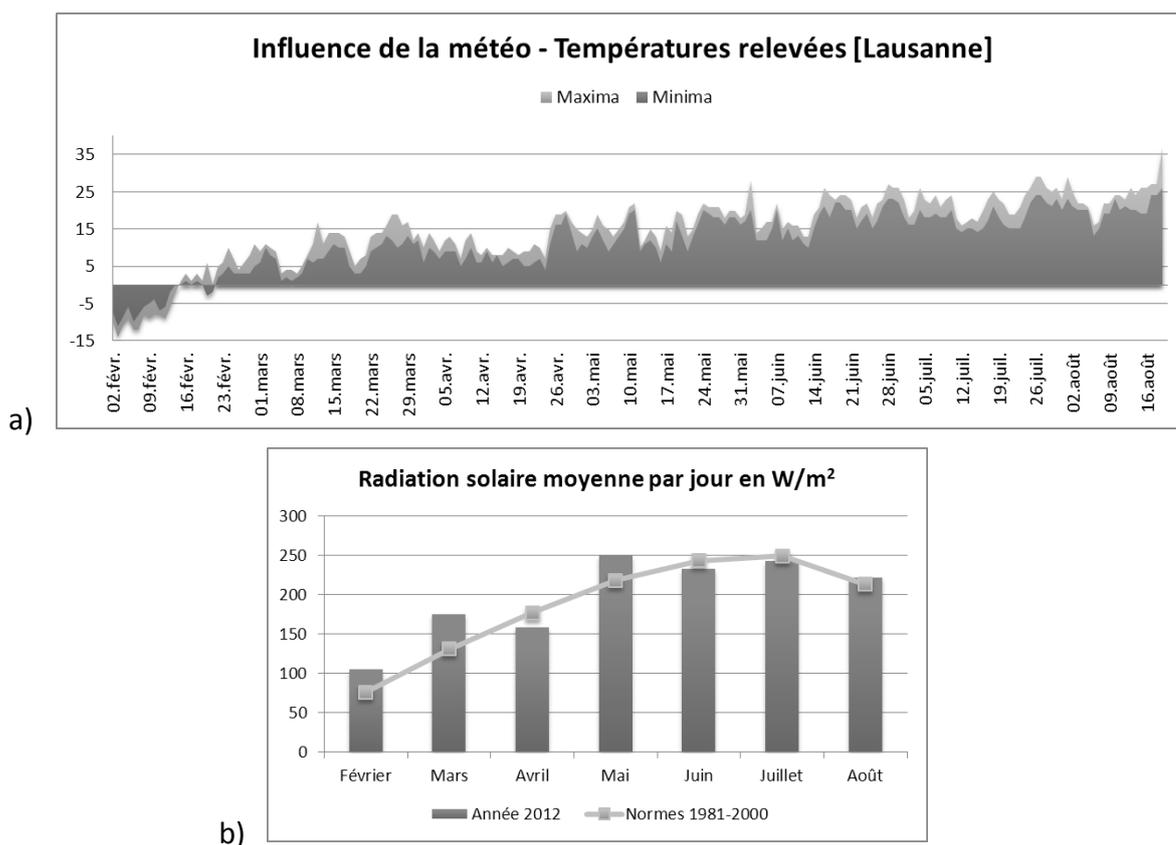


Figure 7.5 : Conditions météorologiques récoltées entre le 2 février 2012 et le 19 août 2012 à Lausanne (CH). a) températures minimales et maximales, b) valeurs mensuelles de la dose de radiation solaire moyenne par jour. Données tirées de meteolausanne.com (visité pour la dernière fois le 28.03.2014).

7.2.1 Dégradation physique

Les propriétés *mécaniques* de la peinture ne constituaient pas l'objet principal de la présente étude. Néanmoins, après 20 jours, la peinture bleue a commencé à montrer des signes de dégradation sur le verre. La surface était fortement craquelée et perdait de plus en plus de fragments. Après 2 mois, il ne restait à la surface que d'infimes portions de peinture, qui ont été conservées à l'intérieur pour les analyses subséquentes (Figure 7.6). Bien que n'étant plus dans des conditions identiques aux autres échantillons, ces derniers ont été placés derrière une vitre afin de rester en contact avec les radiations UV⁴¹. Il est à noter que les autres surfaces et les autres peintures n'ont présenté aucune dégradation visible tout au long de l'expérience.

Une tentative d'explication du craquellement de la surface a été mentionnée par Larché et al [130], qui ont étudié l'action combinée d'une lumière UV avec des immersions dans

⁴¹ Suite à des recherches il n'a pas été possible d'exclure l'éventualité que les vitres en question filtrent une partie des rayonnements UV.

l'eau. Leurs échantillons (ACR-MEL) ont montré des craquelures uniquement après immersion dans l'eau et les auteurs ont attribué cela à l'évaporation de l'eau s'étant infiltrée dans les interstices, qui semble provoquer une tension de surface et un rétrécissement du polymère. Kittel et al [136] ont également mentionné la « capture » de l'eau comme un facteur d'influence pour le craquellement des peintures sur un support métallique (Figure 7.7). Les températures extrêmes, et notamment les différences de température associés aux cycles jour-nuit, sont également un facteur de stress mécanique pour les peintures [137], et celles subies durant les premiers jours d'exposition (-15°C) peuvent également avoir eu une influence sur la rétraction du polymère. La différence entre l'expansion thermique du support et celles de la peinture est une des principales causes de craquellement avancée par Nichols et Darr [138].

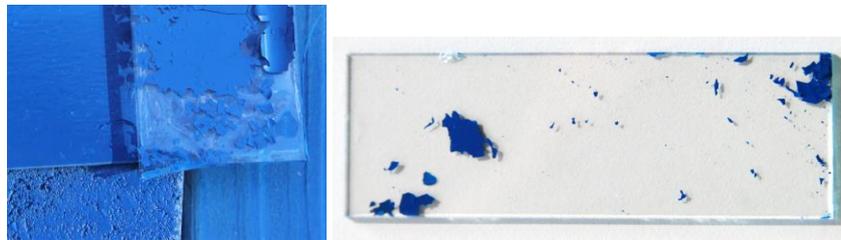


Figure 7.6 : A gauche : <1 mois la peinture sur le verre commence à se craqueler en comparaison des autres supports (métal, bois et ciment) qui ne présentent aucune dégradation. A droite après 2 mois il ne reste pratiquement plus de peinture à la surface du verre.

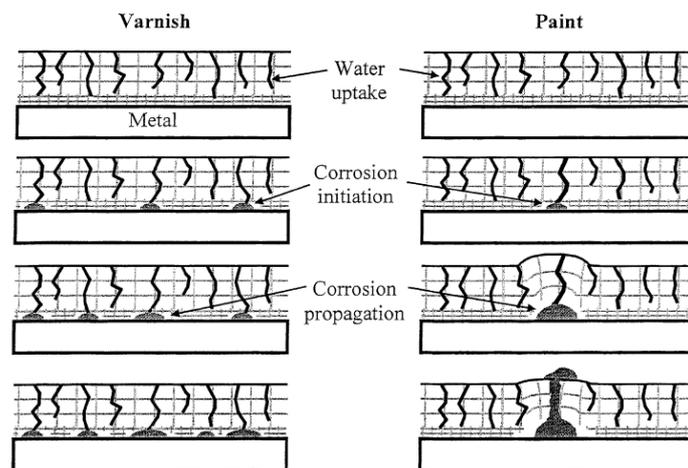


Figure 7.7 : Mécanisme de craquellement et propagation de la corrosion d'une surface métallique recouverte par vernis et par peinture. Tirée de Kittel et al [136].

7.2.2 Dégradation chimique

L'étude de la dégradation chimique des peintures est évaluée sur la base des spectres infrarouges et des informations contenues dans le Tableau 7.2. Cette dernière dépend fortement de la composition chimique des peintures (types de résines utilisées) et sera dans une deuxième partie évaluée individuellement.

Photo-oxydation

La première conséquence de la dégradation *commune à toutes les peintures* est la photo-oxydation, manifestée par une diminution des composés alcanes et l'augmentation des composés oxydés, majoritairement visible dans la région 2800-3600 cm^{-1} (Figure 7.8). Selon la méthode proposée par Gerlock et al [120], il est possible de mettre en évidence le produit de la photo-oxydation (PO) par un calcul du rapport d'aire entre les deux enveloppes [OH, NH, COOH] et [CH].

$$PO_{\Delta} = \frac{[OH, NH, COOH]}{[CH]} \quad (34)$$

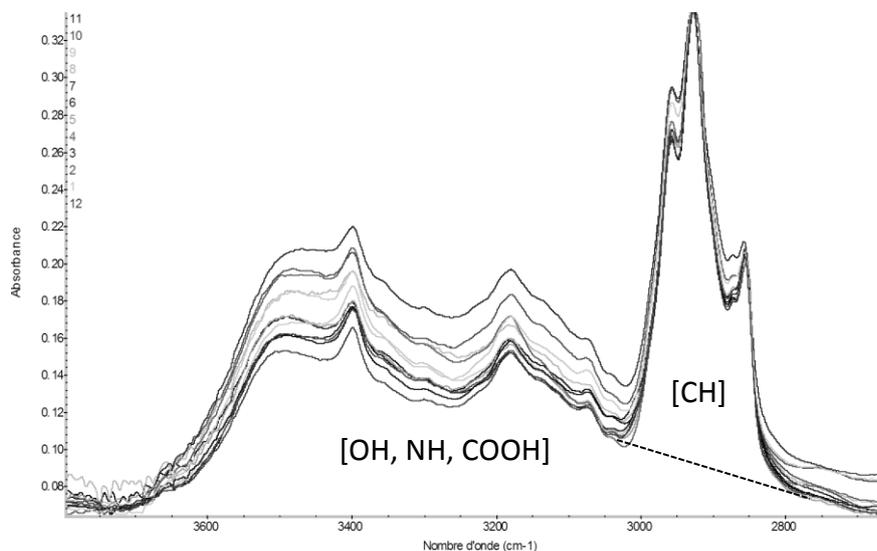


Figure 7.8 : Echantillons 1 -12 (selon Tableau 7.3), normalisés au pic carbonyle (CH, 2930 cm^{-1}). Aire totale calculée sur l'intervalle 2600-3800 cm^{-1} . L'enveloppe [OH, NH] diminue en fonction du degré de dégradation, au détriment des [CH].

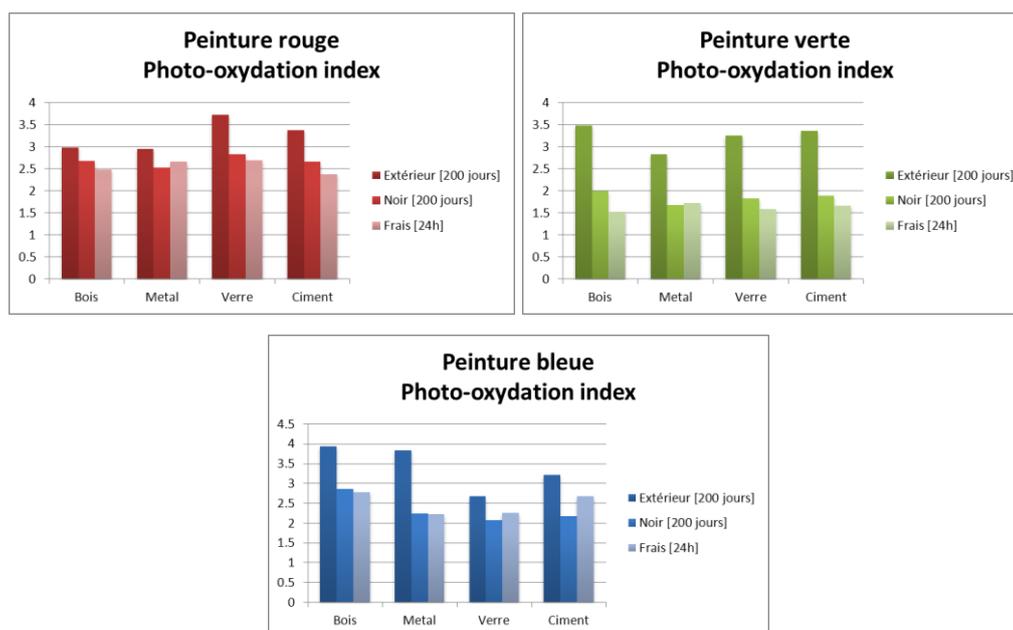


Figure 7.9 : Index de photo-oxydation calculés pour les peintures rouges, vertes et bleues.

Les résultats montrent une tendance commune à toutes les peintures : $PO_{\text{Extérieur}} > PO_{\text{Noir}} \approx PO_{\text{Frais}}$ (Figure 7.9). L'exposition aux radiations UV a donc un effet notable sur les peintures et la dégradation est visible sur les échantillons. Pour des peintures n'ayant pas été exposées au soleil, ce rapport d'aire n'est pas modifié et PO_{noir} et PO_{frais} sont globalement équivalents. Le vieillissement seul n'est donc pas un facteur d'influence. L'interaction avec d'autres effets (température, humidité) n'est pas démontrable par cette étude, néanmoins la littérature suggère que l'influence est négligeable pour les peintures acryliques [135]. Toujours selon Perrin et al [135] les peintures alkydes ont quant à elles une légère interaction avec la température et l'humidité liée principalement à leur fraction organique.

Modifications chimiques spécifiques

La diminution ou l'augmentation des pics se faisant toujours au détriment d'autres groupements, il est nécessaire d'utiliser des approches semi-quantitatives (ratios d'aires) afin de pouvoir comparer la dégradation. Cette situation est d'autant plus compliquée que la zone empreinte des spectres infrarouges (riche en absorptions spécifiques) est très délicate à interpréter pour des pics individuels.

Les principaux pics attribués aux résines des peintures sont mis en évidence sur la Figure 7.10. Pour chacun d'eux les intervalles indiqués ont été utilisés pour calculer des rapports

d'aires. Les aires ont été calculées grâce au logiciel OMNIC 9, et la fonction *peak resolve/fit peak* (Figure 7.11). Les aires des pics [OH, NH, COOH] et [CH] préalablement mentionnées ont également été considérées dans les calculs (respectivement nommés pics 7 et 8). Les pics minoritaires n'ont pas été considérés à cause de la difficulté à leur attribuer une source univoque.

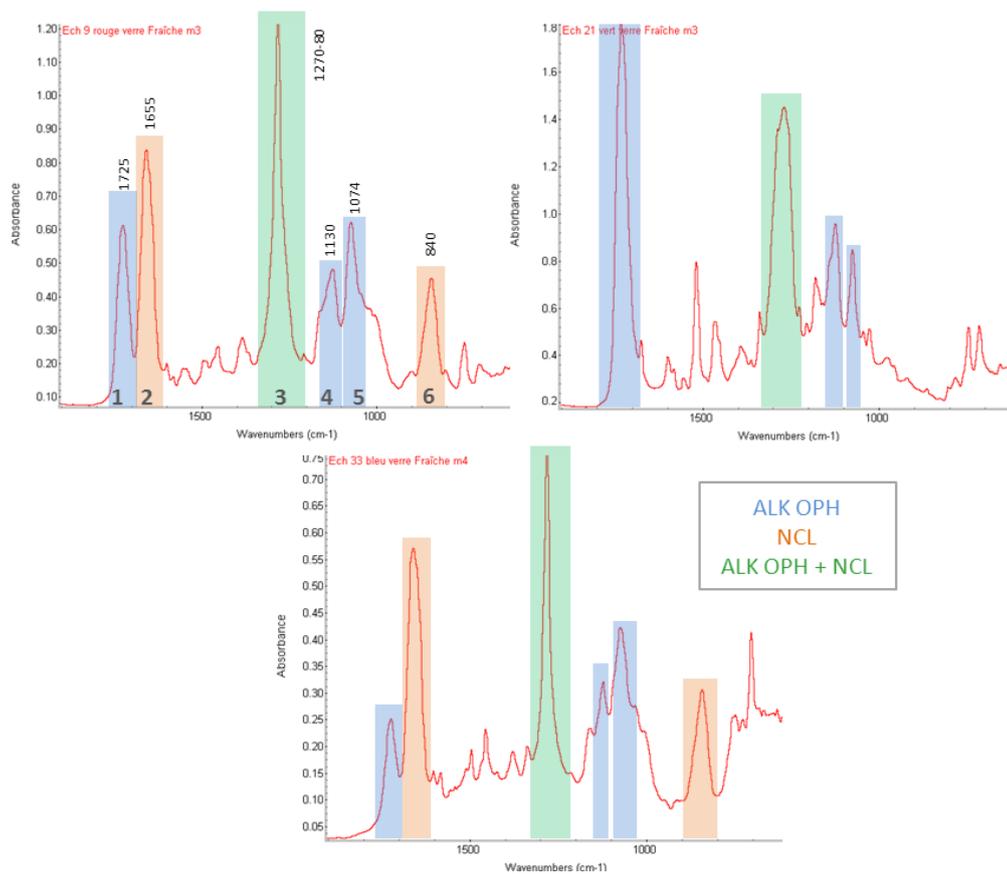


Figure 7.10 : Zones d'intégration des aires utilisées pour le calcul des rapports d'aires pour la peinture rouge, verte et bleue. Les différents pics correspondent aux absorptions de résines alkydes orthophthaliques (ALK OPH) ou nitrocellulosiques (NCL). Le pic en vert, bien que majoritaire, a des contributions des deux types de résine et n'est donc pas utilisé dans le calcul des rapports d'aires.

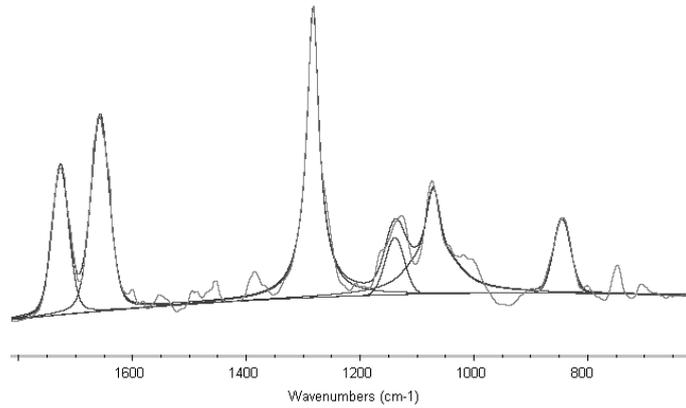


Figure 7.11 : Illustration du calcul des aires sous les pics tel qu'effectué par OMNIC. La fonction fit peak calcule l'aire sous le pic par rapport à une ligne de base corrigée et standardisée qui est utilisée pour toutes les peintures.

Les rapports d'aires ont été calculés pour tous les spectres à disposition. Afin de définir si des différences existent entre les échantillons en extérieur, dans le noir ou frais, un test d'égalité des moyennes a été effectué (T-test). Le but est de comparer les moyennes pour chacun des rapports d'aires individuellement afin de voir si l'hypothèse H_0 (les deux moyennes sont identiques) peut être rejetée. Un résultat NS indique que la différence entre les deux moyennes est non significative, alors que S indique une différence qui est significative à 95%. Le test étant apparié, les 3 conditions d'exposition ont été comparées deux à deux pour chacune des peintures et les résultats présentés dans le Tableau 7.4.

	ALK OPH	ALK OPH	ALK OPH	ALK OPH	NCL	ALK OPH / NCL	ALK OPH / NCL
	[1]/[4]	[1]/[5]	[4]/[5]	[2]/[6]	[1,4,5]/[2,6]	[7]/[8]	
Pics considérés	[C=O]/ [ALK OPH]	[C=O]/ [ALK OPH]	[ALK OPH]/ [ALK OPH]	[O-NO ₂]/[N-O]	[C=O,ALK OPH]/ [O-NO ₂ ,N-O]	[OH, NH, COOH]/[CH]	
Vibrations spécifiques							
Test d'égalité des moyennes							
<i>Rouge</i>	Extérieur - Fraiche	NS	NS*	NS	S	S	S
	Noir - Fraiche	NS	S	NS	NS	NS	NS
[T-test]							
	Extérieur - Noir	NS	NS	NS	S	S	S
<i>Vert</i>	Extérieur - Fraiche	NS	NS	/	/	S	S
	Noir - Fraiche	NS	NS	/	/	S	S
	Extérieur - Noir	NS*	NS	/	/	S	S
<i>Bleu</i>	Extérieur - Fraiche	NS	NS*	NS*	NS	S	S
	Noir - Fraiche	NS	NS	NS	NS	NS	NS
	Extérieur - Noir	NS	NS*	S	NS	S	S

Tableau 7.4 : Résultats des tests d'égalité des moyennes (T-tests) selon les pics considérés (Figure 7.10). S : les moyennes sont différentes au seuil 0.05. * : les moyennes sont différentes au seuil 0.10. NS : les moyennes ne sont pas différentes au seuil 0.05. [ac.oph] = vibrations caractéristiques de l'acide orthophthalique.

Comme démontré auparavant, le rapport d'aire entre les enveloppes OH, NH, COOH, et CH montre une différence entre les moyennes qui est significative entre les échantillons en extérieur et ceux n'ayant pas été en contact avec les radiations UV. La différence entre peintures dans le noir et peintures fraîches est nettement moins marquée, seul un des échantillons montrant une différence entre ses moyennes. Les autres résultats soutiennent en majorité que les rapports d'aires dans la zone empreinte restent relativement stables même lorsque les échantillons ont été placés à l'extérieur durant 200 jours. Les résultats sont non significatifs à 95% (cela signifie qu'il y a tout de même 5 chances sur 100 que ce résultat soit dû au hasard). Pour les quelques cas où cette différence était significative, il n'est pas exclue que ces dernières puissent être due à l'hétérogénéité de la surface davantage qu'à une dégradation environnementale. Les différents spectres sont en effet consécutifs à des sprayages différents sur des supports différents. Cela permettrait entre autre d'expliquer une différence dans le rapport ALK OPH / NCL. En l'espèce il n'est pas possible d'affiner ces suppositions.

Il faut garder à l'esprit également que l'enveloppe OH, NH, COOH peut être affectée par la qualité de la pastille de KBr. Cette dernière est censée être conservée à l'abri de l'humidité, car les vapeurs d'eau sont facilement absorbées par la pastille et produisent des signaux infrarouges dans la région 3300 cm^{-1} . Des mesures effectuées sur des pastilles différentes ou sur un intervalle de plusieurs heures/jours avec une mauvaise conservation de la pastille, peuvent donc potentiellement présenter des différences confondues avec une dégradation photo-oxydative.

Malgré ces considérations, les résultats obtenus sont encourageants. En effet très peu de différences apparaissent entre les différentes conditions. La dégradation des peintures ne représente donc pas une source importante de variation dans la zone empreinte des spectres, mais se manifeste surtout dans les plus hautes valeurs de nombres d'ondes ($2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$). Dans une optique de sélection des variables, il semble donc préférable de ne pas considérer cette zone et privilégier la zone empreinte uniquement, soit *Man2* par rapport à *Man3* (chapitre 4).

Ces résultats sont différents des conclusions du chapitre 4, qui proposait d'utiliser *Man3* afin de diminuer le nombre de variables. Il faut cependant mettre cela en relation avec les circonstances du cas. Si une possibilité de dégradation est envisagée il vaut mieux éviter de prendre en considération cette zone dans les traitements. Si par contre les peintures indiciaires (ou de comparaison) n'ont pas subis d'effets environnementaux il n'y a pas de contre-indications à utiliser cette zone ; il est montré que des peintures plus vieilles mais n'étant pas exposée au soleil étaient très proches des peintures fraîches.

Cette première partie de l'étude a permis de confirmer l'hypothèse de l'influence de la photo-oxydation sur la dégradation chimique de la peinture. Toutefois l'impact des autres effets environnementaux n'a pas pu être étudié de manière spécifique. Il est alors intéressant d'étudier l'homogénéité du spectre dans son ensemble dans les différents cas d'espèce. Des PCA de chacune des peintures (par couleur) ont été effectuées en fonction des conditions environnementales. La Figure 7.12 illustre les résultats pour les échantillons des différentes couleurs. Des mesures de la corrélation entre les spectres ont également été effectuées et les résultats présentés sous forme de boxplot en Figure 7.13.

7.2 – Tests de dégradation des peintures en spray sur des supports différents

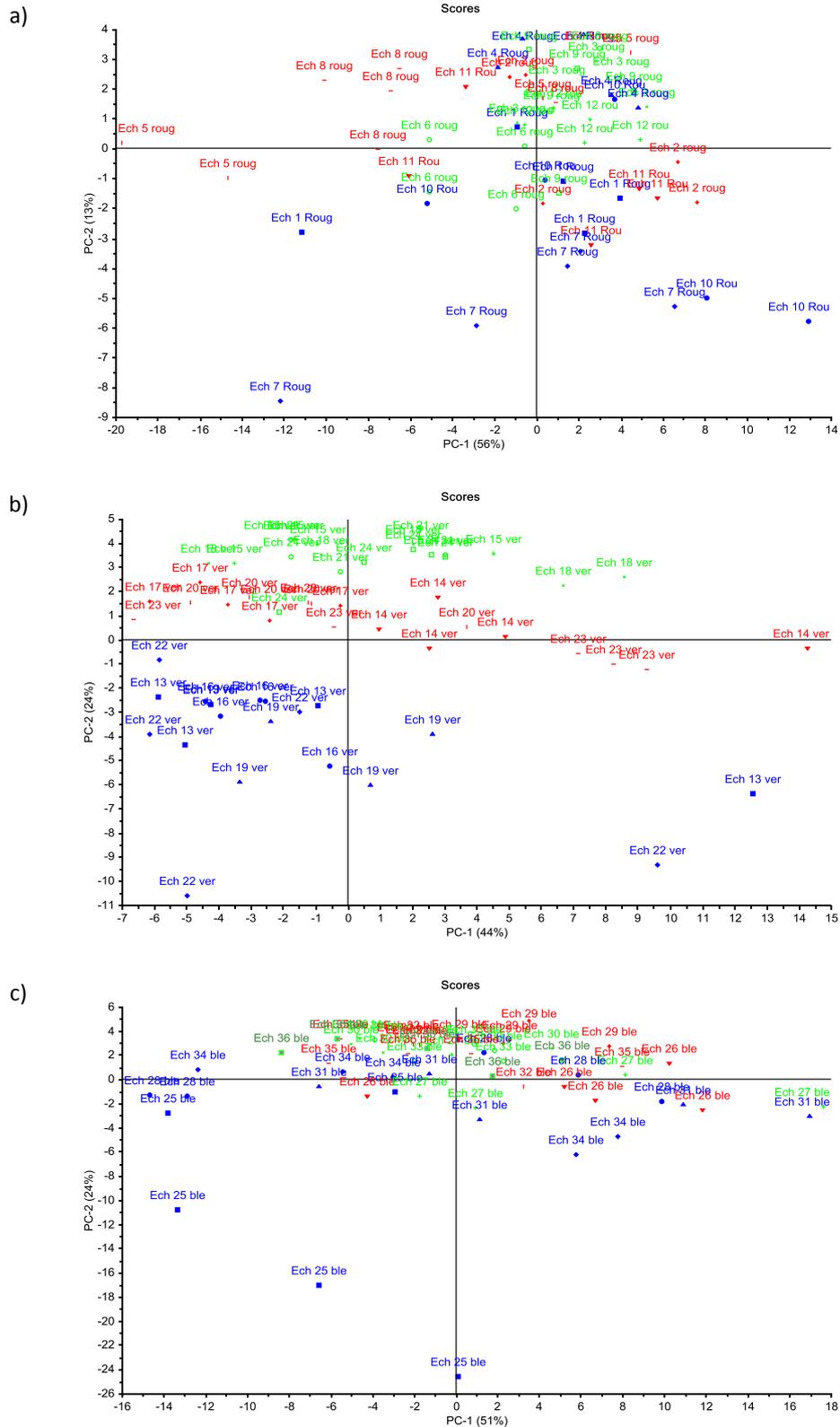


Figure 7.12 : PCA des données infrarouges pour les peintures rouges a), vertes b) et bleues c), avec groupage en fonction des conditions environnementales. En vert : échantillons frais. En rouge : échantillons conservés 200 jours dans le noir. En bleu : échantillons conservés 200 jours en extérieur.

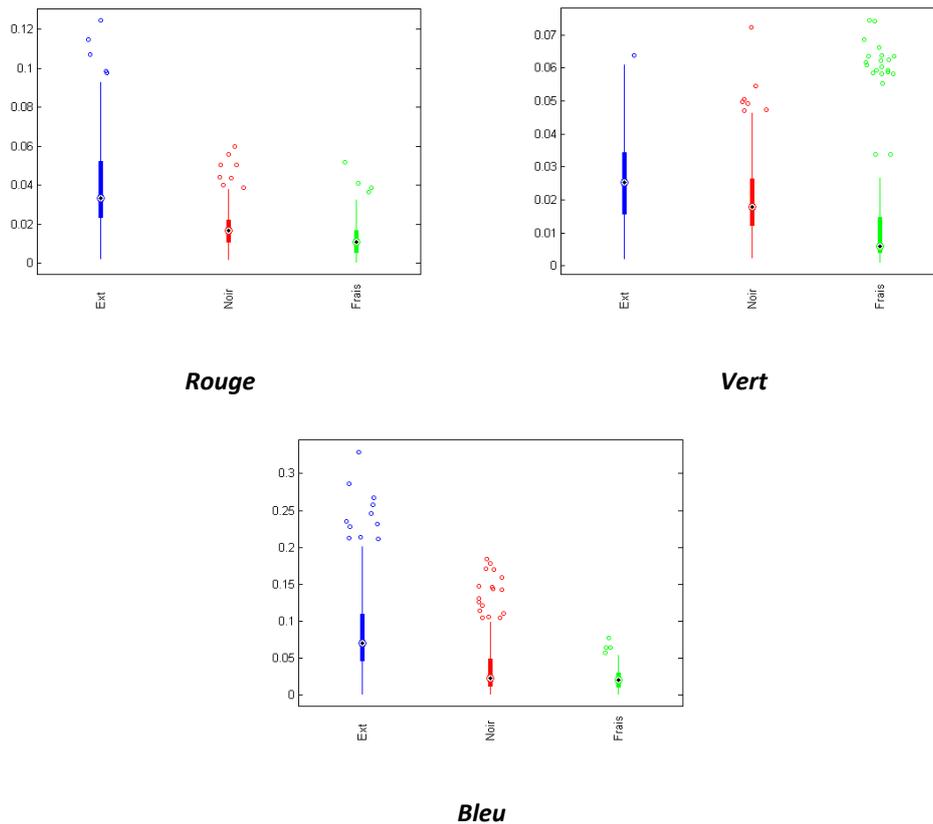


Figure 7.13 : Boxplots des valeurs de corrélation pour des mesures répétées des peintures Rouges, Vertes et Bleues selon les différentes conditions environnementales.

En prenant l'exemple des peintures rouges, les scores pour les deux premières composantes représentent respectivement 56% et 13% de la variance initiale, et ne permettent pas de former de groupes isolés. Concernant les conditions environnementales, les mesures en *extérieur* et dans le *noir* sont moins homogènes que leurs équivalentes *fraîches*. Cette observation est également valable pour les échantillons d'autres couleurs. L'inhomogénéité des mesures dans le noir semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle des facteurs environnementaux autres que la photo-oxydation ont une influence sur la dégradation des peintures également. Les valeurs de corrélation calculées entre les différentes mesures vont aussi en ce sens, en montrant une plus grande dispersion des données pour les peintures en extérieur, et des mesures beaucoup plus homogènes et proches pour les mesures fraîches.

En étudiant les dégradations selon les types de support afin de voir si elle est accélérée sur certains d'entre eux, on remarque que les substrats étudiés ne montrent pas de différences significatives. Ce sont plutôt des cas d'espèces particuliers pour lesquels la différence est marquée, tels que la peinture verte sur un support en bois (Figure 7.14,

gauche). D'autres en revanche ne présentent aucune séparation, comme par exemple la peinture bleue sur un support en ciment (Figure 7.14, droite). Le métal notamment présente des valeurs plus hautes, en plus d'avoir causé une dégradation physique de la peinture bleue. Il est probable que la combinaison type de peinture – type de support ait une influence particulière, notamment en raison des propriétés de la résine principale (dureté et résistance entre autres)⁴². En l'espèce il est difficile de conclure à ce sujet et davantage de tests devraient être entrepris. Cette différence (ou exprimé autrement le « degré de dégradation »), s'explique bien entendu par une dégradation initiée en surface des peintures et qui pénètre graduellement à l'intérieur de la peinture. Cependant en pratique on remarque que ces différences sont bien moins marquées que la théorie ne le prédit et sont quelques fois très inhomogènes.

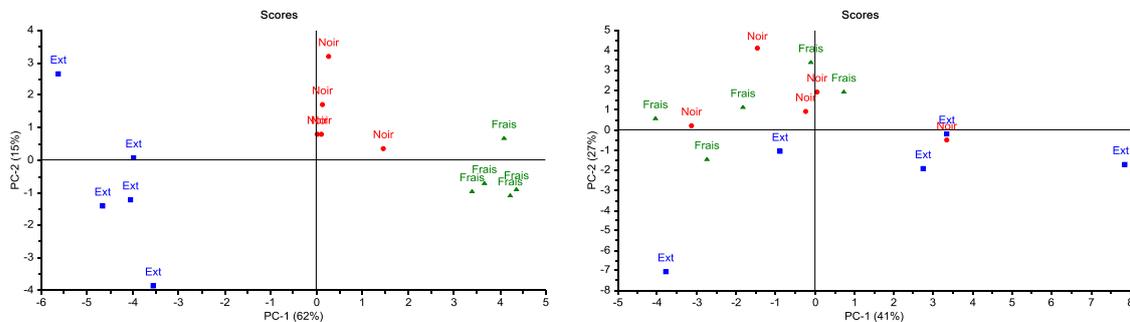


Figure 7.14 : PCA des 5 mesures répliquées dans chacune des conditions et selon les types de support. Image de gauche : peinture verte sur support en bois, image de droite : peinture bleue sur support en ciment.

Cette inhomogénéité des mesures peut s'expliquer par la méthode employée. Il a été montré que la dégradation des peintures s'initie toujours en surface puis pénètre graduellement à l'intérieur de la masse. Un fragment prélevé présentera donc inévitablement un côté plus dégradé que l'autre. Dans le cadre de cette étude, la méthode usuelle (prélèvement et observation en transmission) a été utilisée. Cette dernière fait intervenir une étape d'écrasement de la peinture à l'aide d'une roulette afin de lui donner une épaisseur suffisante pour la mesure en transmission. Même effectuée convenablement, cette dernière modifie la surface de l'échantillon, l'aplatit et « mélange » la surface. Cette étape peut expliquer l'inhomogénéité des mesures telles qu'elles sont observées. Dans la plupart des publications, la technique utilisée est l'ATR qui permet de très facilement cibler la surface extérieure ayant été en contact avec

⁴² Les recommandations d'application provenant des fabricants ne mentionnaient pas de l'utiliser sur un type de support en particulier.

l'environnement et qui a subi la dégradation. Le défaut de l'ATR est cependant la qualité des spectres obtenus, qui ne permettent pas de comparer deux échantillons dans les meilleures conditions. Pour illustration, des répliques d'échantillon mesurés en transmission sont présentés en Figure 7.15 à gauche et des échantillons mesurés en ATR à droite. Les mesures ATR fraîches sont bien regroupées et forment un groupe homogène, alors que les mesures dégradées sont davantage dispersées. Les mesures en transmission sont pour leur part équivalentes entre fraîches et dégradées, et ne reflètent pas la même structure que les données ATR. L'ATR, bien que produisant des spectres quelques fois insuffisants en termes de qualité, permet néanmoins de mieux mettre en évidence ces différences d'homogénéité dues à la dégradation de surface.

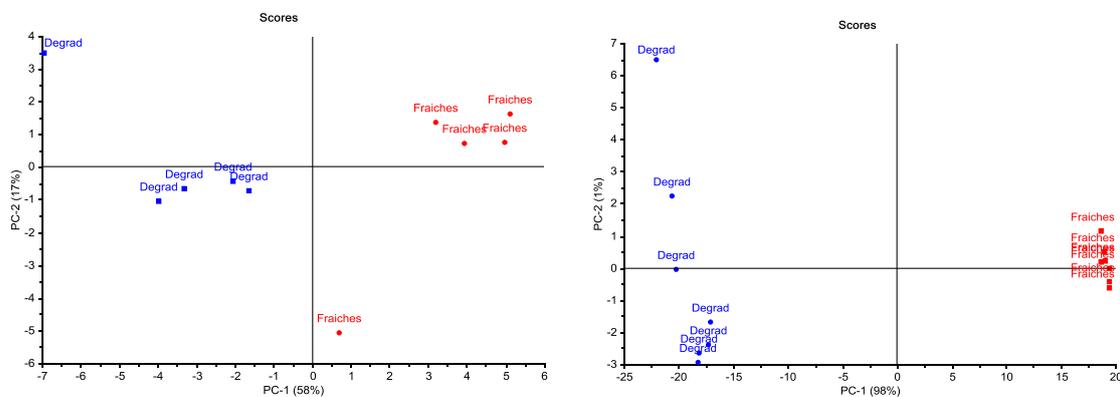


Figure 7.15 : PCA d'échantillons dégradés et frais mesurés par FTIR transmission (gauche) et par FTIR en ATR (droite).

Les peintures en spray, lorsqu'elles sont présentes en une seule couche, sont souvent très fines en comparaison des échantillons de peintures automobiles. Une coupe microtomique de la section a été testée mais s'est révélée inexploitable. Il serait pourtant très intéressant de pouvoir étudier la propagation de la dégradation en fonction de l'épaisseur. Davantage de tests devraient être faits en ce sens afin de mettre en évidence ces effets.

7.2.3 Influence du type de support

L'influence du support sur les mesures infrarouges a également été étudiée du point de vue de la contamination et de la facilité de prélèvement. Ainsi, de la même manière que pour les effets de l'environnement, des valeurs de corrélation pour les mesures à l'intérieur de chaque groupe ont été calculées et représentées sous forme de boxplots

pour estimer leur distribution (Figure 7.16). On remarque parmi les surfaces que le *bois* semble le plus problématique et possède la plus grande hétérogénéité des mesures. Cela peut s'expliquer par une difficulté supplémentaire à prélever la peinture de son support, et des risques d'obtenir un signal de la cellulose sous forme de contaminations (voir Figure 7.20). Ce risque de contamination n'est pas présent pour le verre et le métal. Les valeurs sur le métal présentent néanmoins des mesures relativement inhomogènes pour les peintures rouges et vertes (en plus d'avoir craquelé pour la peinture bleue). Il est supposé que ces mesures sont surtout dues à une augmentation de la dégradation catalysée par le support et l'environnement extérieur⁴³.

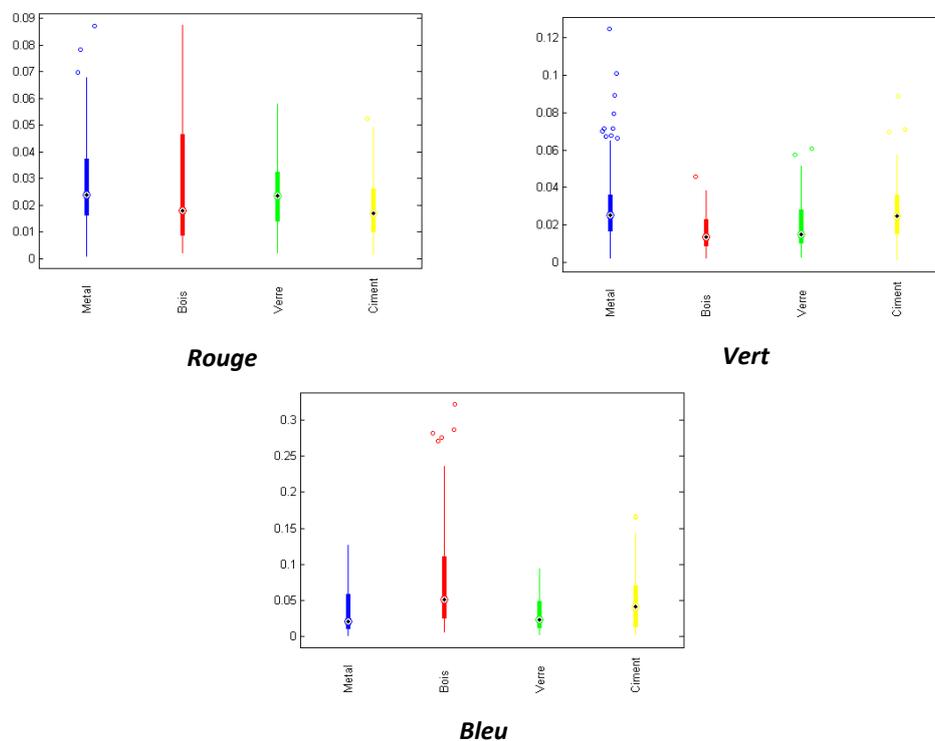


Figure 7.16 : Boxplots des valeurs de corrélation pour des mesures répétées des peintures Rouges, Vertes et Bleues selon les différents types de supports.

La contamination de la peinture par le ciment (formé de granulats siliceux, calcaires ou granites par exemple) n'a pas été problématique dans ce cas de figure car la séparation du support se faisait sans problèmes. Cependant la pratique suggère que ce type de support est très problématique et hautement dépendant du type de béton retrouvé. En effet, les proportions de calcaire (CaCO_3) ou de silice (SiO_2) peuvent fortement varier d'un béton à l'autre. La Figure 7.17 présente un échantillon gratté d'un mur provenant d'un

⁴³ Les deux paramètres « dégradation » et « support » ont été testés conjointement sous la forme d'un jeu de données unique et donc il n'est pas possible de les interpréter individuellement.

cas pratique⁴⁴. Dans le cas présenté la séparation est plus difficile et la composition du mur (forte proportion CaCO_3) se retrouve également sur la peinture sous forme de « poussière » et provoque d'importants pics de contamination sur les spectres mesurés (Figure 7.18). De tels échantillons sont également difficiles à mesurer à cause de leur opacité et provoquent souvent des pics saturés.



Figure 7.17 : Peinture en spray grattée d'un mur, composé principalement de granulats calcaires.

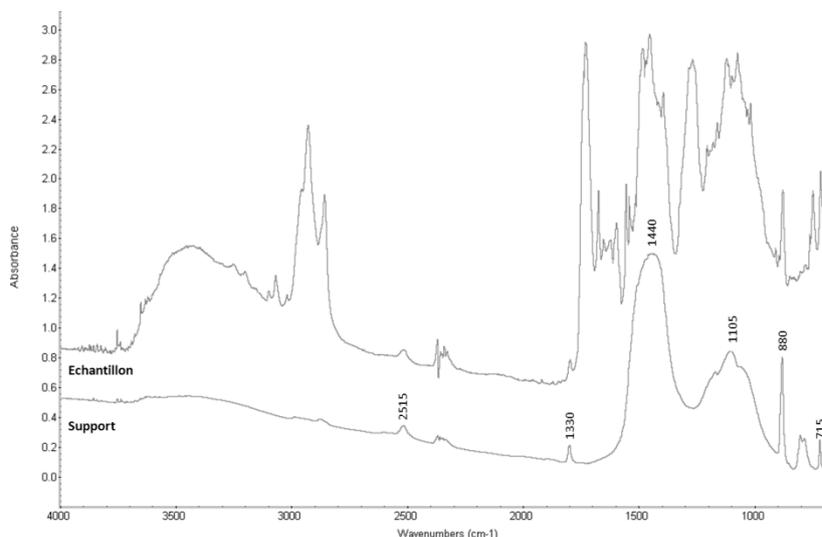


Figure 7.18 : Comparaison du spectre infrarouge d'une peinture prélevée de son support (haut) ainsi qu'une mesure de référence provenant du support composé principalement de carbonate de calcium (bas).

Une autre situation problématique rencontrée en pratique est le prélèvement des gouttelettes de peinture en spray sur les habits d'un suspect. Ces dernières forment de petites billes qui se déposent sur et entre les fibres composant les vêtements et adhèrent fortement à ces derniers. Il arrive également que les gouttelettes se déposent autour des

⁴⁴ La section 9.3 traite de ce cas pratique plus en détail.

fibres et sèchent à leur surface, ou que plusieurs couleurs soient mélangées. La principale contrainte concerne le type de fibres du support, certaines plus résistantes seront facilement extraites de la peinture, alors que d'autres plus cassantes risquent de se scinder et se mélanger avec cette dernière. C'est principalement le cas pour les fibres naturelles (végétales ou animales), qui produisent un fort signal infrarouge (cellulose principalement). La Figure 7.19 illustre ce risque de contamination pour des traces de peinture prélevées sur des textiles. La Figure 7.20 présente les signaux infrarouges des principaux contaminants retrouvés dans les cas pratiques, respectivement un mur (silice et calcaire), du bois (cellulose) et des fibres de coton (cellulose).

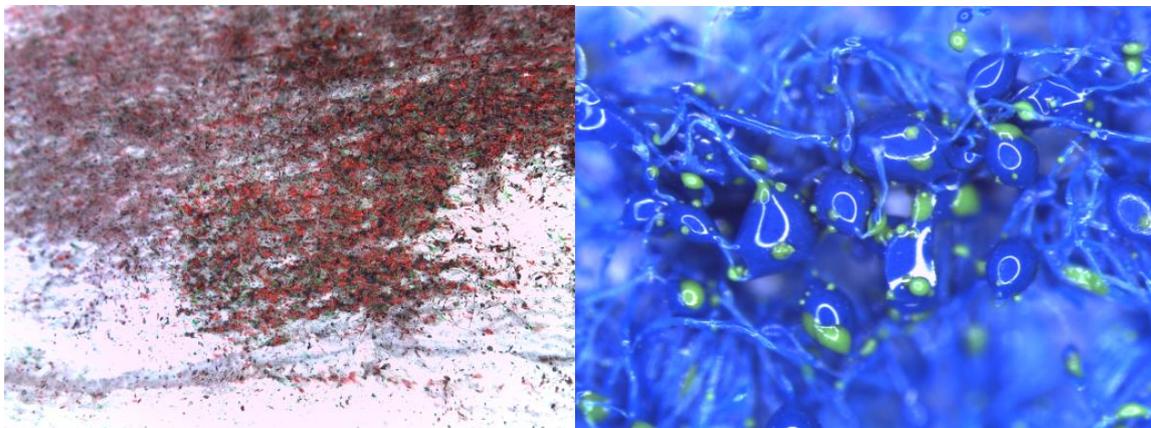


Figure 7.19 : Micro-gouttelettes de peinture en spray sur des supports textiles en coton blanc. A gauche, peintures de couleur rouge, verte et noire (observation macroscopique grossissement ~7x). A droite, mélange de peintures bleues et jaunes (observation macroscopique grossissement ~100x).

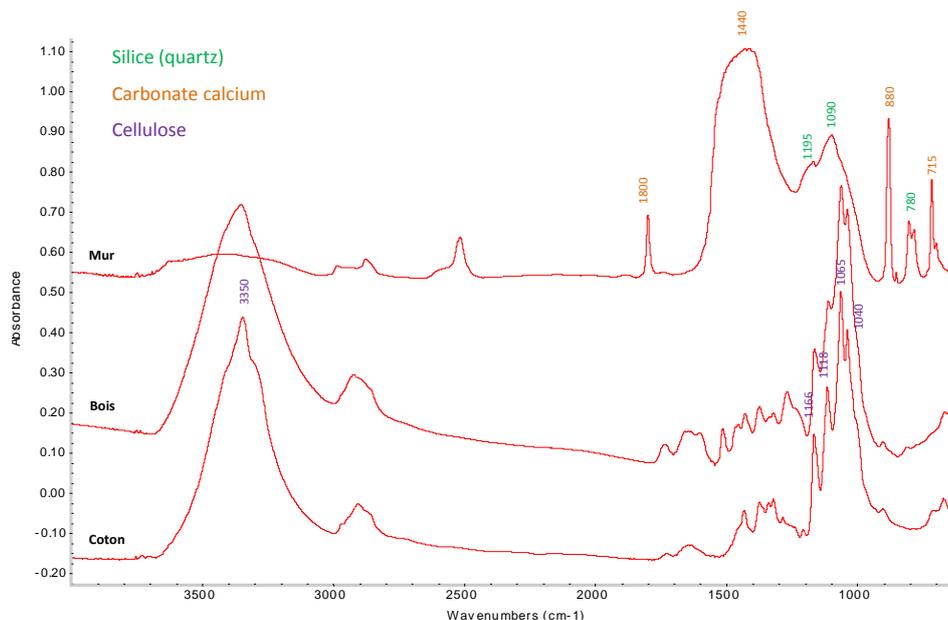


Figure 7.20 : Spectres infrarouges des principaux contaminants retrouvés conjointement à des traces de peintures en spray.

7.2.4 Etudes complémentaires

Les tests de dégradation et de vieillissement effectués ont été réalisés sur un échantillonnage relativement limité, et comparés uniquement pour deux périodes, t_0 et après 200 jours. Afin de compléter ces recherches un travail de master a été réalisé par Cédric Jost et a permis de développer les pistes évoquées ci-dessus. Les principaux résultats de son travail sont présentés ci-dessous.

Mise en place du projet

6 peintures ont été exposées aux conditions environnementales extérieures sur une période de 6 mois. Un support a été créé avec un léger angle permettant un ensoleillement maximal et un écoulement de l'eau en cas de forte pluie. Des mesures infrarouges ont été effectuées à 1, 2, 3, 4, 8, 22, 29, 36, 43, 50, 57 et 85 jours. La radiation solaire cumulée (mW/m^2) a été consultée périodiquement sur la durée du projet.

Le premier set de données provenant de dégradations naturelles a ensuite été comparé à une dégradation artificielle effectuée dans une enceinte climatique équipée d'une lampe UV, une température constante de 20°C et une humidité constante de 55%. Les peintures ont été exposées à un rayonnement UV de $51.89 \text{ W}/\text{m}^2$ pour un équivalent cumulé d'environ 300 jours (10 mois).

Résultats

La mise en évidence des indices de photo-oxydation pour les spectres FTIR de chacune des peintures en fonction de la dose UV cumulée est illustrée en Figure 7.21. Ces derniers forment une courbe logarithmique durant les premiers jours d'expositions, puis se stabilisent et augmentent linéairement à partir de 2 mois environ.

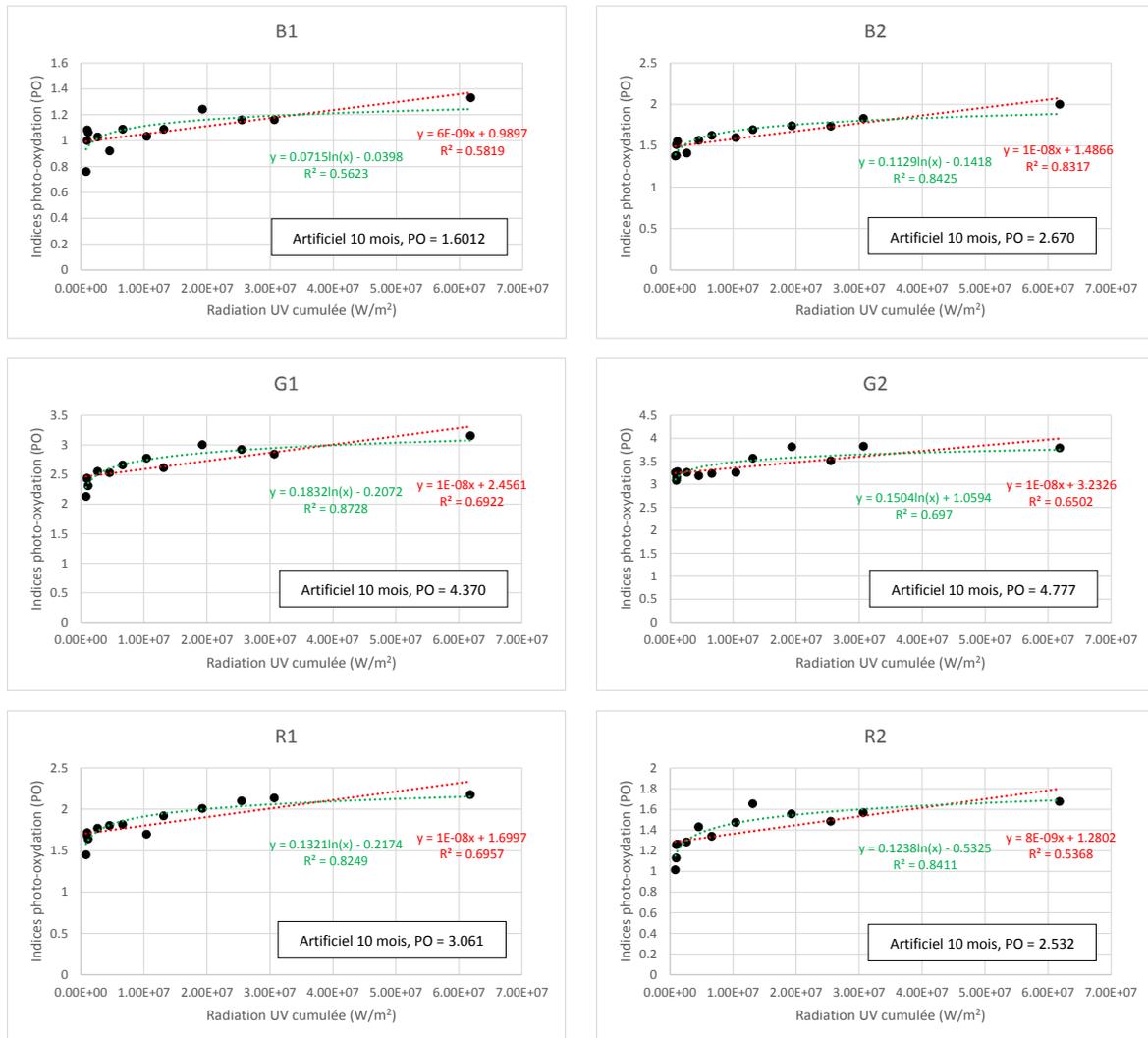


Figure 7.21 : Index de photo-oxydation (PO) des différentes peintures après 1, 2, 3, 4, 8, 15, 22, 29, 36, 43, 50, 57 et 85 jours de vieillissement naturel. La courbe de tendance logarithmique est indiquée en rouge, la courbe de tendance linéaire en vert. Données provenant de [134].

Les PCA effectuées sur le jeu de données FTIR montrent également que les échantillons les plus dégradés artificiellement (soit l'équivalent de 10 mois naturels) sont bien séparés du reste des données. L'homogénéité à l'intérieur d'une même classe est quant à elle relativement stable. Les loadings des PCA respectives montrent une importance particulière des variables de la région $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, mais pas uniquement. D'autres absorptions sont également responsables de la séparation entre échantillons frais et dégradés, notamment le pic à 1020 cm^{-1} du silicate de magnésium, difficile à interpréter en l'espèce car le silicate de magnésium est réputé stable.

Il a été montré que les peintures de contrôle placées dans le noir durant 2 mois, ont également subi une dégradation, certes moins prononcée qu'en extérieur, mais tout de même significative par rapport aux échantillons frais. Cela confirme ainsi que la

dégradation des peintures n'est pas uniquement due à la photo-oxydation, mais que d'autres paramètres sont responsables d'un « vieillissement », même en l'absence de photons énergétiques responsables de la scission des liaisons. Car deux phénomènes ont lieu conjointement lors de la dégradation : a) les changements chimiques créant de nouvelles liaisons (crosslinking), et b) les changements chimiques cassant les liaisons existantes. Le premier effet aura pour conséquence de rendre la peinture sèche et cassante (dégradations physiques), alors que le deuxième la rendra plus fragile et provoquera plutôt sa décomposition [119].

La même procédure appliquée aux données Raman a démontré que très peu de différences apparaissent sur les spectres. Pour certaines peintures, la seule différence observée apparaît entre les données vieillies artificiellement et celles vieillies naturellement. Ce changement est également corrélé à un changement de couleur des peintures. Les peintures possédant le même pigment n'ont pas réagi de la même manière et la séparation par PCA se fait de façon différente (loadings différents). Il semble donc que la résine principale et/ou matières de charge soient principalement responsables de la dégradation et que les pigments (ceux observés) n'influencent que très peu cette dernière.

La comparaison des valeurs de corrélation calculées entre des échantillons frais et vieillies artificiellement durant 2 mois (10 mois équivalents) démontre qu'il existe effectivement un risque de confusion et de fausse exclusion d'une source commune selon cette métrique statistique (cet élément sera développé au chapitre 8). La distribution d'une population de valeurs de corrélation « frais vs artificiel 2 mois » se superpose davantage avec la population inter (échantillons de sources différentes) qu'avec la population intra (échantillons de source commune).

7.3 LES TRACES PROVENANT DE GRAFFITIS

La suite de ce chapitre se concentre sur une étude de population des peintures en traces prélevées sur des graffitis. L'utilité d'une telle étude est de comparer les résultats obtenus avec l'étude de population effectuée sur les bonbonnes de peintures en spray (chapitre 5). Ces dernières étaient produites dans des conditions dites idéales, sur des

lamelles en verre, en quantité suffisante et sans dégradation ni vieillissement. A l’opposé, pour les peintures de graffitis prélevées, il n’y a aucun contrôle sur le type de support et son éventuelle contamination de la peinture, ni sur les conditions de déposition, de dégradation et de vieillissement, la plupart des graffitis étant présents depuis déjà plusieurs mois. Le deuxième intérêt de cette étude est de comparer la répartition des catégories chimiques. Toutes les bonbonnes de peinture à disposition dans le commerce ne sont pas nécessairement utilisées lorsque le but premier est de réaliser un graffiti. On s’attend à observer une plus grande proportion de peinture « artistiques » parmi ces prélèvements.

La procédure de prélèvement consiste à gratter ou découper un morceau de peinture, qui est ensuite conservé dans du papier plié. Lorsque le prélèvement est plus délicat, la peinture est prélevée indirectement avec un morceau de support, puis ensuite séparée pour les analyses sous un microscope au laboratoire.



Figure 7.22 : Illustration du prélèvement de 4 peintures sur des graffitis observés en ville de Lausanne, respectivement rouge, bleu, bleu et vert.

Au total 35 graffitis de la région Lausannoise ont été sélectionnés car ils présentaient des couleurs proches de celles sélectionnées durant l’étude de population (Figure 7.22). Une plus grande tolérance concernant la couleur a été admise, car certaines peintures présentaient des couleurs plus pales dues au vieillissement. Au total les prélèvements sont représentés par 15 peintures rouges, 12 bleues et 8 vertes.

Certaines peintures étaient également fortement craquelées et/ou présentaient une succession importante de couches de différentes couleurs apposées les unes sur les autres. Dans ces situations l’épaisseur de l’échantillon était suffisante afin de les inclure

dans une résine Technovit et effectuer des coupes microtomiques de 5µm d'épaisseur pour une observation microscopique ou des mesures FTIR. Ces échantillons multi-couches n'ont pas été étudiés plus en détail dans la présente étude car les couches internes avaient moins d'intérêt mais montrent un réel potentiel afin d'expliquer le vécu d'un graffiti à un endroit précis, ou pour rechercher une couche en particulier.

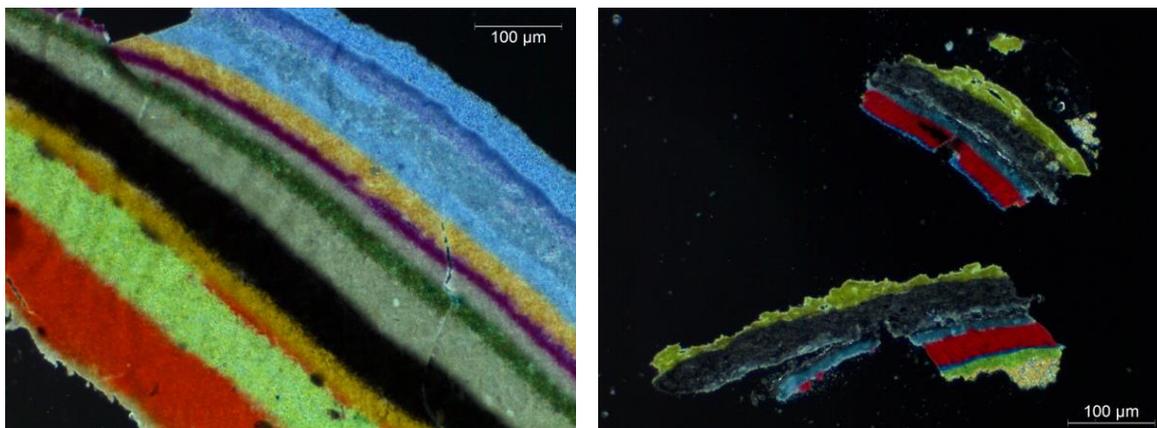


Figure 7.23 : Exemples des prélèvements de peinture multi-couches sur des graffitis. Fragments inclus dans une résine Technovit 2000 puis observation de coupes microtomiques de 5µm d'épaisseur en microscopie fond noir, objectif 20x.

7.3.1 Résultats

Les prélèvements effectués ont été analysés par FTIR selon les recommandations du chapitre 3. La discrimination entre les échantillons a ensuite été effectuée par PCA selon la méthodologie présentée au chapitre 5 (Tableau 7.5). Afin de garantir une attribution objective des échantillons aux classes chimiques formées préalablement, chaque réplica a été projeté dans le modèle PCA principal afin de voir avec quelle classe chimique il se confond.

Une très grande majorité des échantillons sont de type ALK OPH, modifiés avec NCL, CaCO₃ ou MgSi. Assez étonnamment, relativement peu d'échantillons verts et rouges restent indifférenciables. Même pour des spectres très simples composés de résines alkydes uniquement, et sans résines additionnelles, des petites différences permettent tout de même une distinction. Les pouvoirs discriminatoires calculés sont proches de 100%, ce qui est bien supérieur à ceux calculés pour les bonbonnes de référence (respectivement 96-97%). Une « sur-discrimination » est donc présente parmi les traces provenant de graffitis.

Classe chimique	Rouge (n=15)	Bleu (n=12)	Vert (n=8)	
ALK OPH	<u>R13,R14</u>	<u>B06,B08,B09,B12</u>	G01	
	R02	<u>B03,B04,B05</u>	G02	
	R05	B10	G03	
	R06		G04	
	R07		G06	
	R08		G07	
	R09		G08	
	R10			
	R15			
	ALK OPH + NCL	R04	B07	/
		R11	B11	/
ALK OPH + CaCO ₃	/	B02	/	
ALK OPH + MgSi	R03	/	/	
Autres	R01	B01	G05	
	R12			
Pouvoir Discriminant (%)	99	86.4	100	

Tableau 7.5 : Résumé des différenciations observées par PCA itérative sur les échantillons provenant de graffitis.

Ces différences font-elles partie intégrante de l'échantillon, d'une différence de secouage ou d'une dégradation environnementale? La Figure 7.24 présente un exemple avec trois traces de peintures rouges différenciées, les R02, R06 et R07. Toutes trois possèdent une résine ALK OPH, ainsi que certains signaux du pigment rouge utilisé, le PR112. Ces trois peintures ont un certain nombre de différences semi-quantitatives, répétables sur tous les répliques, qui permettent de les différencier. Toutes ces différences sont liées à l'intensité des pics attribués au pigment PR112 et donc à la concentration de ce dernier dans la peinture prélevée. Concernant les peintures bleues, les signaux des pigments (PB15 notamment) ne sont pas visibles et empêchent donc une discrimination supplémentaire basée sur ces pics additionnels comme pour les peintures rouges ou vertes.

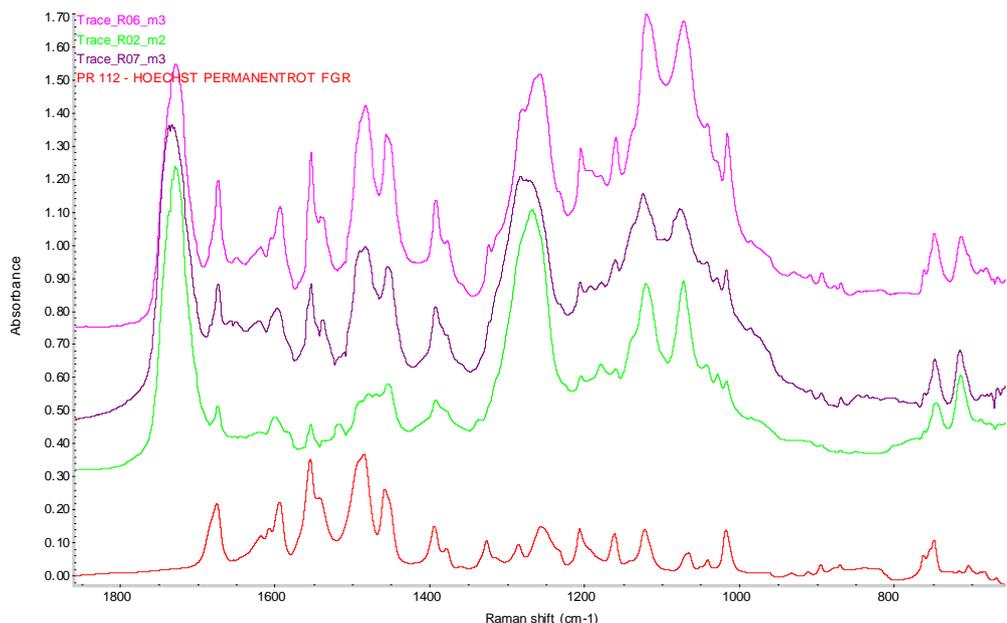


Figure 7.24 : Spectres infrarouges mesurés pour trois prélèvements de graffitis rouges. Des signaux attribués au pigment PR112 (référence au bas de l’image) sont présents dans chaque échantillon mais possèdent des proportions très variables d’un échantillon à l’autre.

La Figure 7.25 présente la totalité des échantillons rouges provenant de bonbonnes ainsi que les traces provenant des graffitis dans le même référentiel PCA. On remarque une plus grande variabilité associée aux traces (en bleu) par rapport aux échantillons de référence (en rouge). La séparation et le positionnement des classes n’est pas identique entre ces deux populations, comme l’attestent les deux groupes formés d’échantillons ALK OPH + NCL. Cet élément démontre que ces deux populations sont influencées par des sources différentes de variabilité et qu’il est délicat de se prononcer uniquement sur la base d’une analyse PCA afin de les différencier. En l’occurrence la raison de ces différences vient de l’intensité relative entre les pics 1725 et 1650 cm^{-1} , pouvant potentiellement être consécutive à un secouage insuffisant. Il faut remarquer de plus que les deux premières composantes principales ne représentent que 57% de la variabilité totale et qu’il y a donc davantage de variabilité non représenté sur cette image.

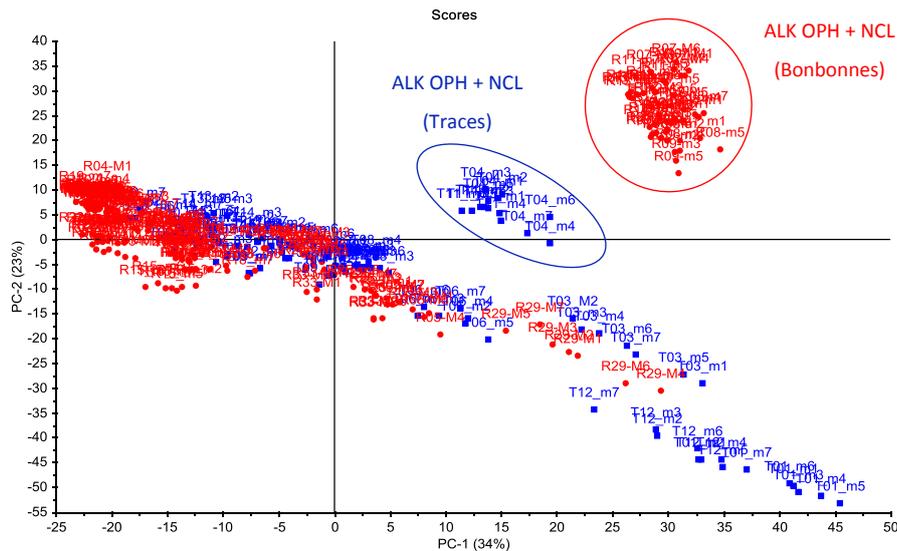


Figure 7.25 : PCA des échantillons rouges provenant des bonbonnes de référence (rouges), et des traces provenant de graffitis (bleu).

Outre ces différences, l'estimation de la dégradation des échantillons ne peut pas se faire sans une comparaison avec des échantillons de référence. Bien que des absorbances différentes soient observées dans la région $2800-3200\text{ cm}^{-1}$, il n'y a à l'heure actuelle aucune mesure (indice de photo-oxydation inclus) qui permette de se prononcer sur l'existence ou non d'une dégradation de la peinture sur la base d'un prélèvement uniquement.

Cependant, la section précédente a démontré que la dégradation n'affectait pas les signaux des pigments, et les différences observées dans l'exemple ci-dessus ne sont donc pas liées à une quelconque détérioration. Dans un cas pratique il faudrait désormais définir si ces variations proviennent d'une différence de secouage des bonbonnes, ou d'une réelle différence commerciale entre les peintures. Il n'est malheureusement pas possible d'exclure l'une ou l'autre des hypothèses, et ces résultats soulignent l'importance d'avoir à disposition du matériel de comparaison et de produire des échantillons de référence à différents temps de secouage. Sans ces informations il est très probable de passer à côté d'un potentiel lien analytique.

Concernant la proportion de bonbonnes dites artistiques dans la présente étude, le type de bonbonne utilisée pour effectuer un graffiti ne peut pas être inféré directement de l'analyse infrarouge des peintures. Le chapitre 5 a montré que les bonbonnes artistiques n'étaient pas caractérisées par une composition particulière, ni ne possédaient de

particularités spectrales les distinguant des autres types de bonbonnes. Ainsi, seules des tendances peuvent être données quant au type le plus souvent observé. Deux indicateurs sont à disposition, les données statistiques des bonbonnes séquestrées, ainsi que les bases de données construites au sein des laboratoires.

7.3.2 Les données statistiques des bonbonnes séquestrées

Lors de l'étude de cas liés à des graffitis illégaux effectués en Angleterre, Marsh [99], a déterminé qu'une majorité des sprays séquestrés étaient de type artistique. Des 67 bonbonnes étudiées, 22 étaient de marque *Mtn* (33%), et 17 de marque *Belton (Molotow)* (25%). Toutes les autres représentaient des marques retrouvées dans une minorité de cas (1 ou 2 bonbonnes).

Pour comparaison, les données provenant du service de police du canton de Neuchâtel (NE) comptabilisaient pour les années 2002-2013, 16 cas de dommages à la propriété, et un total de 42 bonbonnes séquestrées. Parmi ces dernières 24 étaient de marque *Mtn* (57%), 9 de marque *Montana* (21%), et 2 de marque *Belton (Molotow)* (4.7%), le reste (17.3%) étant des bonbonnes individuelles vendues dans le commerce en grandes surfaces.

Pour la ville de Lausanne (VD), les résultats sont similaires. A titre d'exemple, sur 20 bonbonnes séquestrées sur une période de 10 mois, 6 étaient de marque *Mtn* (30%), 8 de marque *DayColors* (40%), et 3 de marques *Montana* (15%).

7.3.3 Recherche de sources potentielles à l'aide des bases de données

Le modèle prédictif basé sur la SIMCA, développé au chapitre 5, permet de fournir une liste de sources potentielles à partir des prélèvements de graffitis inconnus. La recherche a été effectuée avec les modèles PCA de chacune des classes de l'étude de population, ainsi qu'un taux de significativité de 10%.

Parmi les 12 échantillons bleus, 4 échantillons n'ont donné aucun résultat (01, 02, 07, 11). En conséquence, pour ces échantillons, aucun spectre présentant les mêmes particularités spectrales n'a été trouvé dans la banque de données. Les échantillons

restants ont tous donné au moins un résultat positif avec la classe B11. Cet échantillon (*Architect RAL-color*) est constitué d'ALK OPH et présente un spectre très simple confondu avec de nombreux autres échantillons. Tous les échantillons prédits comportent donc un spectre très commun et ne présentent pratiquement aucun élément discriminatif dans leurs spectres infrarouges, qui permettraient de les différencier davantage.

Pour les échantillons verts, les prélèvements 01, 04 et 08 ont donné des résultats positifs avec la classe G24 (*Mtn 94*). Les autres prélèvements n'ont retourné aucun résultat. Ces derniers sont tous basés sur une résine ALK OPH, mais possèdent également différentes absorbances des pigments de faibles intensités. Il est fort probable que ces pigments soient associés à des teintes autres que la RAL6002, et qui justifie ainsi qu'ils n'aient pas fait partie de l'étude de population effectuée.

Finalement pour les échantillons rouges, les 01, 04, 05, 06, 08, 09, 11 et 12 n'ont retourné aucun résultat positif. Parmi ceux-ci les 01 et 12 étaient très particuliers car leur résine n'a pas pu être identifiée. L'échantillon 03 possède un signal caractéristique du silicate de magnésium et présente un spectre indifférenciable de la classe R29 (*DayColor Artists*). Les échantillons à base de résine ALK OPH étaient soit indifférenciables des classes présentant la résine seule (les prélèvements 02, 13 et 14 ont été attribués partiellement aux classes R17, R18, R23, R26) soit possédaient un signal du pigment suffisamment intense pour que des classes particulières leur soient attribuées. C'est le cas des échantillons 07 pour la classe R28 (*Montana Black*), le 15 pour la classe R30 (*Mtn Nitro2G*) ou encore le 10 avec la classe R24 (*Plastikote Rust Not*). Toutes ces attributions étant faites sur la base de l'intensité des signaux attribués aux pigments, la question de savoir si ces signaux étaient dus au secouage uniquement reste ouverte et ces sources potentielles doivent être considérées avec davantage de précautions.

Les résultats, bien que les données soient limitées pour en tirer des conclusions robustes, montrent une tendance à l'utilisation de bonbonnes artistiques (*Mtn, Montana, DayColors*). Lorsque les prélèvements inconnus retournaient des résultats, il s'agissait dans la plupart des cas de bonbonnes spécifiquement prévues pour une utilisation de ce type. Il n'est bien sûr pas possible d'exclure les autres types de bonbonnes, ni même les résines de type Acryliques ou Alkydes Isophthaliques qui n'ont pas été observées parmi

les prélèvements effectués. Ensuite, face au très grand nombre d'échantillons qui n'ont donné aucun résultat, une des explications possibles concerne la population collectée au chapitre 5, qui est suffisamment exhaustive des marques et modèles sur le marché, sans pour autant pouvoir exclure des bonbonnes provenant d'autres marchés et commandées sur internet. De plus, elle ne concerne que les *codes couleurs* qui ont été sélectionnés. C'est problématique lors du prélèvement, car on ne peut pas garantir que cela soit la même teinte, à base des mêmes pigments, et donc potentiellement avec le même signal infrarouge. Il faut donc améliorer les bases de données en entrant davantage de bonbonnes artistiques de manière aussi exhaustive que possible. Il faut également éviter de se limiter à certaines teintes ou couleurs uniquement car il est fréquent que les pigments produisent un signal infrarouge suffisamment important pour distinguer deux peintures. La dégradation des traces ainsi que le temps écoulé (certains graffitis étant présents depuis plusieurs mois/années au moment du prélèvement) peuvent également introduire des caractéristiques spécifiques aux peintures, empêchant une recherche optimale dans la base de données.

7.4 CONCLUSION

Les résultats présentés ci-dessus traitent de la problématique de la dégradation et de la contamination des traces de peinture sur un échantillonnage limité, puis sont étudiés plus largement grâce à une étude de population de graffitis. Il est montré que la dégradation des peintures est un effet important à prendre en compte et qu'elle peut avoir des conséquences sur l'allure générale d'un spectre infrarouge. La composition de la peinture, principalement résine et pigments, a une influence directe sur le taux de dégradation et les changements chimiques qui en résultent. Toute la procédure a été effectuée sur des traces, ce qui complique encore davantage la compréhension du phénomène, de par leur quantité limitée, les problèmes liés à leur mesure et les risques de contamination.

Les résultats présentés dans ce chapitre représentent une étude initiale sur un petit échantillonnage, et il est nécessaire d'appliquer la procédure à plus grande échelle afin de pouvoir tirer des conclusions robustes. Les interactions entre les différents facteurs semblent complexes et difficiles à prévoir théoriquement. Car, bien que des différences

aient été démontrées sur des échantillons vieillis durant 200 jours, ce sont surtout des laps de temps beaucoup plus courts qui vont concerner les enquêteurs. Une étude complémentaire a démontré que cette dégradation intervient effectivement dans les premiers jours d'exposition et qu'elle suit une courbe logarithmique, se stabilisant après environ 2 mois. Les effets des pigments n'ont pas été considérés dans ces études préliminaires, alors qu'ils peuvent potentiellement catalyser les réactions et accélérer ou diminuer la dégradation. La compréhension du phénomène passe donc par la pratique, avec des tests à grande échelle, sur des peintures différentes et dans des conditions différentes. Concernant la pratique au sein des laboratoires, une attention particulière doit être portée aux analyses lorsque :

1. Une trace est retrouvée en extérieur et peut potentiellement dater de plusieurs semaines. Dans ce cas de figure considérer les différences relatives entre certains pics avec beaucoup plus de prudence. Deux situations sont envisageables :
 - Différences de proportions des absorptions des pigments dues à un secouage insuffisant.
 - Dégradation de la peinture due à une exposition à l'environnement.
2. Le *vieillessement* sans exposition aux conditions extérieures (dans le noir) ne semble pas significatif sur les peintures étudiées, alors que la *dégradation* initiée par l'environnement extérieur et principalement le rayonnement UV s'est montrée plus importante.
3. La dégradation s'initiant toujours en surface, il faut faire attention lors de la préparation d'échantillon lorsque la peinture est écrasée. Le mélange de la couche externe peut potentiellement expliquer la plus grande variabilité observée sur des mesures répliquées.
4. La photo-oxydation des peintures est visible pour tous les types de peintures dans la zone $2800-3600\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière n'étant pas associée à des vibrations spécifiques des peintures, il est préférable de ne pas la considérer lors de la comparaison de spectres.

Finalement, il n'existe pas de solutions miracles pour éviter une contamination de la peinture par le support. Cela passe par une bonne manipulation des échantillons et suffisamment d'expérience dans le prélèvement et la préparation des échantillons pour

l'analyse infrarouge. Si des contaminations sont observées sur un échantillon et qu'il n'y a plus de matériel à disposition pour tenter de nouvelles mesures, alors il est conseillé de garder les spectres tels quels (avec la contamination) et de discuter de leur qualité plutôt que de tenter des techniques de soustractions spectrales qui risquent de dénaturer l'information chimique. La problématique est différente en cas de comparaison statistique des spectres. Si la contamination n'est pas trop importante et concerne uniquement quelques pics, qui ne faussent en rien les proportions de la résine, alors la meilleure solution consiste à utiliser des méthodes de sélection des variables afin d'exclure les nombres d'ondes concernés par les contaminations. On évite de ce fait de baser les comparaisons sur des variables non pertinentes et cela ne parasite pas complètement la procédure de laboratoire.

L'étude de population de graffitis réalisée a permis de rendre compte de deux choses. Premièrement, les statistiques des services de police, ainsi que les prélèvements effectués indiquent qu'une majorité des graffitis sont produits à partir de bonbonnes de peinture en spray expressément prévues pour ce type de créations. De plus, la variabilité observée sur les traces prélevées nous indique qu'il y a des différences entre des peintures analysées dans des conditions idéales et des peintures provenant de cas réels. Ces différences concernent principalement la quantité de matériel à disposition, la facilité de prélèvement selon le type de support, et la façon dont le sprayage a été effectué (temps de secouage). Tous ces facteurs se reflètent dans l'apparition de différences spectrales, souvent particulières à chaque prélèvement.

Cette tendance à une discrimination excessive s'observe sur pratiquement tous les échantillons. La spectroscopie infrarouge possède à la base un pouvoir discriminant très haut (supérieur à 95%) et permet de distinguer des peintures très proches. Ce fait est déjà valable pour des peintures analysées dans des conditions optimales telles que l'étude de population du chapitre 5. Lorsque des particularités liées à la déposition de la peinture, à l'environnement, ou au vieillissement viennent s'ajouter, la trace acquière alors des caractéristiques qui lui sont propres qui peuvent distinguer un prélèvement par rapport aux autres. Néanmoins ces caractéristiques n'étant pas présentes sur les échantillons de référence il faut appliquer une démarche inductive afin de les expliquer. Ces étapes

doivent être correctement documentées et réalisées de manière méthodique. La comparaison des spectres sera développée plus en détail au chapitre 8.

Chapitre 8

LA COMPARAISON DES SPECTRES ET LEUR ÉVALUATION DANS DES CAS PRATIQUES

L'un des objectifs principaux de ce travail concerne la comparaison des spectres, qui constitue un condensé de toutes les notions développées dans les chapitres précédemment. Ce chapitre présente dans sa première partie un questionnaire online qui a été transmis aux membres du groupe peinture européen travaillant sur des cas pratiques. De nombreux éléments sur la pratique de personnes habituées à ces situations sont discutés et comparés. La seconde partie traite de la comparaison des spectres, en fournissant des consignes et un cadre à son application. Finalement, la dernière partie présente une méthode de comparaison statistique des spectres exprimant la force probante de l'indice grâce à un calcul de rapport de vraisemblance, ainsi que l'aide interprétative que cette dernière peut avoir dans le traitement de cas pratiques.

8.1 LA SITUATION ACTUELLE

La valeur indiciaire des peintures est généralement estimée en regard des traces retrouvées. Les conclusions formulées dépendent principalement du type de traces (abrasion, fragment), du nombre transféré(e)s, et de la présence ou non d'un transfert croisé. Les peintures sont évaluées selon leurs caractéristiques *de classe*, en opposition aux caractéristiques *individuelles* rencontrées dans des domaines comme les traces

digitales ou l'ADN. Cela signifie que peu importe les examens effectués, elles ne peuvent être placées que dans une catégorie et non pas attribuées à une source unique [139]. La combinaison de plusieurs techniques permet d'améliorer la discrimination mais on ne pourra jamais exclure la possibilité qu'une autre peinture possède exactement les mêmes caractéristiques. Pour le FTIR, l'évaluation des chances d'obtenir un spectre identique parmi d'autres peintures est donc primordiale pour l'interprétation des résultats.

Deux approches à l'évaluation sont généralement confrontées : l'approche *holistique* et l'approche *bayésienne*. Dans la première situation principalement basée sur l'expérience, l'évaluation repose sur l'exclusion ou non d'une source commune et il n'est que très rarement discuté de la qualité du résultat analytique. Soit les caractéristiques des peintures correspondent, soit elles ne correspondent pas. Cette approche holistique est basée sur l'expérience, et le fait de considérer quelqu'un comme étant un « expert » est un critère suffisant à garantir la conformité des résultats. Selon les observations effectuées, une discordance fera pencher en faveur d'une exclusion, alors qu'une concordance analytique soutiendra principalement une association. En fait, c'est au spécialiste de décider de quel côté il se trouve, et l'approche bien que basée sur l'expérience, reste subjective. Cette situation illustre le *saut de croyance* (Figure 8.1), à savoir que les observations peuvent faire basculer les conclusions d'un côté ou de l'autre dans un très petit intervalle.

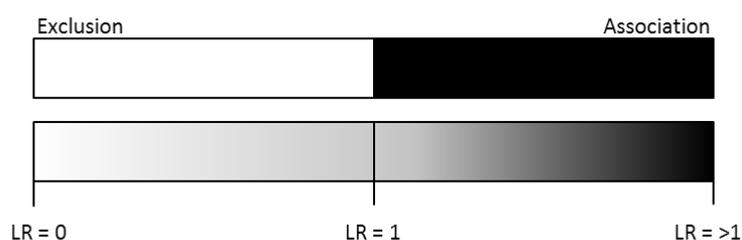


Figure 8.1 : Illustration du saut de croyance présent dans l'approche holistique telle qu'elle est appliquée aux comparaisons spectrales, en comparaison d'une approche bayésienne qui propose une évaluation continue des résultats.

L'autre approche soutient que lorsque de petites différences existent entre les peintures, ces dernières devraient faire partie intégrante des conclusions afin d'éviter ces sauts de croyance. Une évaluation continue des résultats analytiques est donc souhaitable afin d'estimer la valeur indiciaire des peintures d'une manière plus objective. On ne pourra néanmoins jamais atteindre une conclusion 100% objective. En effet des décisions sont

toujours effectuées au long de la procédure, que cela soit dans le choix des méthodes, la formulation des propositions ou l'interprétation des résultats (également statistiques). Il s'agit en fait surtout de faire preuve de « transparence » tout au long de la procédure.

Cette façon de procéder est facilement réalisable à l'aide des raisonnements Bayésiens. Le lien analytique est exprimé en faveur de deux hypothèses alternatives, qui permettent une évaluation continue de la « force » de l'indice. A l'heure actuelle, il n'existe cependant aucun modèle probabiliste permettant d'estimer le degré de similitude entre deux peintures et la deuxième partie de ce chapitre proposera des solutions à ce problème.

Afin d'estimer convenablement la pratique actuelle au sein des laboratoires forensiques et de confronter ces problèmes de *sauts de croyance*, un questionnaire a été préparé et envoyé aux membres de l'European Paint & Glass Group (EPG) par le biais d'un lien internet. Le questionnaire comprenait des questions d'ordre général (expérience, nombre de cas traités) ainsi que des questions de détail sur la procédure de comparaison utilisée (critères et limites). Une seconde partie présentait des cas pratiques de comparaison visuelle de spectres, selon des contextes simplifiés et demandait aux participants de conclure selon une échelle verbale mise à disposition.

8.1.1 Questionnaire – « Survey on Infrared Spectral Comparison »

Le questionnaire online a été créé à l'aide du programme « Limesurvey » (<http://www.limesurvey.org/>) et envoyé par le biais d'une communication officielle à tous les membres de l'EPG (150 personnes de 40 laboratoires et 26 pays européens) (Figure 8.2). Le questionnaire étant totalement anonyme, aucune question n'a été posée sur le laboratoire ou le pays d'origine des répondants. Certaines questions étaient obligatoires alors que d'autres demandaient un avis personnel optionnel. Un total de 33 réponses ont été reçues, additionnées de 14 questionnaires remplis partiellement qui ont été consultés mais ne sont pas représentés dans les statistiques ci-dessous.

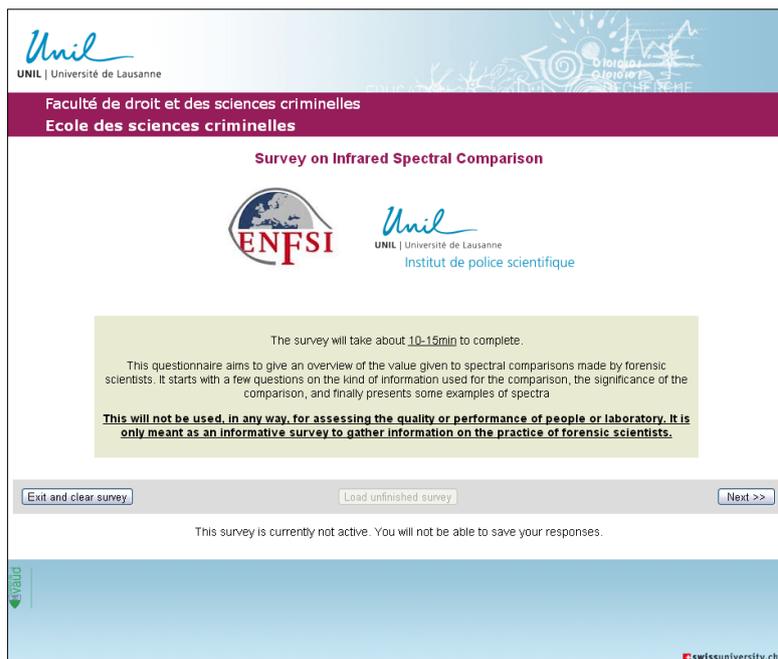


Figure 8.2 : Interface du questionnaire envoyé aux participants.

Expérience et nombre de cas traités

Le premier lot de questions permettait de se rendre compte du nombre de cas traités dans les différents laboratoires ainsi que de l'expérience acquise par les répondants. La plus grande majorité considérait connaître le domaine, autant au niveau théorique qu'au niveau de l'expérience pratique acquise grâce aux cas traités (~82%) (Figure 8.3). Les années d'expérience ainsi que le nombre de cas traités sont extrêmement variables et dépendent fortement du laboratoire. Cela comprend des personnes néophytes (1 année d'expérience et 0 cas traités) ainsi que d'autres beaucoup plus formées (25 années d'expérience et 600 cas par années).

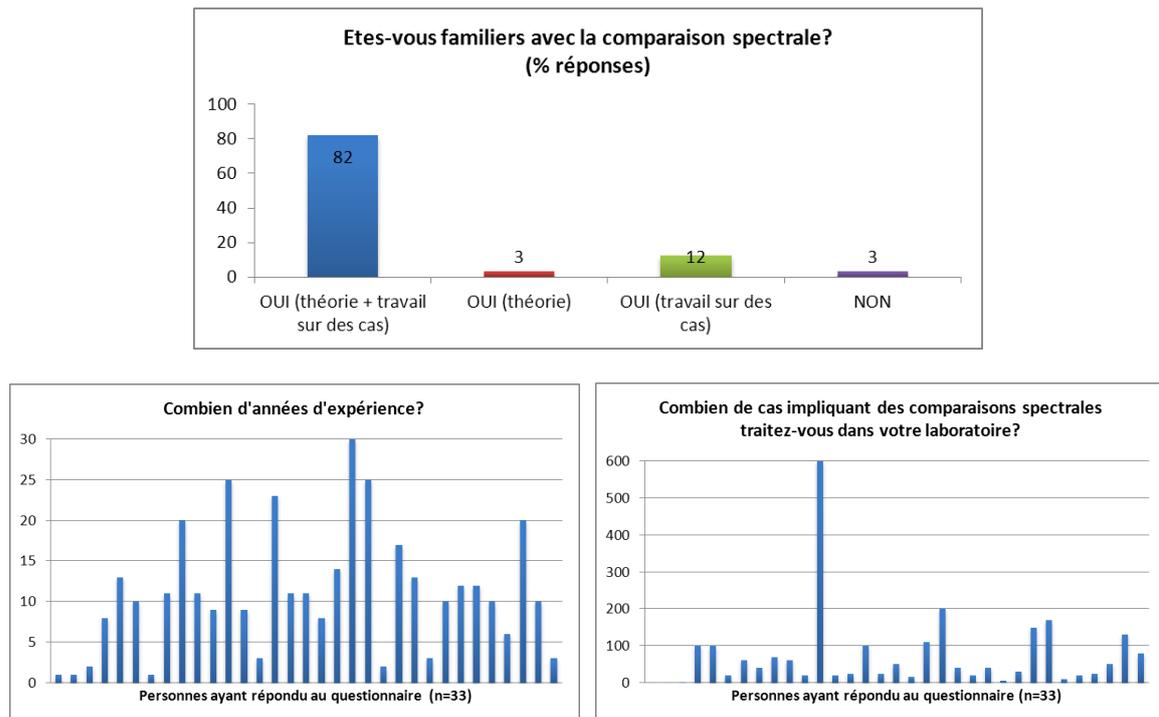


Figure 8.3 : Résultats obtenus concernant les questions a) de connaissance, b) d'expérience et c) de nombre de cas traités par les répondants.

On remarque ainsi aisément que toutes les personnes ne possèdent pas les mêmes bases et la même expérience pour aborder des cas pratiques. Sachant que la comparaison spectrale sous sa forme actuelle fait grandement appel à l'expérience acquise en pratique, il semble donc difficile de demander à toutes ces personnes de fournir des résultats identiques dans toutes les situations. Au vu des résultats, une procédure de comparaison harmonisée et plus objective pourrait faciliter le traitement des cas.

Paramètres extérieurs influençant les mesures infrarouges

Le deuxième lot de questions cherchait à identifier les paramètres non-instrumentaux qui étaient considérés comme importants à prendre en compte lors de la comparaison de deux spectres. La même question était posée pour des peintures sous forme de traces, et des peintures sous forme de référence (matériel de comparaison) afin de voir si des différences de traitements étaient décelables entre les deux. Une première question générale permettait d'indiquer le ou les paramètres les plus importants (plusieurs réponses étaient possibles). Par la suite une autre question permettait d'indiquer lequel de ces paramètres était le plus important.

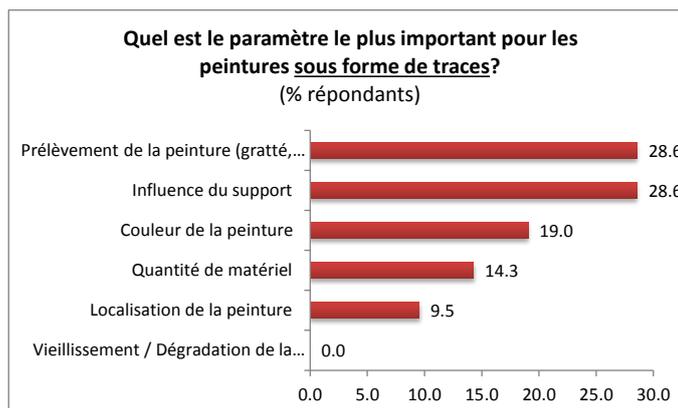
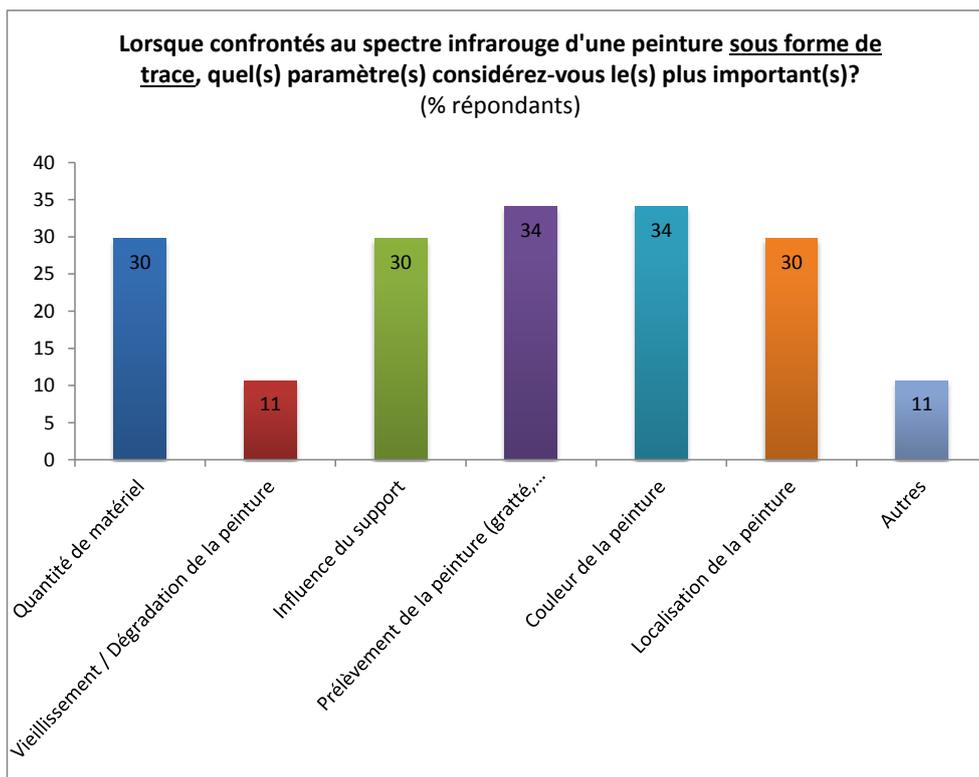


Figure 8.4 : (Haut) Résultats obtenus concernant les paramètres non-instrumentaux liés aux traces considérés par les répondants comme importants à prendre en compte lors de la comparaison de deux spectres. (Bas) Paramètre considéré comme étant le plus important par les participants.

Concernant les traces, les résultats sont présentés dans la Figure 8.4. La majorité des participants considéraient le prélèvement de la trace ainsi que l'influence du support comme étant les paramètres les plus importants. La quantité de matériel, la couleur ainsi que la localisation de la trace arrivent ensuite, et très peu de personnes citaient le vieillissement et la dégradation comme étant significatif (ou du moins considéré dans la pratique de tous les jours).

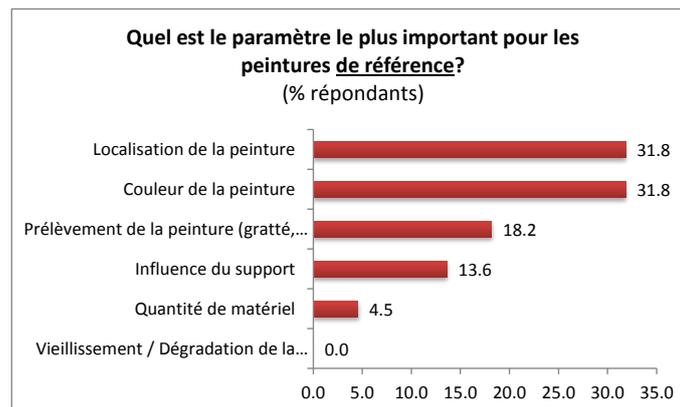
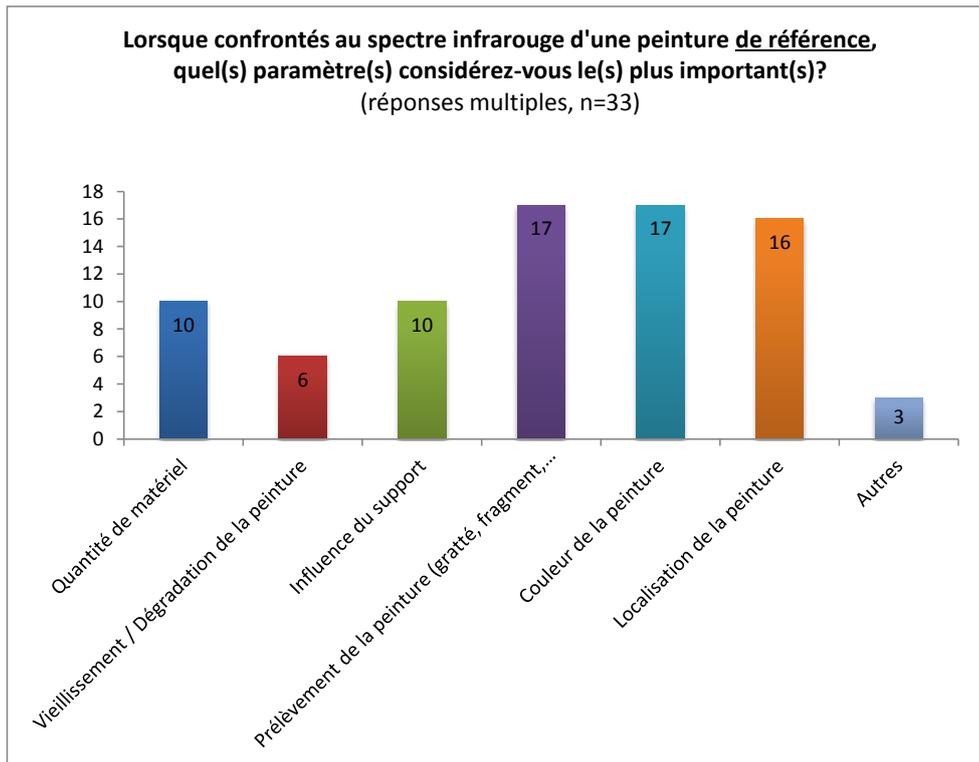


Figure 8.5 : (Haut) Résultats obtenus concernant les paramètres non-instrumentaux liés aux peintures de référence considérés par les répondants comme importants à prendre en compte lors de la comparaison de deux spectres. (Bas) Paramètre considéré comme étant le plus important par les participants.

Pour les peintures de référence, bien que les mêmes résultats soient obtenus lorsqu'il s'agit d'estimer les paramètres importants, les résultats diffèrent ensuite car ce sont la couleur et la localisation de la peinture qui sont considérés prioritaires (Figure 8.5). Ces résultats sont d'autant plus étonnants que la production de matériel de référence se fait généralement par sprayage sur lamelle de verre (et donc aucun paramètre de localisation à considérer). Il semblerait donc qu'il s'agisse d'un problème de définition et de construction du questionnaire. Alors que l'intention était de considérer les échantillons de comparaison produits en laboratoire à partir de bonbonnes de référence, le terme « reference » (anglais) a ici été compris comme englobant également des habits

séquestrés sur un suspect, chaussures, etc. Dans ce cas de figure la localisation est effectivement le principal élément à considérer.

Paramètres instrumentaux influençant les mesures infrarouges

La spectroscopie infrarouge faisant appel à de nombreux paramètres expérimentaux, il a été demandé aux participants ceux qu'ils considéraient les plus importants afin d'enregistrer des spectres de bonne qualité. La méthode d'analyse proposée était la transmission sur pastilles de KBr.

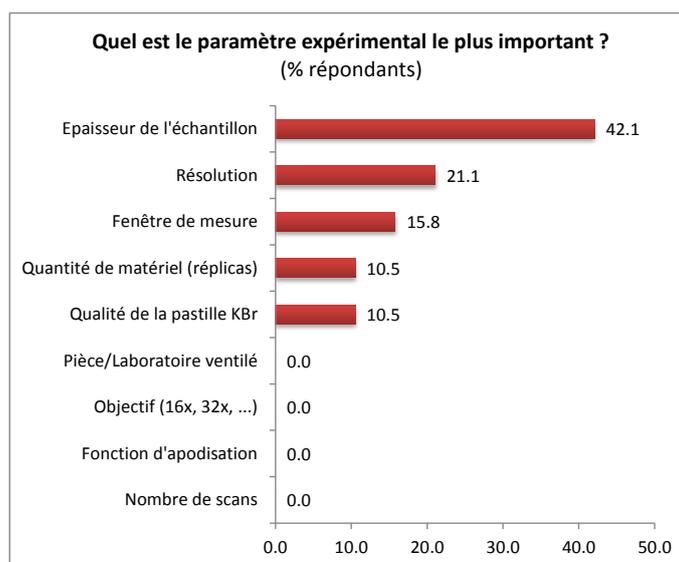
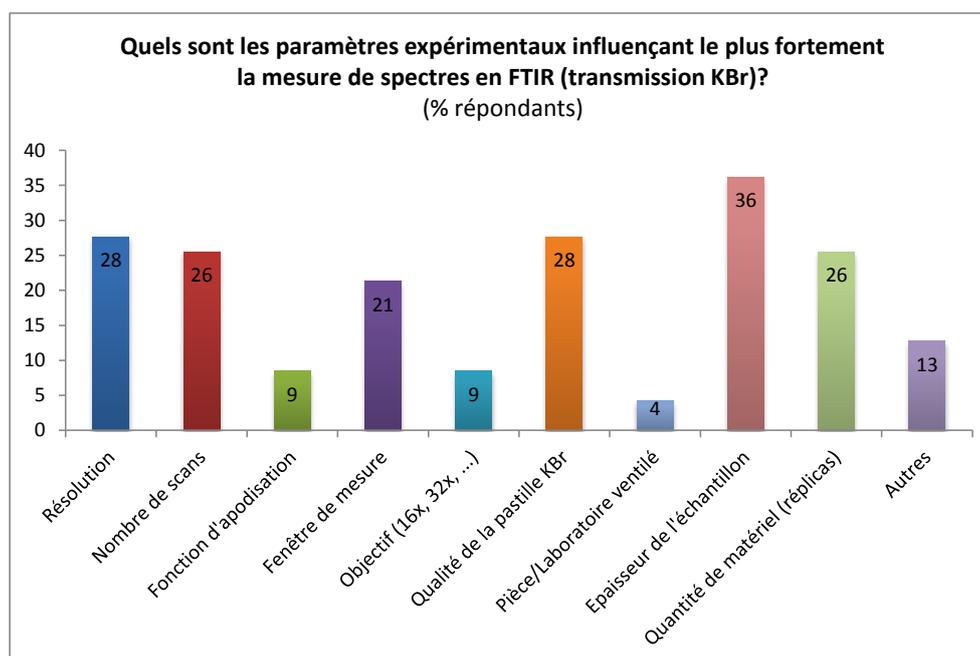
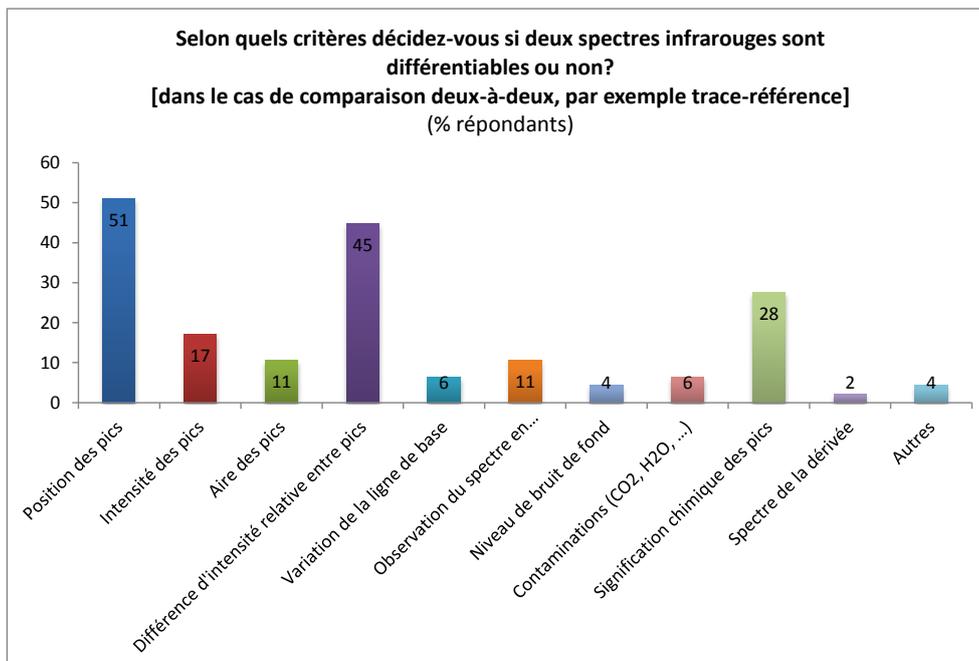


Figure 8.6 : (Haut) Résultats obtenus concernant les paramètres expérimentaux influençant le plus fortement la mesure des spectres FTIR en transmission KBr. (Bas) Paramètre considéré comme étant le plus important par les participants.

La très grande majorité des répondants considèrent l'épaisseur comme étant l'élément le plus important à prendre en compte, suivi de la résolution et de la fenêtre de mesure (Figure 8.6). Ce sondage confirme les résultats obtenus au chapitre 3, à savoir que l'épaisseur de l'échantillon est extrêmement importante afin d'obtenir de bons spectres, et qu'ensuite ce sont principalement la fenêtre de mesure et la résolution qui influencent l'allure générale du spectre. La connaissance des facteurs limitants par les participants s'est principalement faite par la pratique, et il est intéressant de remarquer que les mêmes éléments sont mentionnés dans les résultats du chapitre 3 et dans ce questionnaire. Le nombre de scans accumulés n'a jamais été cité comme étant le paramètre principal à prendre en compte, mais il apparaît quand même dans 26% des réponses de la Figure 8.6 (Haut). Ce résultat indique que les participants le considèrent tout de même important, bien qu'il ne soit pas le plus influent face à l'épaisseur de l'échantillon.

La comparaison des spectres

Le but principal du questionnaire étant de définir de quelle manière sont effectuées les comparaisons entre spectres, il a été demandé aux participants de donner les critères utilisés ainsi que leur ordre d'importance relatifs les uns aux autres.



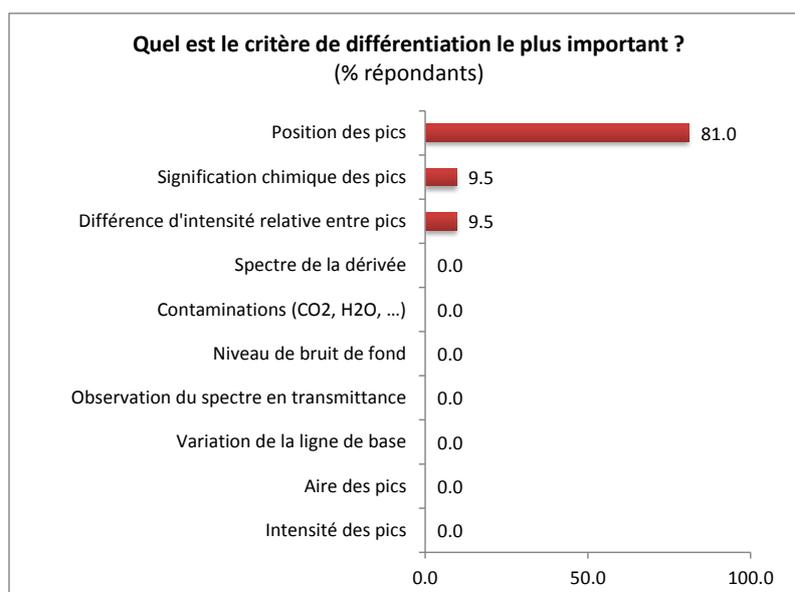


Figure 8.7 : a) Résultats concernant les critères de différenciation utilisés lors d'une comparaison deux-à-deux de spectres infrarouges. b) Paramètre considéré comme étant le plus important par les participants.

Les résultats de la Figure 8.7 indiquent une hiérarchie assez claire : 1) position des pics, 2) différence d'intensité relative entre les pics et 3) signification chimique des pics. Cette manière de procéder est logique (du général au particulier, à savoir position puis différences d'intensité des pics), mais également basée sur l'expérience personnelle en se laissant la liberté de choisir si un pic est important ou non à prendre en considération (signification chimique). Il est donc intéressant de souligner que la procédure adoptée par la majorité des laboratoires est similaire et respecte les consignes émises dans les différents documents officiels (SWGMAST ASTM Standard [11] et Best Practice Manual de l'EPG).

Exemples de casus

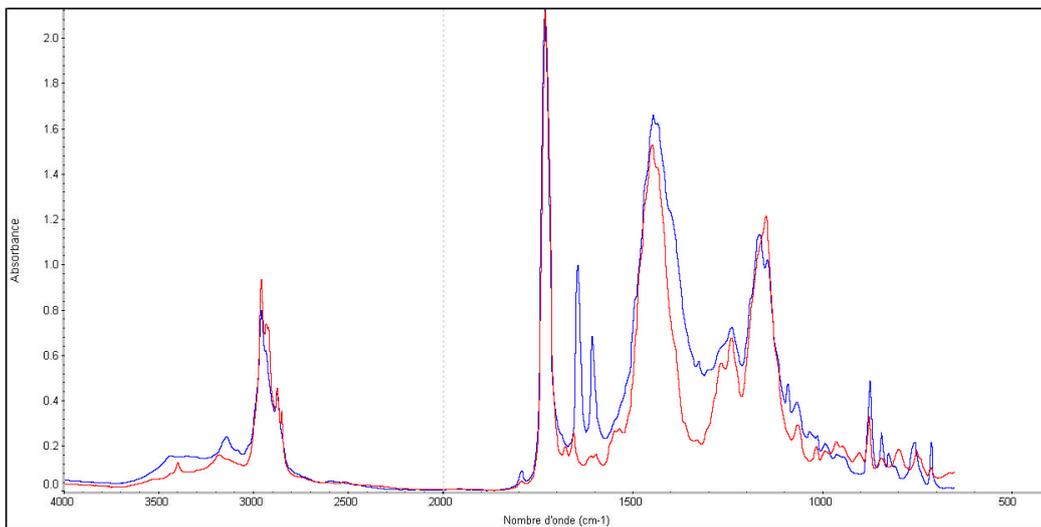
Des exemples pratiques de comparaison de spectres ont été soumis aux participants, accompagnés d'une phrase résumant un scénario simple. Le contexte leur était transmis sommairement en décrivant les échantillons (p.ex. marques différentes, modèles différents, lots de production différents). Il leur était demandé de conclure sur la base du lien chimique (analytique) entre les deux peintures, selon une échelle verbale à disposition (Tableau 8.1). Ces casus n'ont pas pour but d'être représentatifs des cas réels, mais de se focaliser sur la comparaison uniquement. De plus des casus réalistes auraient nécessité que les participants ne soient pas au courant qu'ils étaient testés ainsi que de ne pas limiter la participation aux volontaires mais le faire de manière systématique sur

toute une population d’experts. La manipulation des spectres sur ordinateur ainsi qu’un nombre suffisant de réplicas auraient également été nécessaires.

Echelle verbale	
1	Conclusif pour un lien analytique
2	Fort support pour un lien analytique
3	Support léger pour un lien analytique
4	Inconclusif (impossible à estimer)
5	Support léger pour une différence analytique
6	Fort support pour une différence analytique
7	Conclusif pour une différence analytique

Tableau 8.1 : Echelle verbale proposée pour catégoriser la force du lien analytique entre les deux spectres.

Casus n°1



Comment évalueriez-vous les correspondances spectrales entre ces deux peintures provenant de marques différentes ? (chaque spectre est mesuré à partir d’échantillons de référence et est représentatif de l’homogénéité de la peinture en spray)

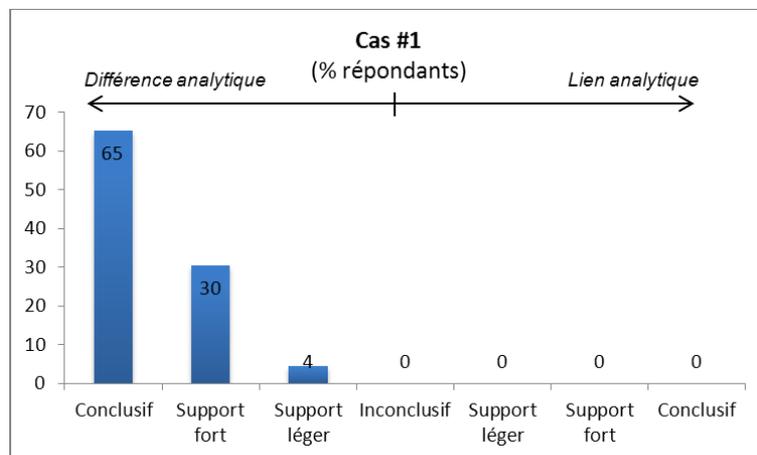
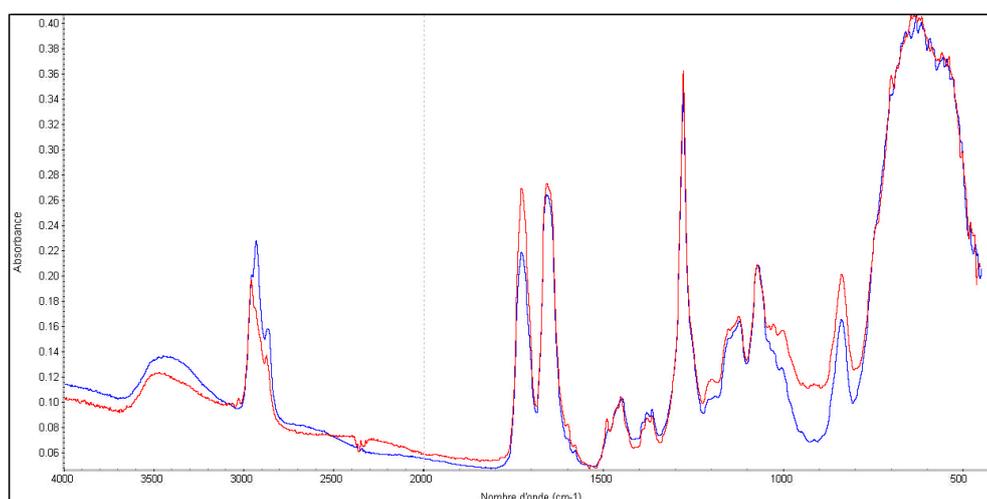


Figure 8.8 : Réponses fournies par les participants au casus #1.

Dans le cas de figure présenté par le casus 1, les personnes interrogées n’ont pas eu de difficultés à exclure une possible source commune due notamment à la présence de pics additionnels sur le spectre en bleu. Les deux peintures possédaient effectivement des différences et provenaient de deux marques différentes. La très grande majorité est *conclusive* concernant la présence de différences analytiques, alors que d’autres sont restés au niveau de *support fort* ou *support léger* (Figure 8.8). La question se pose de savoir pourquoi ces personnes ne sont pas allées jusqu’à conclusif ; est-ce lié à la nature des différences spectrales ou si c’est uniquement une volonté de ne pas se prononcer avec certitude?

Casus n°2



Comment évalueriez-vous les correspondances spectrales entre ces deux peintures provenant de marques différentes ? (chaque spectre est mesuré à partir d’échantillons de référence et est représentatif de l’homogénéité de la peinture en spray)

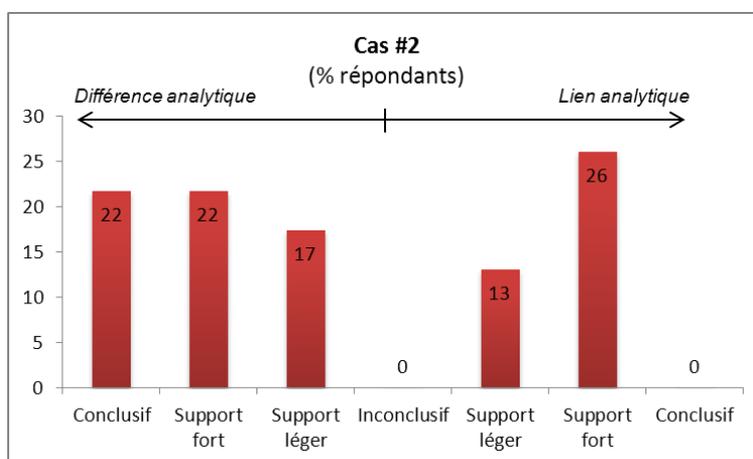
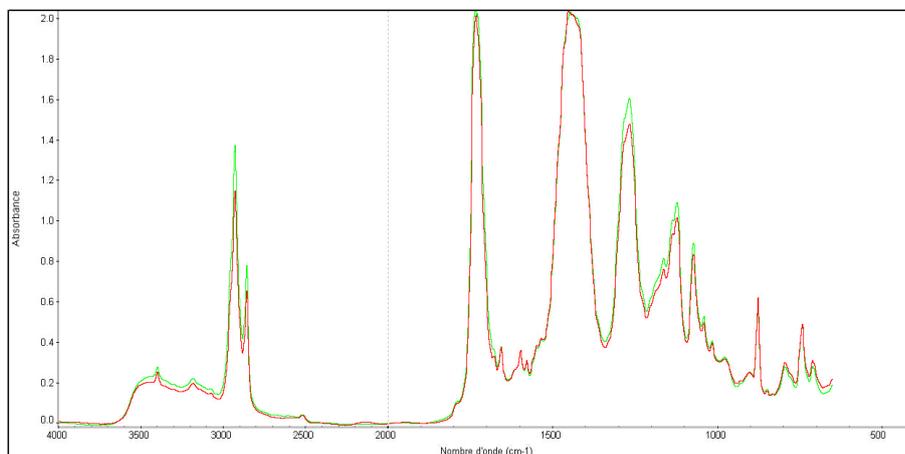


Figure 8.9 : Réponses fournies par les participants au casus #2.

Dans le second casus, la différenciation entre les deux spectres est plus délicate, car ils comportent certaines différences d'intensités relatives. Ce cas de figure est problématique car les résultats vont dans deux sens opposés. 39% des personnes interrogées considèrent que ces spectres supportent un lien analytique, alors que 61% vont à l'encontre du lien analytique (Figure 8.9). Les échantillons utilisés pour créer ce casus provenaient effectivement d'une peinture de même marque, bien qu'étant de lots de production différents. La différence s'explique par une proportion modifiée entre résines alkydes et nitrocellulosiques visible dans les pics vers 1700 cm^{-1} . Cette situation est bien sûre extrême mais illustre une réalité pratique lorsque des différenciations entre de nombreuses bonbonnes similaires sont demandées. Dans cette situation la discrimination au niveau du lot de production est possible, pour autant que les bonbonnes de référence soient à disposition et que des échantillons de référence soient produits dans de bonnes conditions. Il est surtout difficile de se prononcer sur la base d'un spectre uniquement.

Casus n°3



Comment évalueriez-vous les correspondances spectrales entre ces deux peintures provenant de marques différentes ? (chaque spectre est mesuré à partir d'échantillons de référence et est représentatif de l'homogénéité de la peinture en spray)

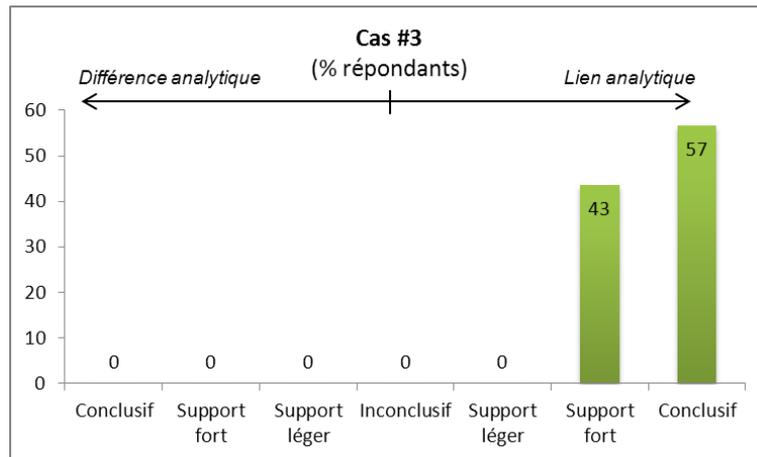
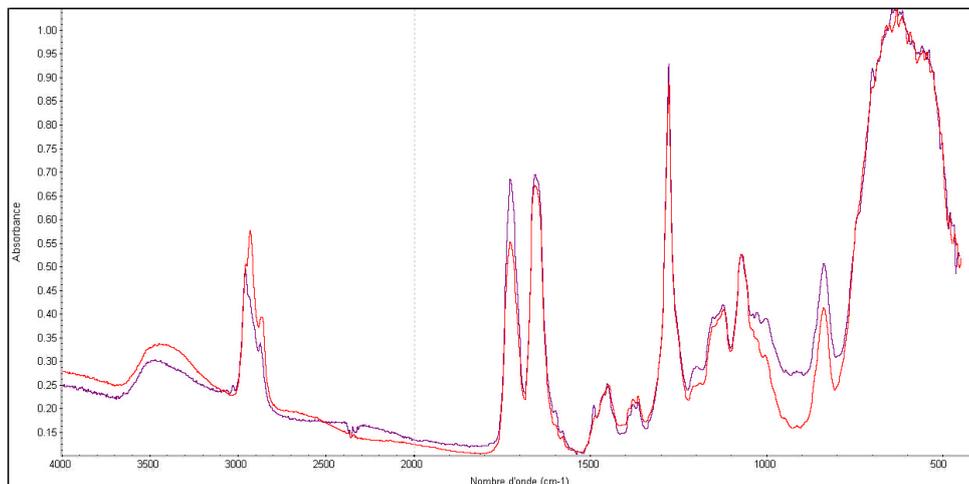


Figure 8.10 : Réponses fournies par les participants au casus #3.

Le casus 3 présente deux spectres avec très peu de différences spectrales qui proviennent d'une même peinture. Les personnes ayant répondu au questionnaire se répartissent en deux catégories principales, celles répondant conclusif et celles utilisant la catégorie au-dessous, à savoir un fort support envers un lien analytique (Figure 8.10).

Casus n°4



Comment évalueriez-vous les correspondances spectrales entre ces deux peintures provenant de lots de production différents ? (chaque spectre est mesuré à partir d'échantillons de référence et est représentatif de l'homogénéité de la peinture en spray)

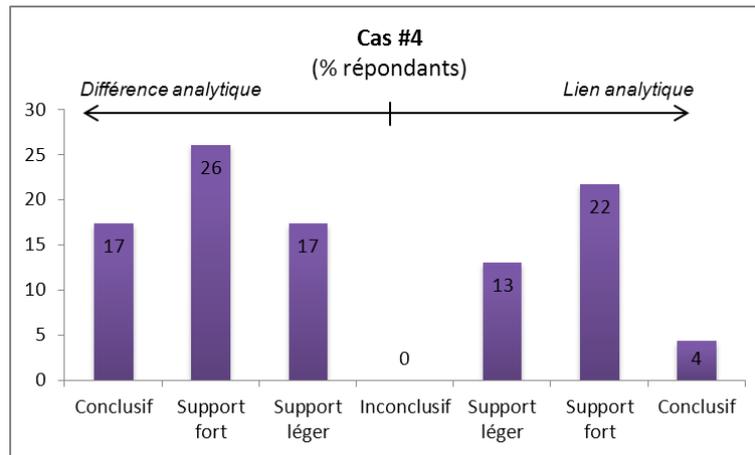
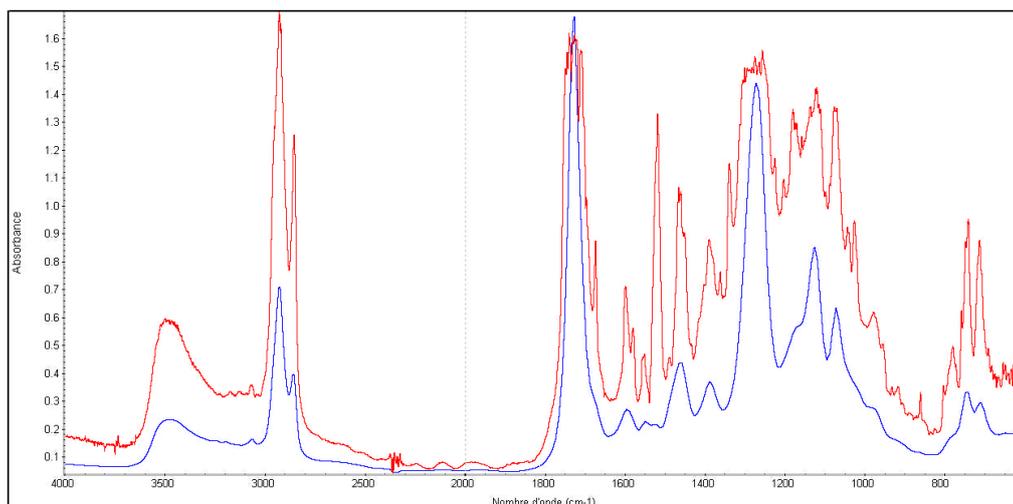


Figure 8.11 : Réponses fournies par les participants au casus #4.

Le casus #4 reprenait exactement les mêmes spectres que le casus #2, en modifiant néanmoins le contexte et les informations fournies aux participants. Ils ont cette fois été informés qu’il s’agissait de différenciation au niveau des lots de production et non plus de la marque comme pour le casus 2. De cette manière, il est possible de voir si l’information qu’il s’agit d’une peinture de même marque et de même modèle aura plutôt tendance à amener les participants à minimiser les différences, ou au contraire à rechercher plus spécifiquement des différences mineures. Concernant la répartition des réponses il n’y a pas de grandes modifications, les personnes considérant les peintures comme indifférenciables au casus 2 conservent le même avis au casus 4 (Figure 8.11). Ce résultat est rassurant et démontre que le contexte a peu d’influence sur la différenciation à proprement parler, seul le degré auquel se prononcent les participants est légèrement modifié. La décision est donc prise sur la base des spectres uniquement, et de leur signification analytique. Cependant, on ne peut pas exclure le fait qu’ils se soient rendus compte que les spectres étaient identiques.

Casus n°5



Comment évalueriez-vous les correspondances spectrales entre ces deux peintures en spray ? (le spectre rouge est une mesure provenant d'une goutte de peinture retrouvée sur les habits d'un suspect. La trace de peinture était en quantité limitée. Le spectre représente la meilleure mesure qui a pu être obtenue. Le spectre bleu est mesuré à partir d'une peinture de référence et est représentatif de l'homogénéité de la bonbonne.)

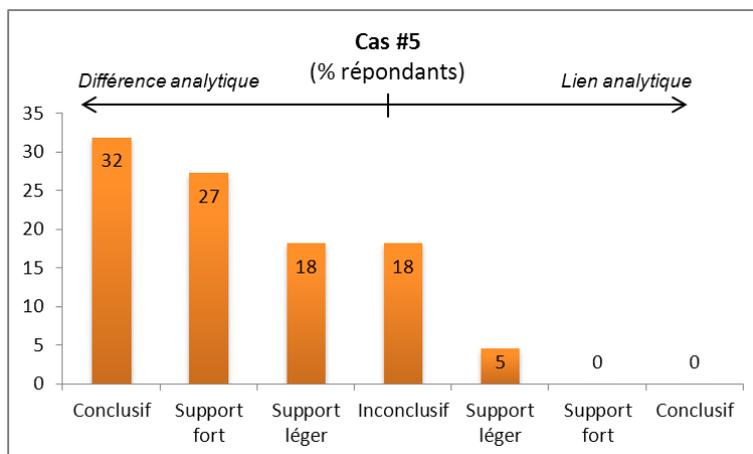


Figure 8.12 : Réponses fournies par les participants au casus #5.

Le casus 5 présente deux peintures de compositions chimiques différentes, mesurées avec des conditions volontairement très distinctes. Pour le spectre rouge il s'agit notamment d'une épaisseur très grande couplée à une fenêtre de mesure minimale (les plus mauvaises conditions), alors que le spectre bleu est lui mesuré dans de bonnes conditions. Malgré cela, la plupart des participants répondent en faveur d'une différenciation analytique, notamment à cause du pic supplémentaire à environ 1525cm^{-1} (Figure 8.12). La question principale concernant ces deux spectres est la suivante :

pouvons-nous nous prononcer sur une exclusion alors que l'un des spectres est très mal mesuré ? Certaines personnes se sont abstenues de fournir de réponses (inconclusif) alors que d'autres estimaient que le pic supplémentaire était suffisamment important pour prendre une décision. Le choix dépend bien évidemment du fait de pouvoir refaire des mesures sur les échantillons, mais il a été précisé ici que la quantité de matériel était très restreinte. Dans ces situations, une bonne compréhension des phénomènes ayant lieu lors de la mesure est d'une grande aide. Il a été montré au chapitre 3 qu'une petite fenêtre de mesure couplée à des échantillons épais provoque une saturation des pics principaux et une augmentation de l'intensité des petits pics dans la zone $800-1600\text{ cm}^{-1}$ (effet de voute). Sur le spectre rouge cet effet est relativement prononcé. Néanmoins la présence du pic supplémentaire à 1525 cm^{-1} ne peut pas s'expliquer uniquement par des effets liés à la mesure. En effet, il est majoritaire par rapport aux autres pics voisins, qui sont également présents sur le spectre bleu. Il n'est pas possible qu'un pic aussi grand soit uniquement dû à des artefacts instrumentaux.

Remarques générales sur la comparaison spectrale

Une dernière question était posée concernant les développements attendus et le futur du domaine des comparaisons spectrales. Pour la très grande majorité des personnes interrogées il s'agit bien d'un domaine où l'expérience personnelle prédomine (Figure 8.13). Pour certains d'entre eux il est possible d'introduire une part statistique pour aider les praticiens, et le développement de la méthode serait bénéfique. Il y a par contre également des personnes qui considèrent que la généralisation de la procédure n'apportera pas grand-chose et que ce sera toujours l'expérimentateur qui se trouvera au cœur des décisions.

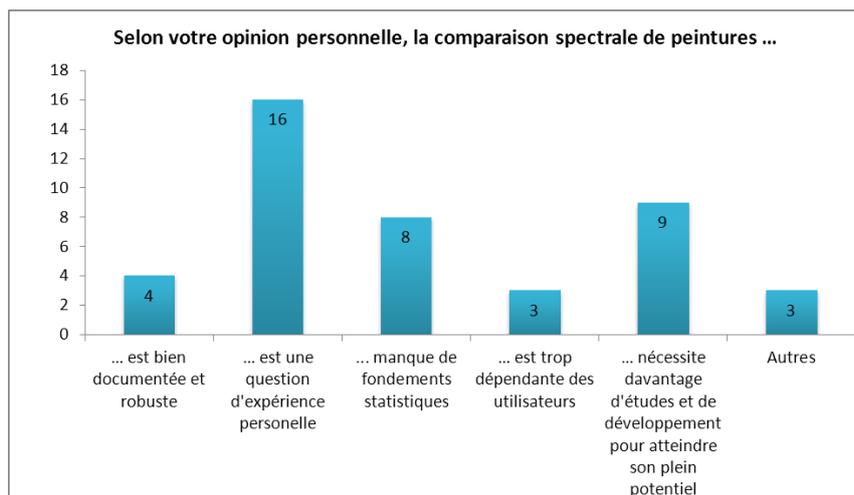


Figure 8.13 : Avis des participants concernant la comparaison spectrale et l'utilisation de statistiques dans la prise de décision.

Remarques libres des participants

Une dernière partie était à disposition des participants afin de compléter les réponses à l'aide de commentaires généraux ou de critiques sur la méthodologie employée. Les principales remarques sont présentées ci-dessous (traduction libre de l'anglais) :

« L'expérience et une bonne connaissance des matériaux ainsi que de la théorie IR peuvent aider à interpréter et comparer des spectres IR »

« La qualité des spectres de matériaux « forensiques » dépend souvent de la faible quantité de matériel à disposition. L'interprétation demande une grande expérience de l'opérateur et une bonne connaissance des circonstances du cas. Je pense que l'évaluation statistique pour interpréter des spectres ne pourra pas résoudre ce problème. »

« La première question sur les spectres infrarouges (trace et référence) n'était pas claire pour moi. Comment pouvons-nous utiliser l'information de couleur dans un spectre FTIR ? Cette dernière s'utilise dans l'interprétation et j'ai été confus des réponses proposées. [...] Je pense que davantage de travail devrait être fait afin que la comparaison une à une marche bien mais également de comparer un spectre d'une peinture avec une base de données de tous types. »

« Bon questionnaire. Dans la pratique, selon nos procédures opérationnelles standards, je ferais au moins deux analyses pour chaque échantillon, qui pourraient mettre en évidence une variation à l'intérieur de l'échantillon permettant d'aller plus loin que « support léger ». »

« Casus 5: j'analyserais les habits du suspect afin de déterminer si les pics supplémentaires peuvent être attribués au textile. »

« Il aurait été plus facile de répondre avec des répliques à disposition. D'autres choix sont possibles avec ces informations à disposition. Nous confirmerions également les différences avec une technique orthogonale avant de formuler nos conclusions. Notre laboratoire n'utilise pas les termes « faible support », « fort support » etc, mais nous utilisons tout de même une échelle verbale. »

La diversité des commentaires souligne trois faits importants: 1) la compréhension des questions n'était pas identique chez tous les participants et des réponses non correctes mais volontairement introduites parmi les possibilités ont été perturbantes (p.ex. l'information de couleur), 2) cette étude étant un questionnaire anonyme, il n'est pas possible de savoir le niveau d'investissement des participants, ni si ces derniers ont répondu avec la même retenue qu'ils auraient sur un cas réel, et finalement 3) la plupart des personnes n'auraient pas conclu avec ces seules informations à disposition mais auraient cherché à obtenir davantage d'information sur les peintures en question à l'aide de nouvelles mesures, de nouveaux prélèvements ou de techniques orthogonales. Ce dernier point est sans doute le plus intéressant car il démontre que, bien que des limitations soient identifiées dans la comparaison directe, les praticiens ont développé des stratégies alternatives afin de les contourner et d'obtenir de précieuses informations provenant d'autres sources. Cette méthodologie est celle conseillée et il est rassurant de voir qu'elle est appliquée activement.

L'apport d'une méthode statistique peut améliorer en partie la prise de décision et éviter à des personnes néophytes de tomber dans certains pièges. Il faut par contre reconnaître que la méthode statistique seule ne pourra pas résoudre ce problème et que ce sont bien les problèmes de fond, de la compréhension des peintures et de la mesure analytique qui constituent la principale difficulté. Il sera ainsi nécessaire dans tous les cas de conserver une étape d'évaluation de l'expérimentateur.

La solution qui semble la plus optimale est d'intégrer une méthode statistique dans un canvas de raisonnement plus complet, une procédure transparente, reproductible et répétable, permettent d'identifier les points clés sur lesquels davantage d'efforts doivent être placés. C'est cet élément qui sera développé dans les sections suivantes.

8.2 LA COMPARAISON DES SPECTRES – UN COMPROMIS ENTRE OBJECTIVITÉ ET OPINION D’EXPERT

Le chapitre 1, dans sa partie introductive sur la problématique de la comparaison des spectres, a défini un certain nombre de paramètres pouvant influencer la variabilité spectrale, et par la même occasion, les différences potentielles observées entre deux spectres.

Comme démontré au travers du questionnaire, la comparaison spectrale n’est pas mauvaise. Elle n’a pas besoin d’être améliorée en termes de sensibilité ou de capacité de différenciation. Il lui manque seulement certains critères objectifs, garantissant que des personnes différentes aboutissent aux mêmes conclusions, ou tout du moins dans la même direction.

Le principal risque de rechercher à tout prix l’objectivité est toutefois de sous-estimer les conclusions basées sur l’opinion d’expert, au seul motif qu’elles sont basées sur des notions subjectives. Ces dernières peuvent être précises et fournir une réelle valeur probante à l’investigation. La seule nécessité est de définir précisément le domaine de validité ainsi que les limitations qui y sont associées. Par exemple, cela consiste à mentionner les risques de contamination, de secouage insuffisant, et ainsi de suite. Et ces limitations, mêmes identifiées, ne pourront pas toutes être éliminées par l’utilisation de mesures objectives, il est donc important de les connaître et de travailler en conséquence.

« Même avec une quantification et des outils statistiques, l’élément humain a toujours un rôle critique, et les problèmes cognitifs continuent d’avoir un rôle important même dans les domaines moins subjectifs des sciences forensiques. Par exemple l’échantillonnage et la définition de ce qui forme les « données » à utiliser dans l’instrumentation ou les modèles statistiques sont grandement influencés par la motivation et les attentes. Ainsi, même les domaines les plus scientifiques et objectifs doivent traiter les problèmes d’influences contextuelles et autres problèmes forensiques cognitifs » [8].

Ainsi, la question principale qui se pose est de définir le rôle de l'expérimentateur dans les étapes de comparaison des spectres. Il doit se positionner en tenant compte de deux points :

- Une *comparaison visuelle* seule est efficace mais peut, dans certaines situations, manquer d'objectivité et être laborieuse à effectuer de manière systématique.
- Une *comparaison statistique* est facile à mettre en œuvre mais nécessite des étapes de contrôle strictes à chaque fois que des situations exceptionnelles sont rencontrées.

La solution la plus adaptée semble donc d'utiliser les deux méthodes en parallèle. On ne peut pas passer d'un domaine basé principalement sur l'opinion d'expert, à un domaine totalement objectif [8]. Il s'agira toujours d'un compromis entre les deux. Aux questions inhérentes à la comparaison, provenant de l'expert, il faut proposer des outils adaptés et lui fournissant l'aide nécessaire afin de prendre une décision. Ces différentes étapes ont été étudiées tout au long de ce manuscrit et il est nécessaire de les combiner afin de comprendre les implications qu'elles peuvent avoir sur la comparaison spectrale ainsi que la prise de décision.

Un certain nombre de facteurs de variabilité étudiés sont directement identifiables dans les spectres infrarouges. C'est le cas par exemple si des paramètres de mesure inadaptés sont utilisés, ou si la présence de contaminants est observée. D'autres en revanche sont latents, et ne sont pas directement observables dans les spectres à moins de les avoir à l'esprit et de réfléchir en conséquence. C'est le cas par exemple des problèmes de secouage ou de différences entre des lots de production. On ne pourra pas les identifier à la première observation d'un spectre et il est nécessaire de considérer la procédure dans son ensemble, y compris la création de nouveaux échantillons de référence, afin d'y répondre. Ces derniers font donc partie d'une problématique plus générale, qui inclut également une grande part d'expérience et de formation des praticiens.

On ne peut raisonnablement pas remplacer ces étapes de réflexions, qui sont nécessaires à l'évaluation des résultats en sciences forensiques. Ce qu'il faut garantir au travers de la procédure mise en place, c'est la capacité à inférer sur les différences spectrales, en mettant à disposition les outils statistiques nécessaires.

8.3 LES MÉTHODES STATISTIQUES DE COMPARAISON

8.3.1 Modèles basés sur le Likelihood Ratio (LR)

L'interprétation de résultats forensiques repose sur les trois *principes de l'interprétation* proposés par Evett et Weir [140], respectivement :

1. Afin d'évaluer l'incertitude de n'importe quelle proposition, il est nécessaire de considérer au moins une proposition alternative.
2. L'interprétation scientifique est basée sur des questions du type : « quelle est la probabilité des résultats analytiques sachant la proposition ».
3. L'interprétation scientifique est conditionnée non seulement aux propositions alternatives, mais également au cadre formé des circonstances parmi lesquelles elles sont évaluées.

L'utilisation du rapport de vraisemblance (« likelihood ratio », LR) répond à ces trois principes et est couramment utilisé dans le domaine des sciences forensiques [2]. Le LR se définit comme le rapport des probabilités des résultats sachant respectivement deux propositions alternatives et mutuellement exclusives, et permet d'évaluer la valeur probante d'un indice de manière continue. Un LR supérieur à 1 soutient la première proposition, alors qu'un LR inférieur à 1 exprime un soutien en faveur de l'hypothèse alternative. Un LR égal à 1, n'est pas informatif face aux deux propositions. Il existe trois niveaux hiérarchiques pour lesquels le LR peut être évalué, également appelés *hiérarchie des propositions*, qui sont présentés dans le Tableau 8.2 [141, 142].

NIVEAU	TERME	PROPOSITIONS	FACTEURS IMPLIQUÉS
I	Source	<p>Proposition 1: les traces de peintures retrouvées sur la porte proviennent de la bonbonne de peinture en spray séquestrée.</p> <p>Proposition 2: les traces de peintures retrouvées sur la porte proviennent d'une bonbonne de peinture en spray de source inconnue</p>	<i>Occurrence</i>
II	Activité	<p>Proposition 1: Le suspect, portant le pullover X, a effectué le graffiti à l'aide de la bonbonne de peinture en spray séquestrée</p> <p>Proposition 2: Le suspect n'est pas impliqué dans l'incident</p>	<i>Occurrence</i> <i>Transfert</i> <i>Bruit de fond</i>
III	Crime	<p>Proposition 1: Le suspect est responsable du dommage à la propriété observé sur la porte</p> <p>Proposition 2: Le suspect n'a rien à voir avec le dommage à la propriété observé</p>	<i>Occurrence</i> <i>Transfert</i> <i>Bruit de fond</i> <i>Pertinence des traces</i>

Tableau 8.2 : Hiérarchie des propositions dans la formulation du rapport de vraisemblance (likelihood ratio (LR)).

Ces niveaux sont hiérarchisés dans un ordre bien précis Source -> Activité -> Crime, permettant de se prononcer sur le terme en question. Chaque niveau supérieur utilise des propositions plus précises quant à l'implication d'un suspect dans l'activité criminelle, mais nécessite également davantage d'informations circonstanciées dans son évaluation. Les notions d'*occurrence* (rareté des caractéristiques), de *transfert* et de *bruit de fond* sont directement liées à ces niveaux hiérarchiques. La suite de la discussion se concentrera sur l'évaluation des résultats au niveau de la source et de l'activité. Le niveau du crime est rarement évalué, car l'expertise nécessaire à son traitement surpasse généralement l'évaluation qu'il est possible de faire des résultats.

L'évaluation des traces selon des hypothèses au niveau de la source

Les propositions alternatives sur lesquelles la cour se prononce au niveau source sont de la forme :

- *H1 : les traces de peintures retrouvées proviennent de la bonbonne de peinture en spray séquestrée.*
- *H2 : les traces de peintures retrouvées proviennent d'une bonbonne de peinture en spray de source inconnue.*

Considérons également un résultat analytique (E), exprimant la non-différenciation entre la trace de peinture prélevée et la bonbonne séquestrée. Afin d'évaluer la valeur probante de l'indice, les résultats analytiques doivent être considérés selon chacune de

ces hypothèses et combinés sous forme de rapport de vraisemblance (LR) selon la formule:

$$LR = \frac{Pr(E|H1,I)}{Pr(E|H2,I)} = \frac{1}{\gamma} \quad (35)$$

Selon cette formule, un LR est le rapport entre la probabilité d'observer les résultats analytiques (E) sachant que l'hypothèse première est juste, et la probabilité des résultats analytiques si la seconde hypothèse est juste. Les résultats sont également conditionnés au facteur *I*, représentant les informations circonstanciels du cas. Au numérateur, cette probabilité peut être estimée proche de 1, car la probabilité d'observer ces résultats si la trace provient effectivement de la bonbonne est presque certain, seul un manque de sensibilité et spécificité de la méthode pourrait justifier de réduire sa valeur (p.ex 0.9 ou 0.95). Pour le dénominateur, le fait d'observer des résultats analytiques concordants est uniquement dû au hasard et au fait que ces caractéristiques soient courantes dans la population (les traces retrouvées proviennent d'une autre bonbonne). L'évaluation du dénominateur implique donc que des données adéquates soient à disposition afin de pouvoir évaluer la probabilité de retrouver une autre bonbonne de peinture en spray possédant les mêmes caractéristiques analytiques que la trace prélevée. Cela revient à estimer l'occurrence de ces caractéristiques dans la population pertinente, et la formule se simplifie donc en $1/\gamma$.

L'évaluation des traces selon des hypothèses au niveau de l'activité

Un exemple de propositions alternatives sur lesquelles la cour peut se prononcer au niveau activité est de la forme⁴⁵ [143]:

- *H1 : Le suspect, portant l'habit X, a peint le graffiti au moyen de la bonbonne A.*
- *H2 : Le suspect n'est pas impliqué dans l'incident.*

Le résultat analytique (E) exprime la non-différentiation entre des traces de peinture retrouvées sur les habits du suspect (p.ex. gouttelettes de peinture en spray) et une bonbonne de référence retrouvée sur la scène de crime. La formule du LR est:

⁴⁵ Ces propositions alternatives se concentrent sur le lien entre les traces de peinture des habits du suspect et la bonbonne de peinture en spray A. Pour les besoins du scénario on estime que la bonbonne a été abandonnée et retrouvée juste à côté du graffiti, et que son lien avec ce dernier n'est pas remis en question. De plus, si cette situation particulière (suspect portant ce pull au moment des faits) ne peut pas être garantie dans le scénario d'intérêt, un développement de la métrique du LR alternatif peut être proposé. Voir référence [143] à ce sujet.

$$LR = \frac{Pr(E|H1,I)}{Pr(E|H2,I)} = \frac{b_0 t_x + b_x \gamma_c t_0}{b_0 t'_x \gamma_c + b_x t'_0 \gamma_c} \quad (36)$$

La formule fait intervenir deux facteurs supplémentaires par rapport au niveau source : b la probabilité de retrouver x gouttelettes de peinture par hasard sous forme de bruit de fond sur l'habit examiné, et t la probabilité que x gouttelettes de peinture aient été transférées, aient persistées et aient été retrouvées sur l'habit examiné. Le facteur transfert au dénominateur est noté t' pour souligner le fait qu'il s'agit d'une autre bonbonne que celle incriminée, qui ne possède pas nécessairement les mêmes propriétés. Pour évaluer le facteur t' , il est nécessaire de connaître la version du suspect concernant l'activité ayant potentiellement pu transférer ces gouttelettes de peinture sur ses habits (voir encadré page suivante).

Selon cette formule le numérateur présente la probabilité d'observer un nombre x de gouttelettes de peinture indifférenciables de la bonbonne de référence, si le suspect a effectivement peint le graffiti avec la bonbonne A. Deux situations sont possibles pour expliquer ces observations. Soit le suspect a peint le graffiti et x gouttelettes ont été transférées sur ses habits et il n'en possédait aucune auparavant ($b_0 t'_x$). Soit le suspect a peint le graffiti et 0 gouttelettes ont été transférées sur ses habits, par contre x gouttelettes étaient déjà présentes auparavant sous forme de bruit de fond ($b_x t'_0$). Cette deuxième partie peut être considérée négligeable car la probabilité qu'aucune gouttelette ne soit transférée sur les habits d'une personne ayant effectué un graffiti est quasi nulle [110].

Au dénominateur, les observations sont évaluées selon l'hypothèse alternative que le suspect n'est pas impliqué dans l'incident. Les gouttelettes observées sur les habits proviennent donc d'une autre bonbonne ou alors sont présentes par hasard. On doit donc évaluer la probabilité qu'une autre bonbonne présentant les mêmes caractéristiques analytique que la bonbonne de référence A ait transférée x gouttelettes sur les habits et que le suspect n'en possédait aucune auparavant ($b_0 t'_x \gamma_c$). Mais également la probabilité que cette autre bonbonne n'ait transféré aucune gouttelettes et qu'elles proviennent du bruit de fond présent sur le vêtement ($b_x t'_0 \gamma_c$).

L'évaluation du dénominateur est fortement dépendante de la version avancée par le suspect quant à la présence de gouttelettes sur ses habits. Si ce dernier avoue effectuer régulièrement de

la peinture à l'aide de bonbonnes en spray, alors elles peuvent effectivement provenir d'un transfert licite (t'). Si en revanche le suspect avoue ne pas avoir effectué de peinture récemment, la présence de ces gouttelettes ne peut s'expliquer que par du bruit de fond et le paramètre t' disparaît de la formule. On évalue donc une probabilité de la forme $b_x \gamma_c$.

Selon les éléments présentés ci-dessus, en fonction des circonstances du cas et des éléments avancés par le suspect, la formule peut être simplifiée en :

$$LR = \frac{Pr(E|H1, I)}{Pr(E|H2, I)} = \frac{b_0 t_x + b_x \gamma_c t_0}{b_0 t'_x \gamma_c + b_x t'_0 \gamma_c} \cong \frac{b_0 t_x}{b_0 t'_x \gamma_c} \cong \frac{1}{\gamma_c} \quad (37)$$

On obtient ainsi un LR au niveau de l'activité qui est similaire au LR niveau source. Deux éléments sont nécessaires pour cela. Premièrement que la probabilité de transfert de 0 gouttelettes soit négligeable, aussi bien au numérateur qu'au dénominateur. Et deuxièmement que les paramètres de transfert t et t' soient considérés équivalents. Cela signifie ainsi que l'on s'attend à observer le même nombre de gouttelettes sur les habits d'une personne indépendamment du type de bonbonne utilisée. Les études étant relativement limitées à ce niveau il n'est possible de faire que des suppositions.

8.4 APPLICATION AUX DONNÉES INFRAROUGES DE PEINTURES EN SPRAY

Les formules du LR présentées ci-dessus représentent la situation générale et concernent l'évaluation des résultats au terme d'une séquence analytique. Il est nécessaire maintenant de les adapter pour être applicables aux données infrarouges. Le principal objectif est d'introduire dans le rapport de vraisemblance la notion de *proximité entre les spectres* infrarouges des peintures indiciaires et de comparaison.

Afin de résumer cette situation, l'évaluation peut se faire à plusieurs niveaux:

- 1) L'évaluation des résultats en utilisant des propositions au niveau de la source.
- 2) L'évaluation des résultats en utilisant des propositions au niveau de l'activité.

Chaque niveau inclut le précédent dans son évaluation mais fait intervenir des éléments supplémentaires dans son évaluation.

Afin d'évaluer le *lien analytique* entre deux spectres, la formule suivante est utilisée :

$$\frac{f_{intra}(k|H1,I)}{f_{inter}(k|H2,I)} \quad (38)$$

Ce rapport exprime donc la probabilité que la peinture indiciaire possède une valeur de similitude k avec la peinture de comparaison sachant que l'hypothèse première est juste. Au dénominateur ces mêmes résultats analytiques sont évalués selon l'hypothèse alternative. La fonction f est une densité de probabilité représentée par une loi de probabilité (p.ex. normale, beta, weibull) valant 1 sur son domaine. La valeur de similitude k peut également prendre diverses formes, tels que des distances ou corrélations, et sa valeur peut être donnée par la moyenne, la médiane ou une distribution de ces dernières dans le cas de mesures répliquées.

Le rapport fait intervenir deux distributions des valeurs de k , l'une pour des mesures effectuées sur des répliqués de mêmes échantillons afin d'estimer leur *intra-variabilité* (f_{intra}) (qui représente la variabilité analytique et l'homogénéité de la surface analysée sur des mesures répliquées), et l'autre sur des échantillons provenant de peintures en spray différentes afin d'estimer leur *inter-variabilité* (f_{inter}).

La présence dans la population *inter* de peintures de marques différentes mais possédant des spectres infrarouges indifférenciables implique qu'un recouvrement est attendu entre la distribution *inter* et la distribution des valeurs *intra*. En effet ces peintures posséderont des valeurs de similitude très proches et du même ordre de grandeur qu'entre des mesures répliquées (*intra*). La logique veut que des échantillons provenant d'une même bonbonne aient des valeurs de corrélation plus élevées que des échantillons provenant de bonbonnes différentes. Dans une situation idéale ces deux populations pourraient être séparées et aucun recouvrement observé. Malheureusement dans la réalité un recouvrement est toujours présent.

Pour une quelconque valeur de corrélation k , le rapport de vraisemblance peut finalement être calculé comme étant la probabilité de l'indice de similitude à cet endroit pour des échantillons provenant de la même source (*intra*), divisée par la probabilité de l'indice de similitude pour des échantillons de sources différentes (*inter*). Cela revient à faire un rapport entre les deux courbes au seuil considéré.

A l'aide de cette formule, f_{intra} permet de prendre en compte également la variation liée aux traces, et à l'inhomogénéité de différentes mesures effectuées sur une même peinture. C'est justement là que réside l'intérêt d'avoir étudié ces éléments dans la première partie de ce travail, car on peut comprendre quels sont les effets de la préparation, de la mesure et des corrections sur la distribution des populations. Cet effet est de première importance et il a déjà été démontré que les mesures analytiques et leur correction à l'aide de prétraitements adaptés permettaient de maximiser l'écart entre ces dernières et de limiter le recouvrement (chapitre 4).

Le rapport f_{intra}/f_{inter} (formule 38) peut être vu comme un rapport de vraisemblance, mais ne se prononçant que sur le résultat basé sur la mesure de similarité (corrélation). Le but est maintenant d'intégrer cette évaluation du lien analytique entre les spectres dans la formule du LR au niveau source ou activité, permettant également de prendre en considération les notions de rareté, de transfert et de bruit de fond.

L'exemple suivant est effectué pour des propositions au *niveau source*. On considère alors deux résultats analytiques, soit :

- E_c : les peintures indiciaires et de comparaison appartiennent à une classe chimique c (couleur et composition).
- E_k : les spectres infrarouges de la peinture indiciaire et de la peinture de comparaison ont une valeur de similitude de k .

Et les deux hypothèses alternatives suivantes :

- $H1$: les traces de peinture retrouvées proviennent de la bonbonne de peinture en spray séquestrée.
- $H2$: les traces de peinture retrouvées proviennent d'une bonbonne de peinture en spray de source inconnue.

La formule (38) peut être reformulée en:

$$LR = \frac{Pr(E_c, E_k | H1, I)}{Pr(E_c, E_k | H2, I)} = \frac{Pr(E_c | H1, I)}{Pr(E_c | H2, I)} \cdot \frac{Pr(E_k | E_c, H1, I)}{Pr(E_k | E_c, H2, I)} = \frac{1}{\gamma_c} \cdot \frac{f_{intra}(k | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k | E_c, H2, I)} \quad (39)$$

Le numérateur du rapport de vraisemblance exprime alors la probabilité de la classe chimique c et de la valeur de similitude k , sachant que l'hypothèse première est juste. γ_c

représente l'occurrence de la classe chimique c (couleur et composition). Dans cette situation, la densité de probabilité f est également conditionnée par rapport à la classe chimique attribuée à l'échantillon indiciaire (E_c), ce qui implique que les populations intra et inter utilisées sont formées d'échantillons appartenant à la classe chimique c uniquement.

Cette façon de procéder a l'avantage de ne pas considérer le lien analytique uniquement sous la forme d'association/exclusion, mais d'intégrer dans l'évaluation la similarité et donc la force du lien entre les spectres.

Au niveau de l'activité, il est également possible d'exprimer le rapport de vraisemblance en prenant en compte les facteurs de transfert et de bruit de fond sur les habits.

Les résultats analytiques sont de la forme :

- E_c : Les gouttelettes de peinture, retrouvées en quantité x sur le t-shirt du suspect, et la peinture de la bonbonne de comparaison appartiennent à une classe chimique c (couleur et composition).
- E_k : les spectres infrarouges de la peinture indiciaire et de la peinture de comparaison ont une valeur de similitude de k .

Et les hypothèses alternatives formulées au niveau de l'activité sont :

- $H1$: le suspect a peint le graffiti au moyen de la bonbonne A
- $H2$: le suspect n'a rien à voir dans l'incident

La formule du LR prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned}
 LR &= \frac{Pr(E_c, E_k | H1, I)}{Pr(E_c, E_k | H2, I)} = \frac{Pr(E_c | H1, I)}{Pr(E_c | H2, I)} \cdot \frac{Pr(E_k | E_c, H1, I)}{Pr(E_k | E_c, H2, I)} \\
 &= \frac{b_0 t_x + b_x \gamma_c t_0}{b_0 t'_x \gamma'_c + b_x t'_0 \gamma'_c} \cdot \frac{f_{intra}(k | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k | E_c, H2, I)}
 \end{aligned} \tag{40}$$

Comme expliqué en section 8.3.1, la partie de gauche du LR, dépendant des circonstances du cas et des déclarations du suspect, peut être simplifiée et ne pas prendre en compte le facteur de transfert t' .

La suite du chapitre présente plus en détail l'élaboration des courbes de distributions utilisées dans le calcul du LR, et discute les paramètres importants à considérer dans leur construction.

8.4.1 Ajustement des courbes de distribution aux populations

En partant du postulat que les données à disposition ont été produites dans des conditions optimales, à savoir : a) correctement mesurées, b) correctement prétraitées et c) ne présentant pas de valeurs aberrantes (voir chapitres 3 et 4), alors une courbe de distribution est définie par 3 éléments distincts :

1. Le choix d'une *mesure de similarité* pour représenter les liens entre les échantillons.
2. Le choix d'une méthode de calcul pour étudier la distribution des données sous forme d'*histogramme*, avec un nombre d'intervalles définis.
3. Le choix d'une *densité de probabilité* permettant d'ajuster une courbe qui corresponde aux données représentées par l'histogramme.

La suite de cette section est illustrée à l'aide de la population des peintures en spray rouges (n=31) utilisée lors du chapitre 5. Les situations extrêmes telles que les échantillons sous forme de traces seront évaluées ultérieurement.

Evaluation des méthodes de similarité

Le Tableau 8.3 présente les résultats obtenus pour les différentes métriques qui ont été testées, à savoir la distance euclidienne, la distance euclidienne standardisée, la fonction cosinus, la corrélation de Pearson, et la corrélation de Spearman. Pour chacune des métriques, la moyenne et l'écart-type des populations de spectres liés (*intra*, n=651) et non liés (*inter*, n=22785) ont été calculées. L'évaluation du recouvrement de ces deux populations a également été testé à l'aide d'une courbe ROC, et l'aire sous la courbe (AUC), les taux de faux positifs (%FP) et faux négatifs (%FN) calculés.

	Intra			Inter			ROC			
	Moyenne	Ecart-type	RSD %	Moyenne	Ecart-type	RSD %	Seuil	AUC	%FN	%FP
<i>Distance Euclidienne</i>	7.87	3.82	48.53	43.08	17.56	40.76	15.23	0.9758	7.6	3.8
<i>Distance Euclidienne St.</i>	35.72	21.73	60.83	94.43	29.18	30.90	60.11	0.9380	12.4	11
<i>Fonction Cosinus</i>	0.006	0.006	100	0.20	0.13	65	0.0229	0.9768	8.2	2.9
<i>Corrélation Pearson</i>	0.006	0.006	100	0.21	0.14	66.6	0.0218	0.9771	7.9	3.7
<i>Corrélation Spearman</i>	0.01	0.01	100	0.17	0.09	52.94	0.0358	0.9730	9.3	6.3

Tableau 8.3 : Comparaison des méthodes de similarité selon les différentes statistiques calculées.

Les trois mesures de similarité qui fournissent les meilleurs résultats sont la distance euclidienne, la corrélation basée sur une mesure de Pearson et la fonction cosinus. Toutes trois possèdent la meilleure AUC ainsi que des taux de faux positifs et faux négatifs relativement faibles. Les valeurs légèrement plus hautes de faux négatifs et légèrement plus basses de faux positifs observées pour la fonction cosinus s'expliquent également par la valeur de seuil choisie, qui est légèrement plus élevée que pour la corrélation. Ces taux dépendent intimement de la valeur de seuil choisie car ils sont calculés à l'endroit de cette dernière. Néanmoins ces trois mesures ont des courbes ROC pratiquement superposées (Figure 8.14) ce qui indique qu'elles possèdent des performances en tous points similaires bien que leurs unités soient différentes.

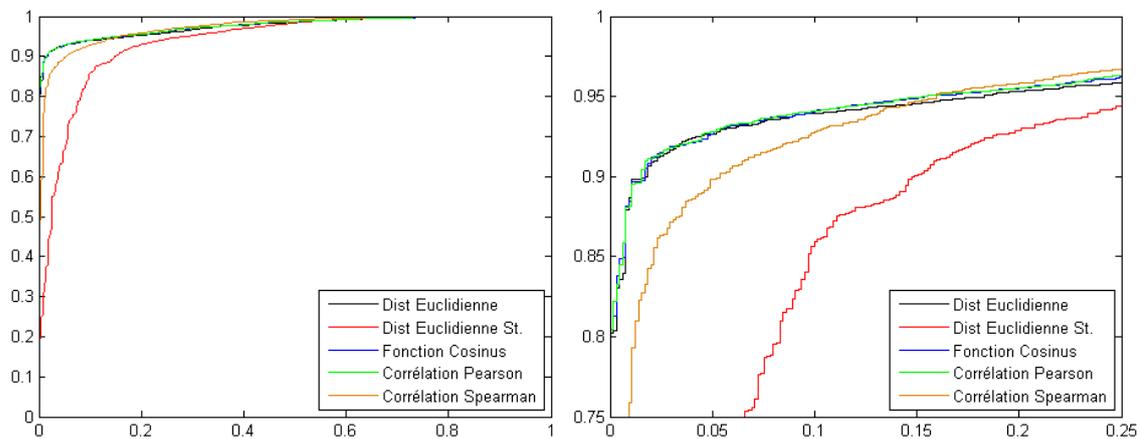


Figure 8.14 : Courbes ROC calculées selon les deux populations intra et inter, pour les mesures de similarité investiguées. A gauche aperçu global des courbes, à droite zoom de la partie supérieure gauche.

La distance euclidienne standardisée n'apporte aucune amélioration par rapport à la distance euclidienne simple et il semble donc que les données sont invariantes face aux valeurs extrêmes potentielles. La corrélation de Spearman quant à elle, censée être plus adaptée pour des données ne suivant pas une loi normale, est légèrement en retrait des

autres mesures, une raison principalement due à une plus large dispersion des valeurs d'intra.

La moyenne et l'écart-type calculés dans le tableau fournissent de précieuses informations sur l'espacement des deux populations, mais ne permettent pas de visualiser la zone de recouvrement ainsi que la dispersion des données. L'évaluation visuelle au moyen d'une analyse hiérarchique par clusters ainsi qu'une représentation sous forme de boxplot permet d'étudier plus en détail les trois mesures de similarité ayant fournis les meilleurs résultats (Figure 8.15).

Alors que les résultats obtenus par la courbe ROC pour la distance euclidienne étaient relativement bons avec une AUC de 0.9758, la Figure 8.15 démontre que la superposition entre les populations intra et inter est encore relativement grande. Comparée aux mesures de corrélations et cosinus, la variation au sein de la population des échantillons liés reste très conséquente. Les méthodes basées sur la corrélation permettent davantage de minimiser la variation au sein de la population intra, tout en maximisant la séparation avec la population inter.

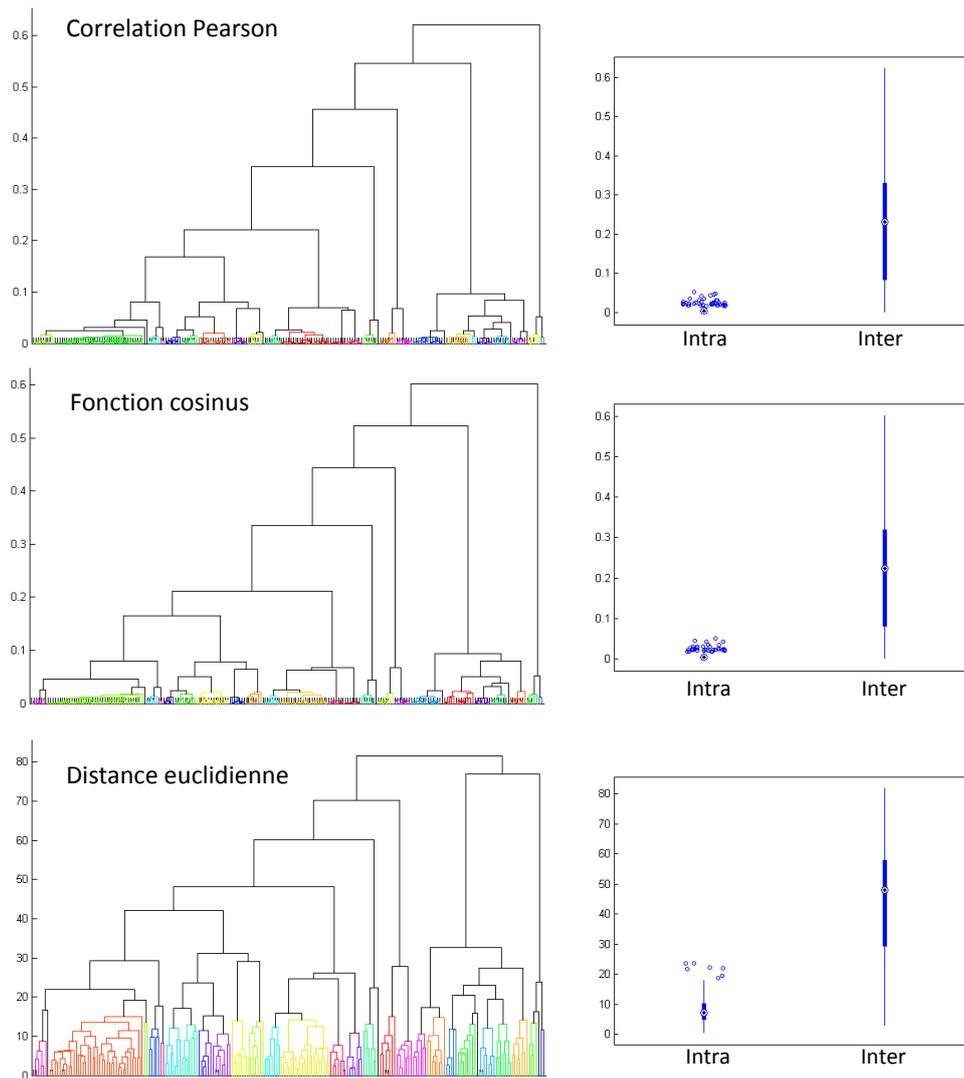


Figure 8.15 : Analyse hiérarchique par clusters (gauche) et boxplots (droite) des valeurs de corrélation, du cosinus et de la distance euclidienne, pour les échantillons de couleur rouge.

Comme prévu par la théorie [144, 145], les fonctions cosinus et corrélation sont très proches et fournissent des résultats quasiment identiques avec l'ensemble des moyens utilisés pour les comparer. La différence entre les deux, à savoir la pondération par la moyenne prévue dans la corrélation de Pearson, n'a que très peu d'effet sur les données.

Au final, la méthode de *corrélation de Pearson* a été sélectionnée comme mesure de similarité pour la suite de cette étude.

Evaluation des histogrammes

La Figure 8.16 montre un histogramme des deux distributions intra et inter calculées à l'aide de la mesure de corrélation. Les distributions sont représentées respectivement par 20 et 200 intervalles.

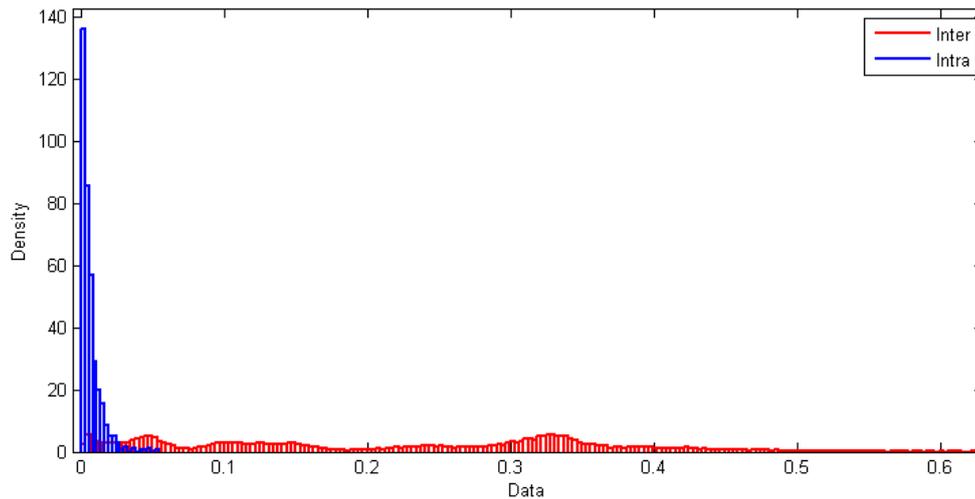


Figure 8.16 : Exemple d’histogramme des populations intra et inter rouges. Le nombre d’intervalles a été choisi arbitrairement à 20 et respectivement 200 afin de pouvoir visualiser les deux distributions correctement.

Le choix du nombre d’intervalles a une très grande influence sur l’allure générale des histogrammes. Trop peu (intervalles trop larges) conduiront à une approximation trop grossière de la structure des données et seront essentiellement non informatifs quant à la distribution réelle, alors que trop d’intervalles auront au contraire comme effet d’avoir trop de détail qui conduiront à une perte des tendances générales [146]. Au sein du programme statistique Matlab, deux méthodes statistiques de création des intervalles existent :

1. Freedman-Diaconis [147]: permet de sélectionner automatiquement le nombre et la position des intervalles selon la taille et l’étendue du jeu de données. Le calcul nécessite les paramètres n le nombre d’observation, et IQR le domaine interquartile ($q_{0.75}-q_{0.25}$). La taille d’un intervalle t est donnée par :

$$t = 2 \cdot IQR \cdot n^{-1/3} \quad (41)$$

2. Scott [148]: permet également de sélectionner automatiquement le nombre et la position des intervalles sur la base de la variance contenue dans le jeu de données. Cette méthode assume la normalité du jeu de données, ce qui n’est pas toujours vérifiable en pratique. Pour une déviation standard s , et un nombre d’observation n , la taille d’un intervalle t est donnée par :

$$t = 3.46 \cdot s \cdot n^{-1/3} \quad (42)$$

La Figure 8.17 présente les histogrammes produits à l'aide de ces deux méthodes statistiques ainsi qu'avec un choix d'intervalles manuel volontairement grand afin de visualiser au maximum la structure des données. On remarque que le critère de Scott produit généralement des histogrammes avec moins de points. Bien qu'adapté à des données distribuées normalement qui nécessitent généralement un nombre réduit d'intervalles, les données des peintures en spray semblent comporter plusieurs sous-populations (multimodalité) qui nécessitent davantage d'intervalles afin d'observer leur distribution. Pour ces raisons la méthode de Freedman-Diaconis, qui produit des histogrammes plus détaillés, est préférée pour la suite de cette étude. Les histogrammes produits sont un bon compromis entre le nombre d'intervalles ainsi que le détail qui est modélisé. Ce choix constitue bien entendu un critère minimum, dont on peut éventuellement s'écarter afin de produire des histogrammes plus détaillés lorsque c'est nécessaire, avec un nombre d'intervalles plus grand choisi manuellement.

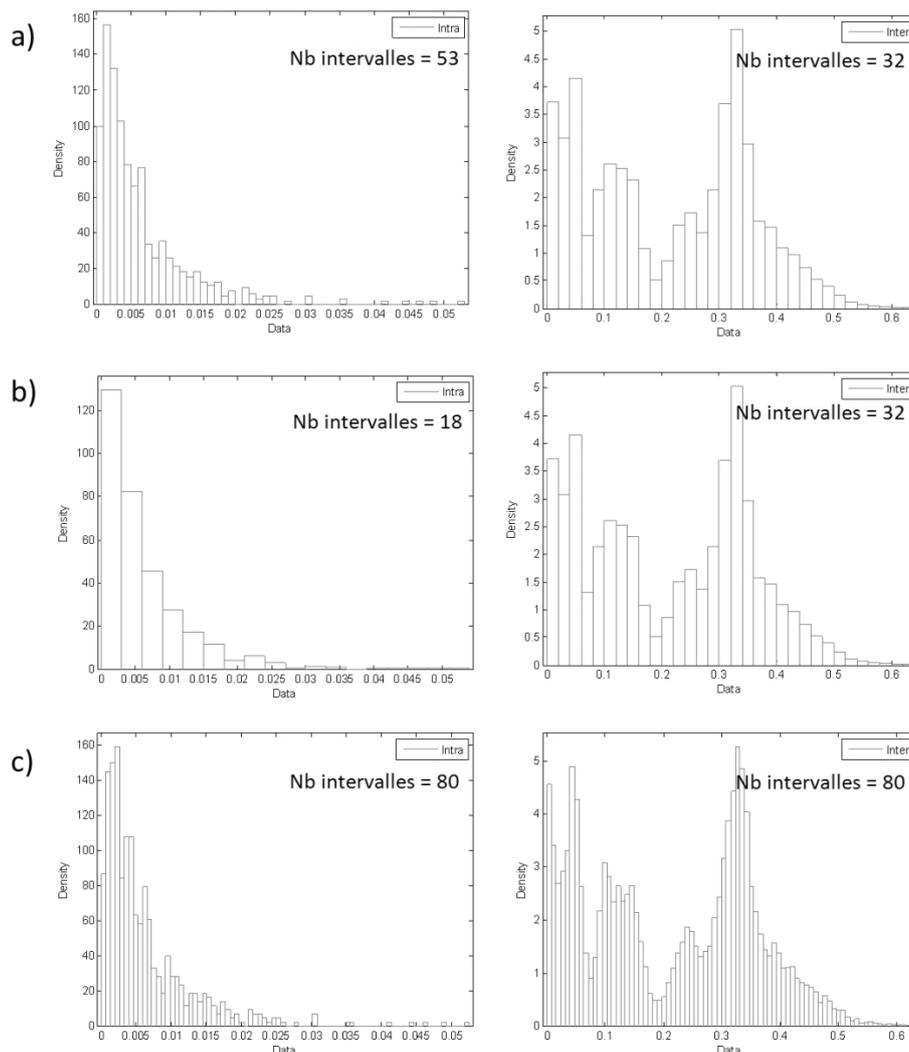


Figure 8.17 : Histogrammes pour les populations intra (gauche) et inter (droite) construits respectivement à partir des règles de Freedman-Diaconis (a), Scott (b), ainsi que manuellement avec un nombre d’intervalles fixé à 80 (c).

Un histogramme pour la population inter calculé grâce à la méthode Freedman-Diaconis est illustré en Figure 8.18. Les données à disposition ne suivent pas une loi normale, comme en attestent les nombreux « modes » présents. En effet, les échantillons de peinture présentent entre 3 et 4 groupes de valeurs, qui forment autant de sous-populations.

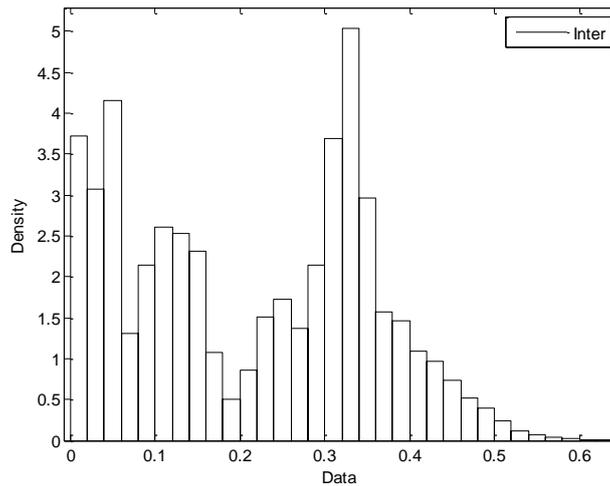


Figure 8.18 : Histogrammes des valeurs de corrélation « inter » pour les échantillons de la population rouge (n=31). Divers sous-populations sont présentes parmi la distribution principale et correspondent aux différences entre classes chimiques principalement.

La multi-modalité observée sur les histogrammes s'explique par l'échantillonnage effectué ainsi que par des valeurs de corrélation plus éloignées pour certains types d'échantillons. Ces différentes distributions semblent être reliées aux classes chimiques et seront davantage développées à la section suivante.

Evaluation des distributions

L'estimation visuelle des distributions à l'aide d'histogrammes est la première étape de visualisation. La structure générale et les distributions multimodales sont recherchées afin de pouvoir par la suite ajuster une densité de probabilité adaptée aux données.

Afin de permettre un calcul de probabilité associé à la distribution, une densité de probabilité doit être ajustée aux données. Cette densité doit vérifier les trois axiomes des probabilités suivants [149]:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq P(A) \leq 1 \\ P(\Omega) = 1 \\ P(A_1 \cup A_2 \cup \dots) = \sum_{i=1}^{+\infty} P(A_i) \end{array} \right. \quad (43)$$

La probabilité d'un événement A est représentée par un nombre réel compris entre 0 et 1.

La probabilité d'obtenir un événement quelconque de l'univers Ω est égale à 1.

La probabilité de deux ou plusieurs événements disjoints (ou incompatibles) est la somme de ces événements.

La multi-modalité observée parmi les données implique également que la plupart des densités de probabilités statistiques (normale, lognormale, poisson, beta, weibull) ne peuvent pas être utilisées. Ces méthodes dites *paramétriques* assument que la structure des données et du modèle reste fixe et qu'elle peut être estimée au moyen de paramètres (variance, écart-type, etc). Pour les méthodes *non-paramétriques* ces suppositions ne s'appliquent pas et, à l'opposé, elles vont simplement chercher à s'adapter au mieux aux données à disposition, sans extrapoler au modèle sous-jacent. La plus populaire des techniques non paramétriques consiste à estimer et ajuster des noyaux de densités (kernel).

Les fonctions de *kernel* se basent sur l'estimation d'une densité en chaque point x (valeur de corrélation). Un *noyau* (fonction de densité mathématique) est estimé pour chaque point en prenant en compte un nombre défini d'observations autour de x , selon une taille décidée de *fenêtre de mesure*. La formule générale pour un point x faisant partie d'une distribution est de la forme [150]:

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(\frac{x - x_i}{h}\right) \quad (44)$$

Avec K le noyau utilisé, et h un facteur de lissage supérieur à zéro définissant la taille de la fenêtre de mesure. La fonction de densité f est finalement représentée par la somme des densités individuelles effectuées en chaque point de la distribution. La qualité de l'ajustement de la densité sur les données dépend intimement du choix des deux paramètres, le noyau K et le facteur de lissage h .

Plusieurs types de noyaux sont disponibles et présentent des fonctions de densité légèrement différentes sur leur domaine. Les plus populaires sont le *normal* (basé sur une distribution gaussienne, exemple illustré dans la Figure 8.19), *box* (de forme rectangulaire), *triangulaire* (valant 1 au centre puis monotone décroissante jusqu'aux bornes) et *Epanechnikov* [151] (noyau de forme parabolique).

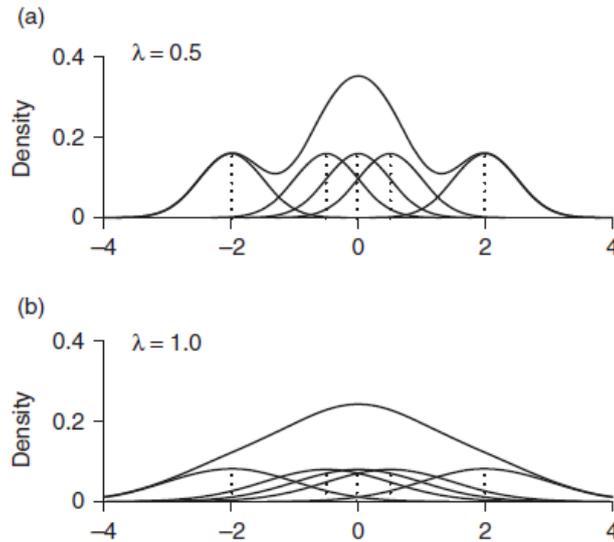


Figure 8.19 : Exemples de densités Kernel ajustées à des données. Pour chaque point x , une densité de type K (normale) et largeur h est calculée. La densité de probabilité résultante est la somme des densités individuelles en chaque point. a) facteur de lissage de 0.5, b) facteur de lissage de 1.0. Illustration tirée de [2], p. 333.

Bien que le noyau soit important, l'ajustement de la densité de probabilité dépend surtout du facteur de lissage h , qui détermine le nombre de points pris en compte autour de x . Plus petite sera la fenêtre, plus les densités seront concentrées autour de x , permettant de l'estimer plus précisément, mais étant également très sensible à de faibles déviations. L'effet est très similaire à la largeur des intervalles sur un histogramme. Bien qu'on privilégiera un facteur de lissage le plus petit possible, il est recommandé de les tester de manière systématique afin de trouver la valeur optimale. Le choix peut également se faire selon des critères statistiques, et notamment l'IQR (interquartile range) et la variance des données, tels qu'effectués par Matlab notamment⁴⁶. Cette méthode automatique a l'avantage de s'adapter au nombre d'observations et donc à la taille de la population étudiée.

Les Figure 8.20 et 8.21 comparent des noyaux de type Normal, Box, Triangle et Epanechnikov sur les populations respectives intra et inter. Pour chacun d'eux le facteur de lissage h a été réglé sur automatique et correspond à 0.001 et 0.025 respectivement.

⁴⁶ Le détail de la fonction n'est pas mentionné par Matlab directement, mais est très proche de la méthode Scott utilisée pour les histogrammes (équation 42, p. 268).

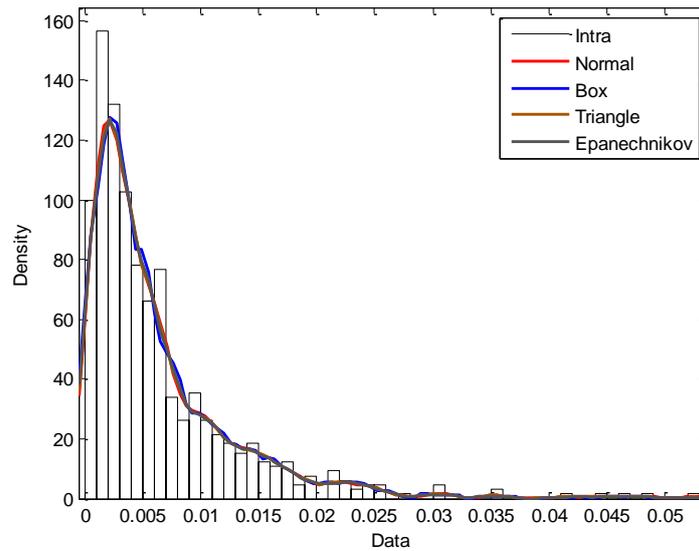


Figure 8.20 : Comparaison des noyaux de type Normal, Box, Triangle et Epanechnikov sur la population intra. Le facteur de lissage h est déterminé automatiquement (0.001) pour chacun des noyaux.

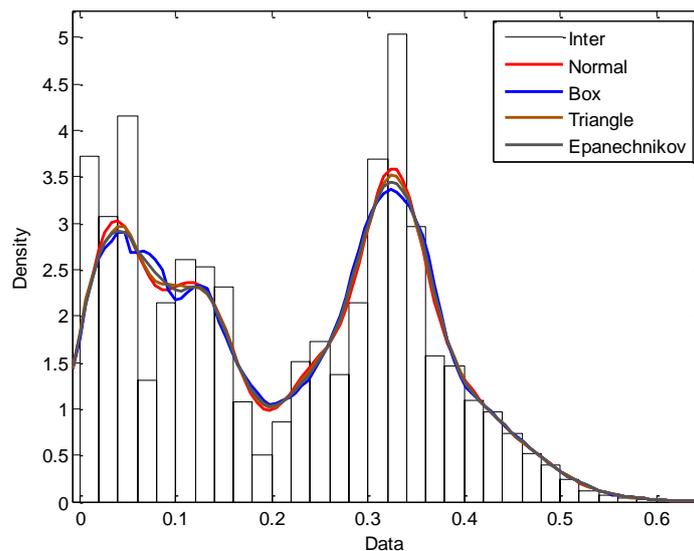


Figure 8.21 : Comparaison des noyaux de type Normal, Box, Triangle et Epanechnikov sur la population inter. Le facteur de lissage h est déterminé automatiquement (0.024) pour chacun des noyaux.

La population intra ne présente que d'infimes différences entre les noyaux car les données suivent une distribution relativement régulière, qui ne semble pas multimodale, et elles ne comportent pas de valeurs extrêmes. Pour la population inter en revanche, on observe des différences plus marquées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le noyau Normal, qui permet de mieux épouser la forme de l'histogramme, notamment dans les creux et aux sommets des barres.

La méthode automatique de calcul du facteur de lissage pour la population intra fournit une valeur de 0.001. Cette dernière semble adaptée à cette population qui possède généralement une dispersion unimodale de ses valeurs de corrélation, entre 0 et 0.05. Très peu de variations sont observées pour des autres valeurs de h , qui est peu variée au regard de cette distribution.

Ce n'est cependant pas le cas de la population inter qui, avec la valeur automatique de 0.024 effectue un ajustement relativement grossier des données. Cependant l'ajustement dépend fortement des sous-populations présentes et sera donc variable d'une classe chimique à une autre, ainsi qu'en fonction du nombre d'échantillons composant la population. Toujours à l'aide du jeu de données des échantillons rouges, la Figure 8.22 présente les populations inter selon les trois classes principales : les alkydes orthophthaliques (OPH), les alkydes isophthaliques (ISO), et les alkydes orthophthalique additionnées de nitrocellulose (OPH + NCL). Les valeurs du facteur de lissage déterminées automatiquement sont respectivement de 0.008 (ISO), 0.006 (OPH) et 0.005 (OPH + NCL). Le faible nombre d'échantillons, ainsi que la répartition de leurs valeurs de corrélation, conduit la population ISO à avoir une valeur h plus haute que pour les autres classes chimiques, ce qui explique l'ajustement moins bon de la densité de probabilité. Ces différences sont minimales et peuvent être compensées manuellement en augmentant ou diminuant la valeur du facteur de lissage.

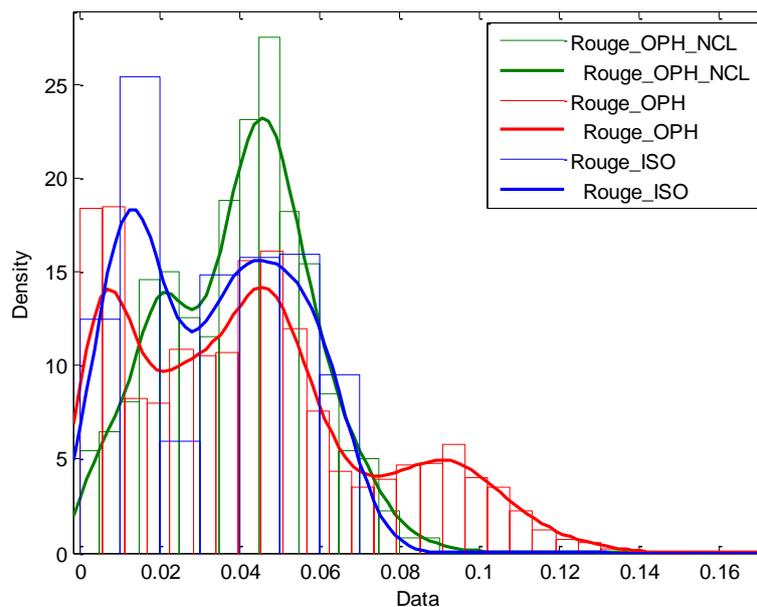


Figure 8.22 : Densités de probabilité calculées avec un noyau de type Normal, pour les classes chimiques de la population rouge. Les facteurs de lissage sont respectivement de 0.008 (ISO), 0.006 (OPH) et 0.005 (OPH + NCL).

Par soucis de reproductibilité il est cependant déconseillé de trop s'éloigner de la valeur fournie statistiquement, qui est tout de même basée sur le nombre d'observations, la variance et l'intervalle couvert par les données. Dans des situations exceptionnelles une modification du facteur de lissage h sera autorisée, mais pour la suite de cette recherche les valeurs automatiques seront conservées.

8.4.2 Evaluation des courbes de distribution pour diverses populations

Les approximations présentées ci-dessus ont été réalisées sur le jeu de données des peintures rouges provenant du chapitre 5. Afin de valider la méthodologie les paramètres ont été testés sur les autres populations à disposition, à savoir les peintures de couleur vertes et bleues, pour chacune des classes chimiques, ainsi que les données provenant de l'étude des lots de production ainsi que des traces provenant de graffitis. Le but est de vérifier qu'un histogramme basé sur une méthode Freedman-Diaconis ainsi qu'une densité de probabilité Kernel Normale et un facteur de lissage automatique soient également adaptés pour les autres données à disposition. Une dernière partie teste également si la taille des jeux de données est influente sur les distributions observées.

8.4.2.1 Population générale par couleurs

Les distributions intra et inter pour les trois populations de couleurs sont présentées en Figure 8.23. La totalité des échantillons provenant de toutes les classes chimiques ont été utilisés dans la construction des distributions.

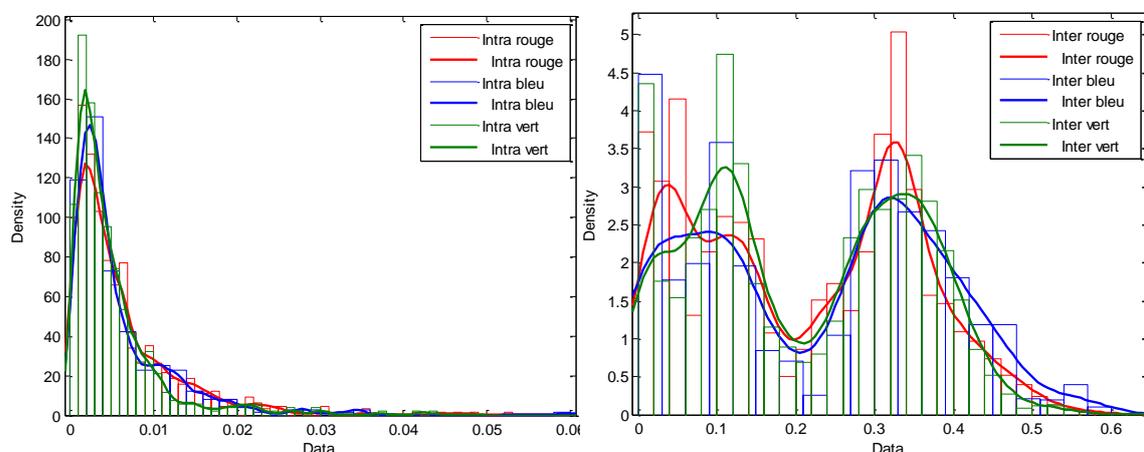


Figure 8.23 : Distributions des densités de probabilité intra et inter pour les populations rouges, vertes et bleues. Densités de probabilité calculées à l'aide d'un noyau kernel (normal).

L'intravariabilité est très peu variée selon les trois populations de couleurs. La densité de probabilité possède un sommet à environ 0.002, une pente descendante jusqu'à 0.02 (possédant un léger « tailing »⁴⁷), et également quelques valeurs extrêmes pouvant aller jusqu'à 0.06. Cette distribution est intéressante à plusieurs titres car, du fait qu'elle soit basée sur les valeurs obtenues entre 7 réplicas, elle permet en effet de tenir compte :

1. De la variabilité liée à la technique analytique (FTIR).
2. De la variabilité liée à l'(in-)homogénéité de la peinture.

Cette distribution nous renseigne donc sur les valeurs de corrélation précises que peuvent prendre des mesures effectuées sur une même peinture. Même si la variabilité liée à l'homogénéité de la peinture est censée être stable, la variabilité liée à la technique analytique est quant à elle dépendante de l'appareil utilisé, de la procédure ainsi que du technicien. Il n'est donc pas possible de généraliser cette distribution à des mesures provenant d'autres laboratoires sans effectuer davantage d'études dans ce sens.

A titre d'illustration de ce phénomène, les nombreuses données provenant de l'étude des batch (chapitre 6) ont été utilisées. Ces données ont été répliquées par un certain nombre de laboratoires et permettent donc l'étude de ces différences. 3 laboratoires avaient pris part à l'entièreté des mesures FTIR. La Figure 8.24 présente les distributions intra des échantillons « Papaye » pour des mesures provenant des trois laboratoires différents, ainsi que les données de la population générale pour comparaison (intra combinée pour toutes les couleurs).

⁴⁷ Terme anglais définissant une trainée présente en fin d'un pic non symétrique (chromatographie).

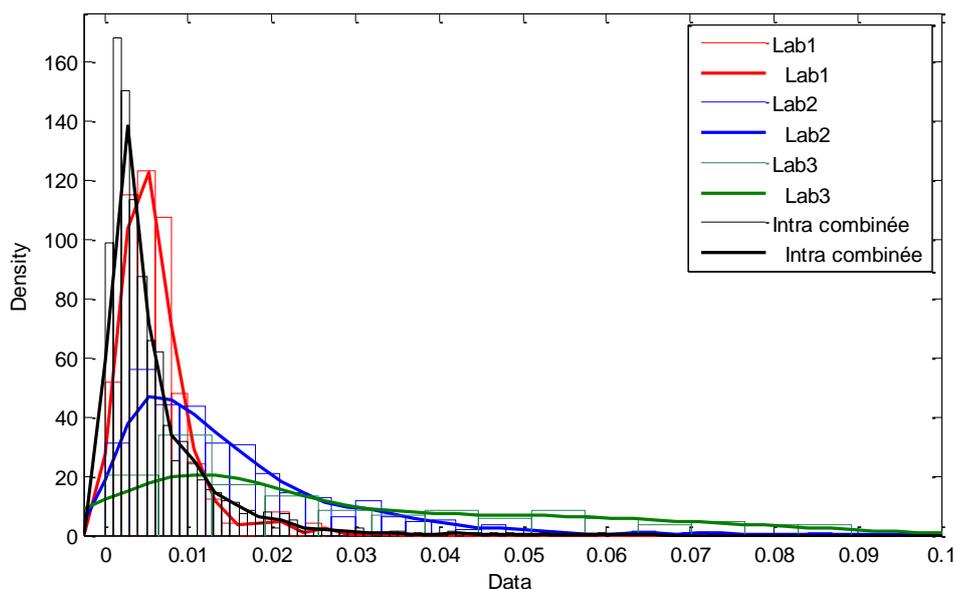


Figure 8.24 : Comparaison des valeurs de corrélation de mesures répliquées sur des échantillons « papaye », effectuées par différents laboratoires sur différentes machines.

Comme attendu, il y a effectivement des différences selon les laboratoires. Certains, comme par exemple le laboratoire 3, produisent des mesures moins répétables, avec une plus grande dispersion entre 0 et 0.1. Le laboratoire 1 en revanche possède des valeurs beaucoup plus répétables, centrées entre 0 et 0.01. Cette situation se rapproche davantage de la distribution obtenue pour les échantillons de peintures en spray rouges, vertes et bleues (Intra combinée) qui est illustrée pour comparaison. Il faut remarquer toutefois que les participants n'ont pas reçus de consignes spécifiques sur les paramètres d'analyse à utiliser. Seuls le nombre de scans et la résolution étaient fixés, le reste étant laissé libre et correspondant à la procédure en place dans leur laboratoire.

Pour les données de l'étude de population, au sein de notre laboratoire et selon la procédure explicitée, il apparaît que pour les différentes populations de couleur l'intravariabilité est identique. La répétabilité de la méthode est donc indépendante du type d'échantillon, défini par sa classe chimique ou sa couleur. Si des données sur l'intravariabilité spécifiques venaient à manquer pour une population il est ainsi envisageable d'extrapoler à la population générale et d'utiliser ces données pour les calculs.

Concernant l'inter-variabilité, la comparaison et la généralisation des résultats est plus compliquée du fait de la multimodalité présente dans les distributions. Considérés individuellement, les graphiques de la Figure 8.23 varient grandement d'un jeu de

données à l'autre, notamment dans la position et l'intensité des différentes sous-distributions formant la densité de probabilité.

Si l'on prend maintenant la densité de probabilité combinée de l'ensemble des échantillons, cette dernière permet d'observer quelques généralités. En recherchant plus en détail quels échantillons sont présents dans ces sous-populations, on observe principalement 3 groupes de valeurs de corrélation (Figure 8.25):

- *Type I: Les échantillons provenant de la même classe chimique. Cela comprend des échantillons indifférenciés et d'autres qui peuvent être différenciables (différences minimales, p.ex. additifs ou signaux des pigments).*
- *Type II: Les échantillons différenciables provenant de classes chimiques proches (différences dans des pics minoritaires).*
- *Type III: Les échantillons différenciables provenant de classes chimiques éloignées (différences dans des pics majoritaires).*

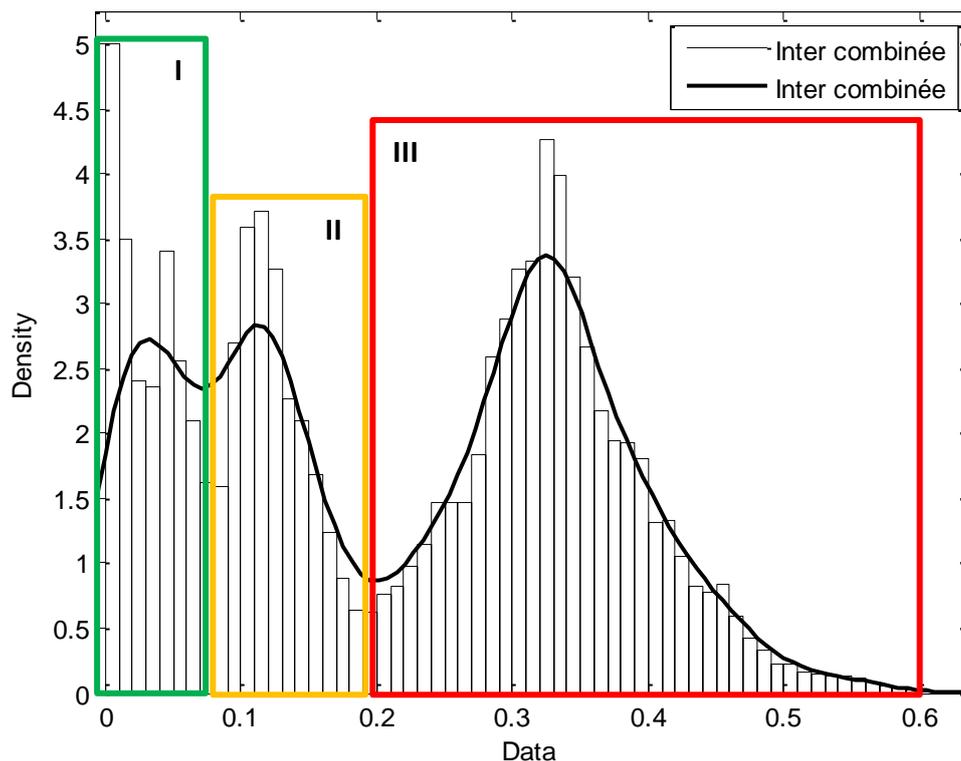


Figure 8.25 : Densité de probabilité combinée de l'ensemble des échantillons pour toutes les couleurs. On observe trois groupes de valeurs de corrélation : I) les échantillons provenant de la même classe chimique, II) les échantillons provenant de classes chimiques proches, et III) les échantillons provenant de classes chimiques éloignées.

La Figure 8.26 présente une matrice croisée des valeurs de corrélation calculées pour tous les échantillons rouges. Cette dernière vient également confirmer cette hypothèse, à

savoir que parmi les valeurs de corrélation observées au sein de la population « inter », il y a certains échantillons très proches (bleu foncé, <0.02), alors que d'autres sont relativement éloignés et comportent des valeurs de corrélation supérieures (jaune-rouge, $\approx 0.1-0.6$). Compte tenu du fait que la diagonale de la Figure 8.26 représente la population « intra », on se rend bien compte qu'il existe d'autres échantillons comportant des mesures similaires au sein de la population inter qui vont entraîner un chevauchement des deux courbes.

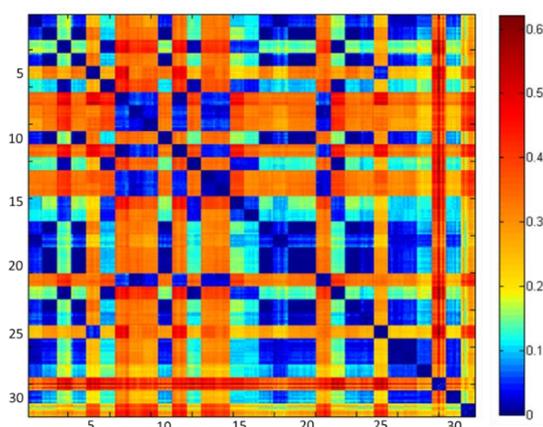


Figure 8.26 : Matrice croisée des valeurs de corrélation calculées entre tous les réplicas des échantillons de la population rouge (n=31).

La généralisation de la distribution à d'autres types de populations est d'autant plus difficile que le nombre de sous-distributions présentes dépend des catégories chimiques observées dans le jeu de données. Par exemple, pour un set construit uniquement avec des peintures de type ALK OPH (et aucun autre type de résine) on ne s'attendra pas à observer des valeurs de corrélation de type II ou III, mais uniquement des valeurs proches (type I). La section suivante traite de cette problématique.

8.4.2.2 Populations des classes chimiques

Comme développé dans la formule 38, le LR proposé fait intervenir dans son calcul une estimation de la fréquence de l'indice de similarité k dans des populations intra et inter sachant la classe chimique à laquelle appartiennent les échantillons. Il est donc nécessaire pour cela de créer des distributions individuelles pour chacune des classes chimiques observées et d'étudier leur comportement.

Pour chaque couleur, les catégories chimiques principales sont les ALK OPH, les ALK ISO et finalement les ALK OPH + NCL. Certains échantillons forment des classes chimiques à part

constituées uniquement d'une ou deux bonbonnes de peinture. Les distributions pour ces dernières n'ont pas été calculées.

Les populations inter pour chacune des catégories chimiques comportent comme prévu des valeurs de corrélation de type I, à savoir des corrélations obtenues pour des échantillons proches, voir dans certaines situations des échantillons également indifférenciables. Il y a donc un risque de confusion avec les populations intra, dont le recouvrement dépend du nombre de paires indifférenciées.

Dans certaines situations, comme par exemple les échantillons bleus avec une résine alkyde orthophthalique (Figure 8.27), les spectres sont plus difficiles à discriminer et présentent un nombre plus important de paires non-différenciées. La principale raison vient du manque de pics caractéristiques. Ce sont des spectres simples pour lesquels il n'y a que très peu de possibilités de discrimination. De plus, cette population n'est représentée que par 5 peintures, dont 4 étaient visuellement indifférenciables. L'augmentation du jeu de données permettrait sans doute d'améliorer également la qualité des distributions. Les autres catégories chimiques étaient pour leur part plus facilement différenciées et présentent des valeurs de corrélation plus largement distribuées (jusqu'à 0.16 environ).

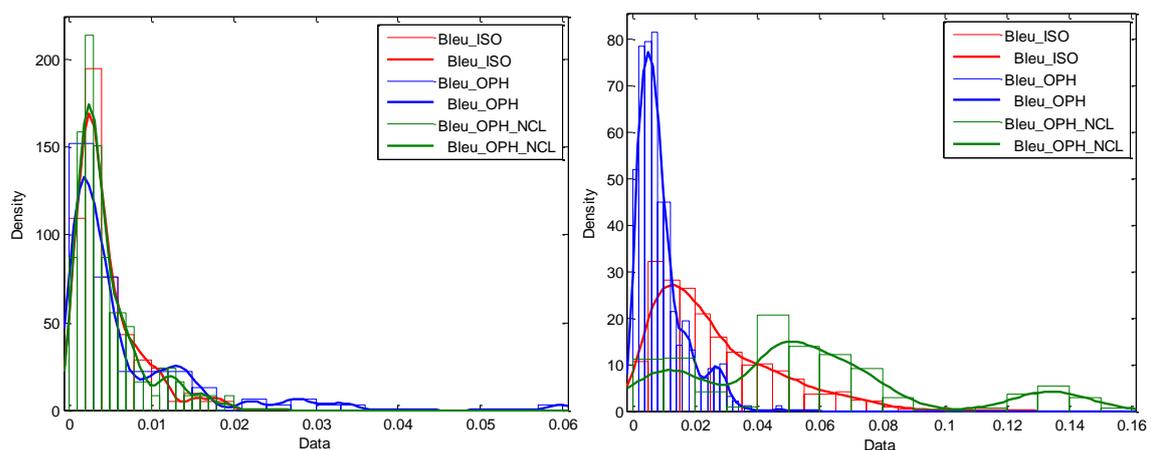


Figure 8.27 : Distributions des densités de probabilité intra (gauche) et inter (droite) des classes chimiques alkydes isophthaliques (ISO), alkydes orthophthaliques (OPH) et alkydes orthophthaliques + nitrocellulose (OPH + NCL) pour les échantillons bleus.

La présence de signaux des pigments parmi les peintures rouges OPH rend leur différenciation beaucoup plus aisée que ce ne l'était pour les peintures bleues (Figure 8.28). La proportion de valeurs de corrélation inférieures à 0.02 diminue au profit de

valeurs beaucoup plus hautes ne se superposant plus avec la population intra. Finalement, concernant les peintures vertes, la proportion de valeurs de corrélation basses parmi les OPH est également supérieure aux autres catégories chimiques (Figure 8.29).

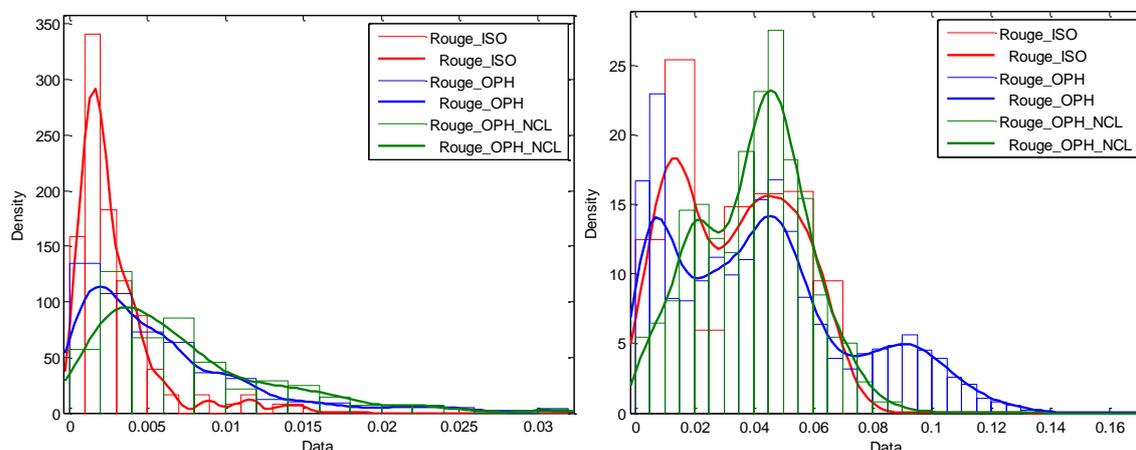


Figure 8.28 : Distributions des densités de probabilité intra (gauche) et inter (droite) des classes chimiques alkydes isophthaliques (ISO), alkydes orthophthaliques (OPH) et alkydes orthophthaliques + nitrocellulose (OPH + NCL) pour les échantillons rouges.

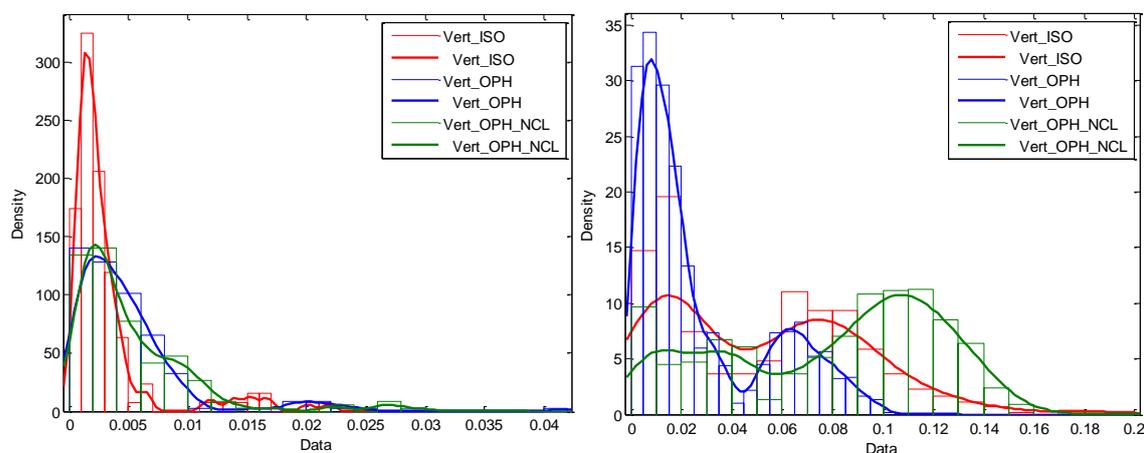


Figure 8.29 : Distributions des densités de probabilité intra (gauche) et inter (droite) des classes chimiques alkydes isophthaliques (ISO), alkydes orthophthaliques (OPH) et alkydes orthophthaliques + nitrocellulose (OPH + NCL) pour les échantillons verts.

La section 8.4.3 étudie le recouvrement entre ces populations à l'aide des courbes ROC, et présentera ces résultats de manière plus détaillée, ainsi que le calcul des taux respectifs de faux positifs et faux négatifs.

8.4.2.3 Populations des lots de production

Au niveau des lots de production, la distribution des valeurs est plus délicate à étudier. La première difficulté concerne la terminologie à adopter, car il ne s'agit plus à proprement

parler de population *inter* (autres échantillons), puisque les bonbonnes sont censées être identiques. On définit donc ici la population *intra* comme des mesures de similarité effectuées sur des échantillons provenant de la même bonbonne, et *inter* par des mesures de similarité sur des échantillons provenant de bonbonnes de lots différents.

Il a été démontré au chapitre 6 que les différences apparaissent de manière ponctuelle sur certains lots, et que pour le reste les compositions chimiques sont essentiellement invariables. Pour des échantillons ne présentant pas de différence, les courbes *intra* et *inter* devraient être identiques. Ces différences ponctuelles auront donc tendance à être minimisées parmi la distribution globale des valeurs et ne vont pas apparaître clairement. On s'attend donc à observer des valeurs de corrélation principalement de type I. Les images de la Figure 8.30 montrent les distributions pour trois sets de couleur et trois laboratoires différents. Bien que de légères différences apparaissent pour les échantillons blancs (image c), pour les autres sets de données il n'est généralement pas possible de distinguer les deux types de population, qui se superposent majoritairement.

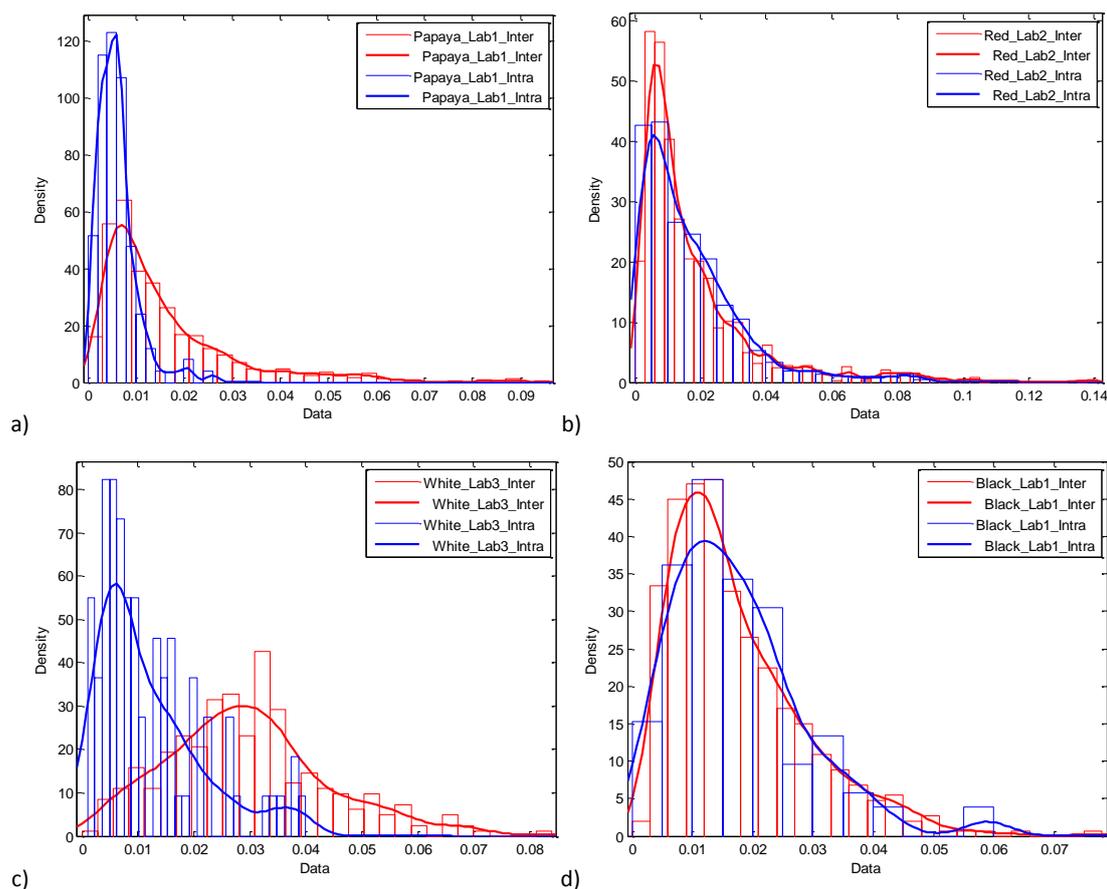


Figure 8.30 : Illustration des densités de probabilité intra et inter pour les populations de lots de production. a) échantillons papaye (orange) pour le laboratoire numéro 1, b) échantillons rouges pour le laboratoire numéro 2, c) échantillons blancs pour le laboratoire numéro 3 et d) échantillons noirs pour le laboratoire numéro 1.

Ces distributions sont en accord avec ce qui a été présenté au chapitre 6, à savoir que la meilleure discrimination était obtenue pour les échantillons blancs (0.83), suivi des papayes (0.25-0-46), et qu’aucune différenciation n’était possible pour les échantillons rouges et noirs (0). Ces différences de discrimination se traduisent par une superposition plus ou moins marquée des deux courbes. De manière générale, des courbes parfaitement superposées sont synonymes de non-différenciation parmi les échantillons, alors que deux courbes présentant un (léger) décalage sont indicatives qu’un ou plusieurs des échantillons présentent des spectres légèrement différents du reste de la population. Ces résultats confirment également qu’à l’aide du FTIR uniquement il n’est en général pas possible de distinguer des lots de production différents et que dans ces situations seule une séquence de plusieurs techniques permet de potentiellement percevoir des différences [108].

8.4.2.4 Populations des traces provenant de graffitis

Les distributions des études de population ci-dessus sont issues de mesures idéales, n'étant pas forcément représentatives de la réalité lorsque les peintures ont vieilli et subi des dégradations environnementales.

La densité de probabilité intra pour les peintures provenant de l'étude des traces (chapitre 7) est illustrée en Figure 8.31. On remarque que les valeurs de corrélation obtenues sont beaucoup plus dispersées. La densité de probabilité s'est élargie, possède dorénavant un sommet à 0.01, et certaines valeurs extrêmes sont observées au-delà de 0.1. Ces mesures extrêmes concernent principalement des échantillons ayant subi des contaminations et dont certains pics saturent. Cette distribution vient confirmer le fait que la variabilité associée à des mesures « réelles » est sensiblement plus haute que pour des lamelles de référence produites en laboratoire. Cet état de fait a des conséquences, notamment lorsqu'il est question de comparer deux échantillons proches.

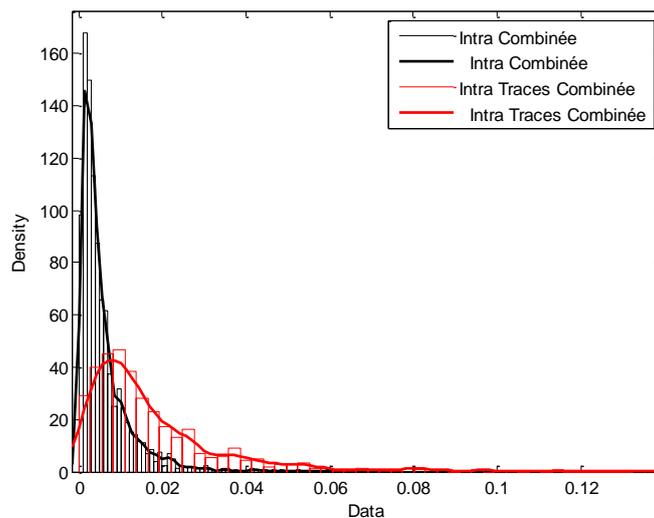


Figure 8.31 : Densité de probabilité des valeurs de corrélation associées aux valeurs intra des populations des échantillons de référence (noir) et des échantillons sous forme de traces (rouge).

La population inter des échantillons sous forme de traces, toutes couleurs confondues, possède une distribution différente (Figure 8.32). Les valeurs de corrélation étant plus dispersées, la distinction entre les différentes sous-populations est moins claire. Pour rappel, cette population est composée principalement de peintures de type ALK OPH, ainsi que quelques-unes additionnées de NCL. La majorité des échantillons comporteront donc des valeurs de corrélation de type I et II. Il y a également deux grands groupes visibles. Un premier possédant des valeurs de corrélation entre 0 et 0.3, constitué

principalement des échantillons proches et de compositions similaires, puis un deuxième entre 0.3 et 0.8 qui représente les valeurs de corrélation pour des échantillons plus éloignés.

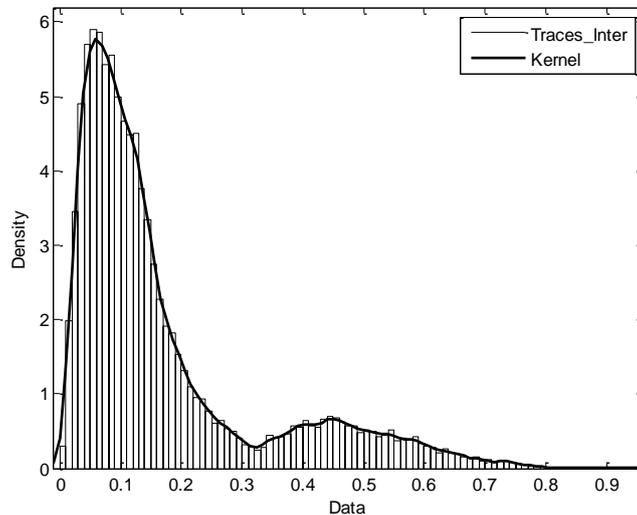


Figure 8.32 : Densité de probabilité des valeurs de corrélation associées aux valeurs inter de la population des échantillons sous forme de traces.

Considérons maintenant les échantillons OPH, qui représentent la seule classe chimique comportant suffisamment d'échantillons pour calculer des distributions. Les courbes interne ne sont plus formées de deux sous-distributions, mais d'une seule plus largement distribuée (Figure 8.33). Les échantillons bleus sont moins facilement discriminés et possèdent donc des valeurs de corrélation plus basses, alors que pour les rouges et verts, la quasi-totalité des échantillons sont différenciés.

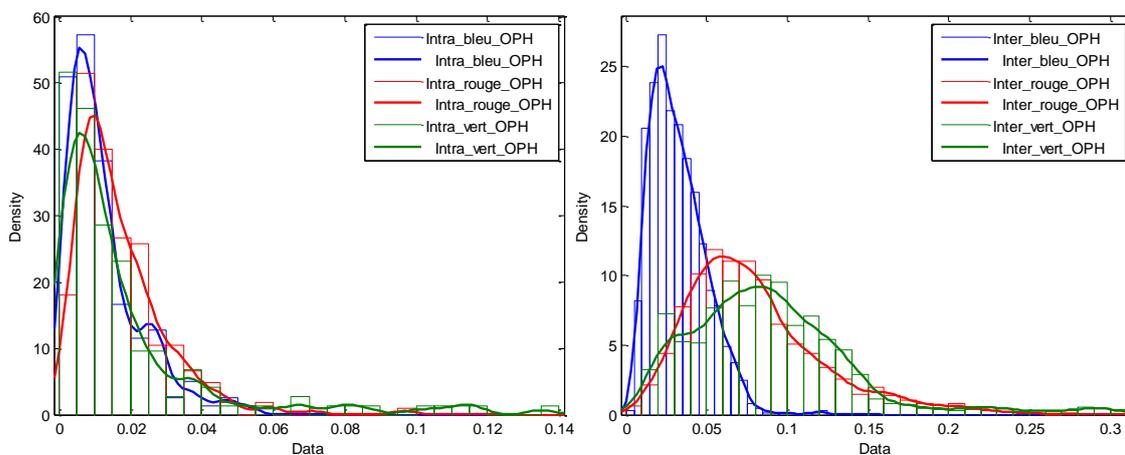


Figure 8.33 : Densité de probabilités intra (gauche) et inter (droite) pour les échantillons de la classe chimique OPH de couleurs bleues, vertes et rouges, provenant des traces prélevées de graffitis.

8.4.2.5 Populations des échantillons dégradés

Finally, the last category of samples that potentially have differences in correlation are those that have undergone degradation outdoors. The samples in the form of traces (8.4.2.4) undoubtedly also underwent degradation, but not in a controlled manner like those in chapter 7. The measurements under different environmental conditions (fresh, outdoors and in the dark) were all performed on three different paints.

Figure 8.34 illustrates the distribution obtained from the correlation values between fresh samples and those that have undergone 200 days of degradation outdoors. The correlations were calculated within a single paint and then added together. The distribution shows higher values, centered around 0.035, instead of 0.01 for non-degraded samples. These values are also higher than those obtained for traces from graffiti. It is therefore very likely that the chemical modifications of the sample, visible primarily in the 2800-3200 cm^{-1} region (photo-oxidation index), are sufficiently significant to influence the correlation value between the spectra.

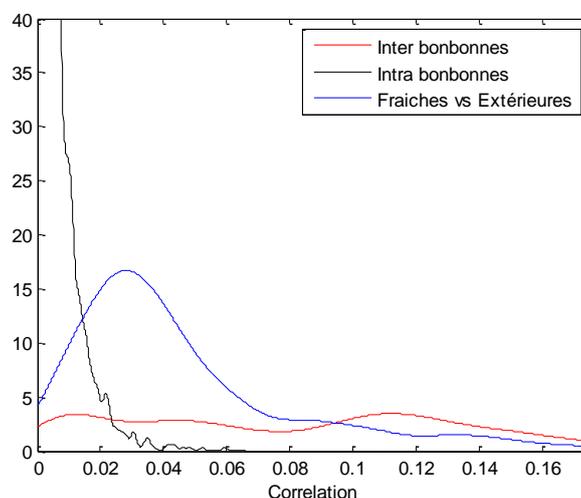


Figure 8.34 : Densité de probabilité pour des valeurs de corrélation calculées entre des échantillons frais et des échantillons dégradés 200 jours en extérieur (bleu). Pour comparaison les distributions intra (noir) et inter (rouge) de la population générale sont illustrées.

However, in Figure 8.34, only the extreme values between fresh paints and paints degraded during 200 days outdoors are illustrated. All intermediate situations (e.g. 1 week or 1 month) should provide correlation values closer to the intra population. The complementary study

réalisée par C. Jost [134] a montré que la dégradation est logarithmique durant les premières semaines.

Le risque de faussement exclure une source commune pour une peinture dégradée sur la base de sa mesure de corrélation est bien présent. Dans la pratique, le prélèvement des échantillons de graffitis est en général effectué assez rapidement, mais il n'est pas exclu qu'un cas soit investigué à posteriori et que le prélèvement de « vieux » graffitis soit nécessaire. Dans ces situations une observation visuelle des spectres est indispensable et il faut éviter autant que possible d'avoir une confiance aveugle envers les résultats statistiques.

Influence de la taille du jeu de données

Les populations testées sont toutes composées d'un nombre variable d'échantillons. La question se pose donc de savoir à partir de combien d'échantillons il devient possible de convenablement estimer la distribution des données, et si de grosses différences apparaissent lorsque de trop petites populations sont utilisées.

A titre d'exemple, la population des OPH rouges provenant des bonbonnes est utilisée. Cette dernière est la plus grande des catégories formées (14 échantillons), et présente également une distribution suffisamment dispersée à l'inter afin de pouvoir étudier les différences potentielles.

La Figure 8.35 présente les densités de probabilité construites avec des tirages aléatoires de respectivement 6, 8, 10, 12 et 14 échantillons.

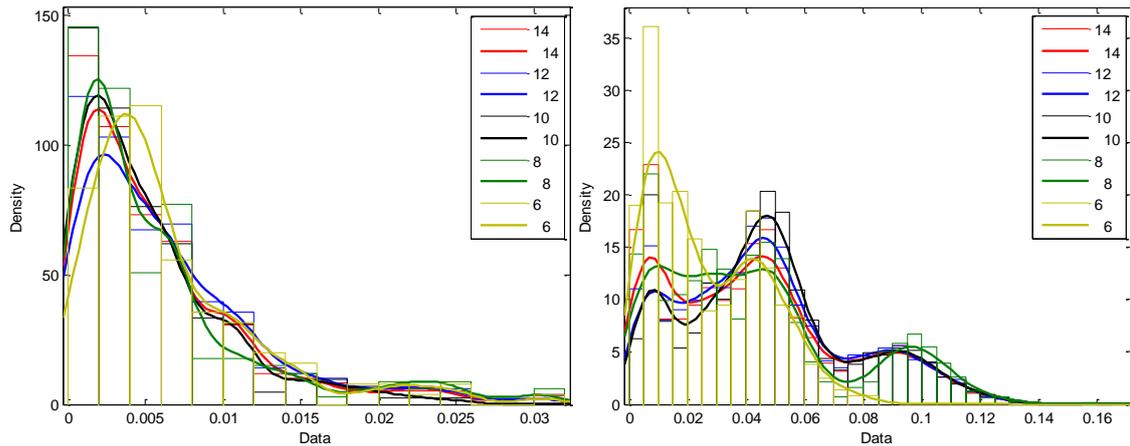


Figure 8.35 : Densités de probabilité des populations intra (gauche) et inter (droite) pour des tirages aléatoires de 6, 8, 10, 12 et 14 échantillons parmi la population des bonbonnes OPH rouges.

Il apparaît ainsi que l'intravariabilité reste plus ou moins stable, et montre seulement un léger décalage lorsque le nombre d'échantillons est le plus petit (6). Etant dépendante des mesures répliquées sur un même échantillon, elle est invariante face au nombre d'échantillons composant la population ou la base de données. Le léger décalage peut s'expliquer par la méthode de calcul de l'histogramme ainsi que du noyau kernel, qui est fonction du nombre d'observations dans la population.

Pour l'inter-variabilité il apparaît que pour chaque tirage aléatoire d'échantillons, et indépendamment du nombre, 3 types de modes (sous-distributions) sont visibles sur l'image. La principale distinction se fait au niveau de l'intensité (fréquence) de chacun d'eux. En fonction du tirage aléatoire, il se peut que davantage d'échantillons proches soient inclus (type I ou II). Ou au contraire que les valeurs de corrélation observées soient plutôt constituées d'échantillons éloignés (type III).

De manière générale on observe donc ces sous-distributions dans toutes les situations et seules leurs fréquences ainsi que leur continuité (aspect plus ou moins lissé) varieront selon le nombre d'échantillons considérés. Ces fluctuations vont sans doute varier indéfiniment selon les échantillons ajoutés à la base de données et on ne peut pas extrapoler sur l'allure que prendrait une distribution de 1000 échantillons par exemple. Ce fait souligne l'importance de se limiter aux données à disposition ainsi qu'à une population pertinente.

8.4.3 Recouvrement des courbes de distribution

Afin d'estimer le niveau de recouvrement entre les deux populations intra et inter, l'utilisation des courbes ROC (Receiver Operating Characteristic) est nécessaire. La Figure 8.36 présente les courbes ROC calculées pour les trois populations de couleurs, ainsi que la population de toutes les peintures combinées. Idéalement, une méthode permettant de séparer parfaitement les deux populations intra et inter devrait avoir un taux de faux positifs de 0, et un taux de vrais positifs de 1. L'aire sous la courbe (AUC) devrait également valoir 1, avec un angle droit dans l'extrémité gauche du graphe. Les populations étudiées ne possèdent pas une AUC de 1, notamment à cause du recouvrement partiel entre les deux populations. Il en résulte un taux de faux positifs qui est non négligeable. Elles sont cependant toutes significatives et leurs performances bien meilleures qu'une classification aléatoire (qui aurait alors une AUC de 0.5). Les AUC respectives aux populations étudiées, les bonbonnes de référence ainsi que les traces (graffitis), se trouvent dans le Tableau 8.4.

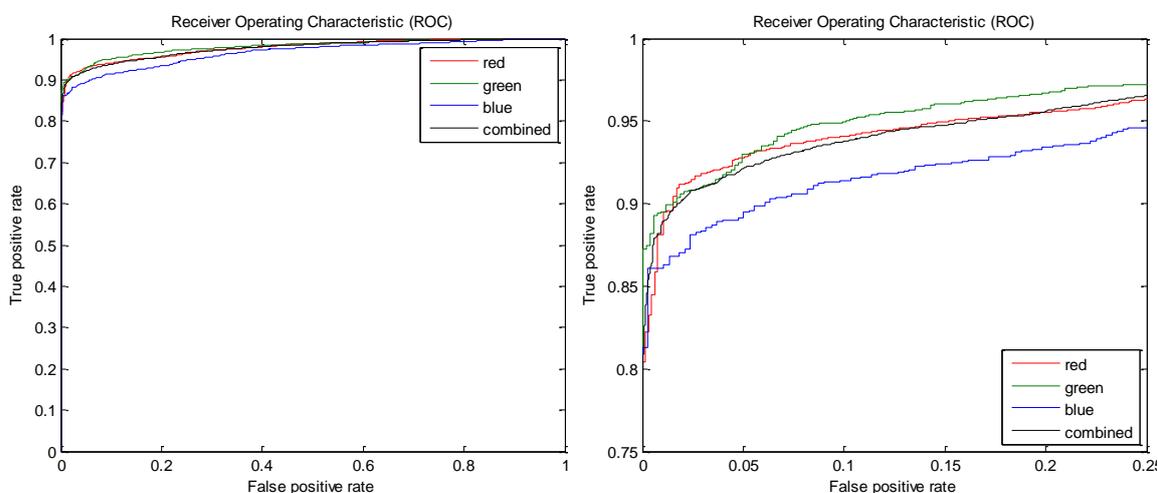


Figure 8.36 : Courbes ROC pour les populations rouges, vertes et bleues, ainsi que les trois couleurs combinées (gauche), ainsi que la partie supérieure gauche du graphique agrandie (droite).

COURBES ROC, AIRES SOUS LA COURBE (AUC)								
	<i>Bonbonnes de références</i>				<i>Traces (graffitis)</i>			
	<i>Rouge</i>	<i>Vert</i>	<i>Bleu</i>	<i>Population générale</i>	<i>Rouge</i>	<i>Vert</i>	<i>Bleu</i>	<i>Population générale</i>
Combiné	0.9771	0.9798	0.9653	0.9762	0.9720	0.9574	0.9121	0.9631
OPH	0.9070	0.8561	0.6647	/	0.9636	0.9377	0.8556	/
ISO	0.9902	0.9551	0.9393	/	/	/	/	/
OPH NCL	0.9534	0.9698	0.9480	/	/	/	/	/

Tableau 8.4 : Aires sous la courbe (AUC) respectives aux différentes populations testées.

Les mêmes courbes ont été construites pour les différentes classes chimiques de chaque couleur (Figure 8.37). Les performances sont bien évidemment moins bonnes, car toutes les comparaisons concernent des échantillons ayant des compositions chimiques proches et donc un recouvrement plus important. Les aires sous la courbe sont de l'ordre de 0.93-0.96, à l'exception de la classe chimique des alkydes orthophthaliques (OPH) qui sont de respectivement 0.66 (bleu), 0.85 (vert) et 0.90 (rouge). Les spectres OPH sont cependant les plus « simples » et manquent de pics discriminants entre les différentes peintures, ce qui explique leurs performances moindres.

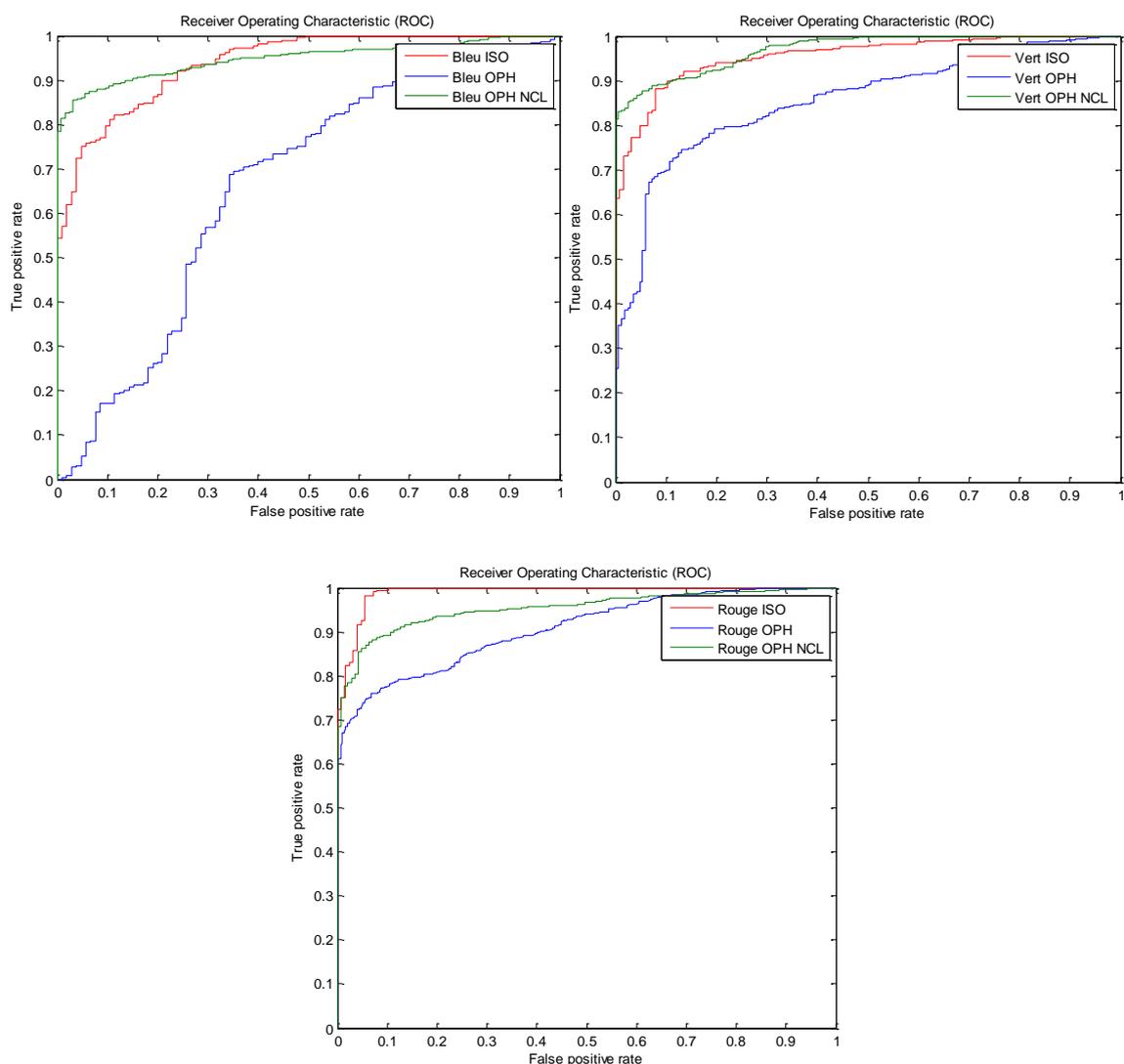


Figure 8.37 : Courbes ROC des principales classes chimiques pour les populations bleues (haut gauche), vertes (haut droite), et rouges (bas).

Pour ce qui est des échantillons sous forme de traces, le chevauchement des deux distributions est supérieur à cause de l'élargissement de la distribution intra, et l'on s'attend donc à obtenir une AUC inférieure. C'est effectivement le cas, avec une aire sous la courbe de 0.9631 pour toutes les couleurs combinées. La pente est plus douce et débute bien avant la population des références, principalement à cause des valeurs extrêmes observées dans la population intra.

Parmi les 35 échantillons à disposition pour l'étude de population des traces, 27 étaient de type OPH. Seule cette catégorie chimique a donc pu être modélisée, les autres classes comportant trop peu d'échantillons pour en extraire des distributions. Les couleurs respectives montrent les mêmes tendances que pour les bonbonnes, à savoir que la

couleur bleue permet de moins facilement différencier des échantillons provenant des deux populations (AUC de 0.86, contre 0.94 et 0.96 pour respectivement les verts et les rouges) (Figure 8.38, Tableau 8.4).

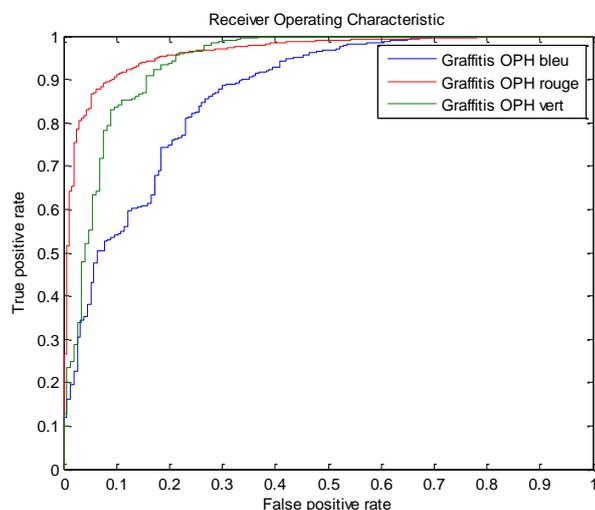


Figure 8.38 : Courbes ROC des classes chimiques OPH des échantillons sous forme de traces (graffitis), pour chacune des couleurs.

Bien que l'approche continue soit préférable afin d'évaluer le lien analytique, il est également possible d'utiliser une approche basée sur des valeurs paliers. Cette dernière est développée ci-dessous à des fins de comparaison.

Chaque point de la courbe ROC représente une valeur palier, pour laquelle un taux de faux positifs et de faux négatifs sont associés. La définition du seuil optimal, permettant au mieux de différencier entre les échantillons provenant de la population intra et ceux provenant de la population inter, peut se faire de plusieurs manières. Il est possible de choisir ce seuil afin de toujours considérer un certain pourcentage de faux négatifs (par exemple 1% ou 5%). Il est également possible de le choisir graphiquement, comme étant le point à partir duquel la courbe commence à s'aplatir, qui est censé représenter l'endroit où le chevauchement entre les deux courbes est minimal. C'est graphiquement le point le plus proche de l'angle.

Le Tableau 8.5 présente les valeurs calculées pour le point où le chevauchement entre les courbes est minimal. Le Tableau 8.6 présente quant à lui les valeurs calculées pour un taux de faux négatifs de 5%.

Population			Seuil (Pearson)	FP (%)	VP (%) Sensibilité	FN (%)	VN (%) Spécificité	
Bonbonnes	Rouge	Combiné	0.0246	2.46	91.33	8.67	97.54	
		OPH	0.0129	10.2	77.64	22.36	89.8	
		ISO	0.0067	5.55	98.1	1.9	94.45	
		OPH NCL	0.0173	6.38	87.74	12.26	93.62	
	Vert	Combiné	0.0193	3.81	91.52	8.46	96.19	
		OPH	0.0081	13.1	74.05	25.95	86.9	
		ISO	0.0085	7.94	86.8	13.2	92.06	
		OPH NCL	0.0147	4.16	86.73	13.27	95.84	
	Bleu	Combiné	0.0192	4.5	89.0	11.0	96.5	
		OPH	0.0048	34.29	68.78	31.22	65.71	
		ISO	0.0092	10.48	81.22	18.78	89.52	
		OPH NCL	0.0145	3.17	85.44	14.56	96.83	
	Population générale			0.0219	2.96	91.01	8.99	97.04
Traces (graffitis)	Rouge	Combiné	0.0473	6.98	89.45	10.55	93.02	
		OPH	0.0359	7.62	88.75	11.25	92.38	
	Vert	Combiné	0.0432	7.74	87.32	12.68	92.26	
		OPH	0.0413	10.20	83.67	16.33	89.80	
	Bleu	Combiné	0.0255	12.92	77.51	22.49	87.08	
		OPH	0.0197	18.47	74.33	25.67	81.53	
	Population générale			0.0394	10.1	89.65	10.35	89.9

Tableau 8.5 : Performances et taux de classification pour les courbes ROC respectives aux populations étudiées. Les valeurs sont calculées pour le point optimal, se trouvant au plus proche de l'angle [0;1].

Population			Seuil (Pearson)	FP (%)	VP (%) Sensibilité	FN (%)	VN (%) Spécificité	
Bonbonnes	Rouge	Combiné	0.0116	15.51	95.0	5.0	84.49	
		OPH	0.0037	54.42	95.0	5.0	45.58	
		ISO	0.0080	5.56	95.0	5.0	94.44	
		OPH NCL	0.0079	33.33	95.0	5.0	66.67	
	Vert	Combiné	0.0105	10.10	95.0	5.0	89.90	
		OPH	0.0021	71.43	95.0	5.0	28.57	
		ISO	0.0032	28.57	95.0	5.0	71.43	
		OPH NCL	0.0070	26.19	95.0	5.0	73.81	
	Bleu	Combiné	0.0070	26.72	95.0	5.0	73.28	
		OPH	0.0013	81.9	95.0	5.0	18.10	
		ISO	0.0050	32.38	95.0	5.0	67.62	
		OPH NCL	0.0040	41.27	95.0	5.0	58.73	
	Population générale			0.0100	16.22	95.0	5.0	83.78
Traces (graffitis)	Rouge	Combiné	0.0347	14.92	95.0	5.0	85.08	
		OPH	0.0260	17.62	95.0	5.0	82.38	
	Vert	Combiné	0.0259	17.26	95.0	5.0	82.74	
		OPH	0.0235	21.09	95.0	5.0	78.91	
	Bleu	Combiné	0.0131	40.19	95.0	5.0	59.81	
		OPH	0.0106	43.31	95.0	5.0	56.69	
	Population générale			0.0280	17.50	95.0	5.0	82.50

Tableau 8.6 : Performances et taux de classification pour les courbes ROC respectives aux populations étudiées. Les valeurs sont calculées pour un seuil fixé à 5% de faux négatifs (respectivement 95% de vrais positifs).

On remarque ainsi qu'il y a une relativement grande différence de performances entre le point optimal graphique, et celui statistique. Les valeurs de seuil légèrement plus élevées du Tableau 8.5 permettent de sensiblement diminuer le risque de faux positifs, tout en conservant un taux de faux négatifs relativement bas (entre 8 et 15%, mis à part le cas extrême des OPH). Il est bien sûr possible de s'écarter de ces valeurs de seuil et de privilégier au contraire des taux de faux négatifs encore plus bas, ou bien de maximiser la sensibilité de la méthode. En laissant de côté la population des alkydes orthophthaliqes, il apparaît que pour les valeurs de seuil du Tableau 8.5, plus de 85% des échantillons présentant des spectres similaires seront considérés comme étant liés. Parmi ces derniers, entre 2.5 et 10% seront des liens incorrects. Si au contraire on décide de maintenir un seuil garantissant un taux de vrais positifs supérieurs à 95%, alors entre 5 et 40% de ces liens seront des liens incorrects.

Le cas des échantillons avec une résine alkyde orthophthaliqes est le plus délicat à traiter. Les résultats soutiennent que la décision d'attribuer un échantillon à la population intra ou à la population inter est proche du hasard pour la population OPH bleue (AUC de 0.6647). De plus, afin de garantir un taux de vrais positifs satisfaisant (90%), il faudrait placer le seuil à 0.0019, ce qui n'a pas de sens car cela correspond aux plus faibles valeurs de corrélation observées, même au sein de la population intra. Pour les autres couleurs, les AUC sont respectivement de 0.9070 (OPH rouges) et 0.8561 (OPH verts). Bien qu'étant plus faibles, ces résultats représentent cependant la réalité du marché. La meilleure solution dans ce cas est donc d'utiliser un rapport de vraisemblance afin d'exprimer de manière continue le rapport entre la probabilité d'appartenance à la population intra et la probabilité d'appartenance à la population inter. La section 8.4.4 développera davantage ce point.

Pour les autres classes chimiques, les courbes ROC fournissent de meilleurs résultats et les AUC sont globalement supérieures à 0.93. Au seuil optimal (Tableau 8.5), les classes chimiques ISO et OPH NCL fournissent des taux de faux positifs inférieurs à 10%, et de faux négatifs inférieurs à 20%. Les seuils fournis par le Tableau 8.6 sont relativement bas et ne correspondent pas à l'extrémité droite de la population intra, un risque important de faux positifs est donc présent. En prenant l'exemple de la classe OPH NCL des échantillons rouges, la Figure 8.39 présente les deux populations ainsi que les seuils

choisis. Tous les échantillons de la population intra à la droite du seuil 0.0079 seront comptabilisés comme des faux positifs (33% vont faussement être considérés comme faisant partie de la population inter). On passerait donc à côté de liens analytiques potentiels en excluant faussement une source commune pour ces échantillons. Néanmoins, à l'aide de ce seuil on garantit à 95% qu'un résultat positif fasse effectivement partie de la population intra, on limite donc les risques d'incriminer faussement une personne sur la base d'un lien analytique qui n'en était pas un. En revanche le seuil à 0.0173 possède un taux de faux positifs de 6.38% qui est bien meilleur, mais il y a par contre 12.26% de chance que le lien analytique n'en soit pas un. Ces résultats représentent un meilleur compromis, mais selon les circonstances du cas, un taux de 12.26% peut ne pas être acceptable.

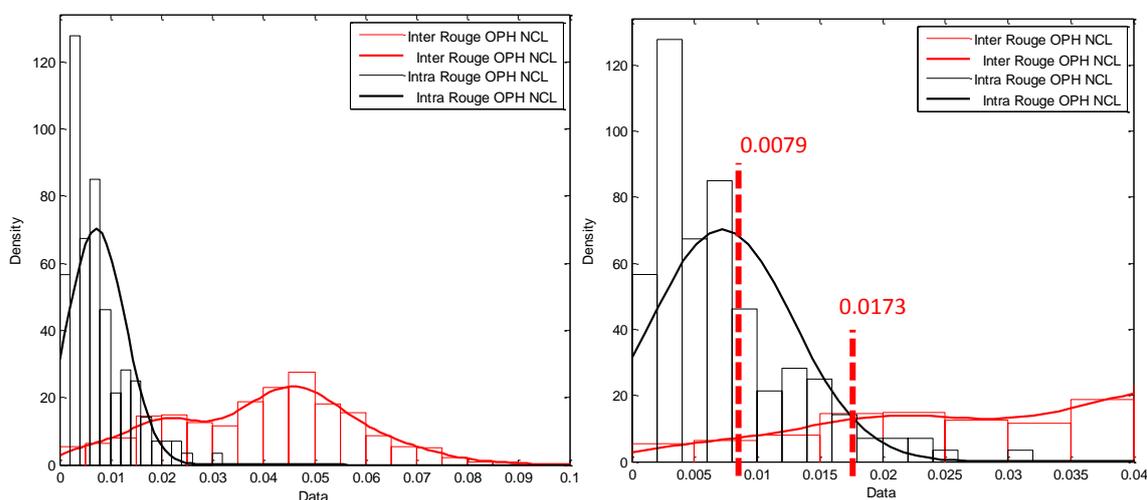


Figure 8.39 : Recouvrement des courbes intra et inter pour les échantillons OPH NCL de la population rouge. Illustration de la position du seuil optimal calculé graphiquement (0.0173) et de celui proposant un taux de faux négatifs de 5% (0.0079).

Pour la population combinée de toutes les couleurs, à partir des valeurs de corrélation supérieures à 0.0596, il n'y a plus aucun chevauchement des courbes, le taux de faux positifs est alors égal à 0 et le taux de faux négatifs de 19% (et croissant). Le taux de vrais négatifs est pour sa part de 100%.

Concernant la population des traces de graffiti, les remarques effectuées au chapitre 7 sont également observées dans ce cas de figure. Il y a effectivement une tendance supérieure à différencier les échantillons par rapport aux populations provenant des bonbonnes, que l'on observe dans la catégorie chimique OPH. En règle générale, les AUC sont supérieures et les taux de faux positifs et faux négatifs inférieurs. Les valeurs de seuil

sont également fortement décalées par rapport à leur équivalent des bonbonnes de référence. Comme discuté au chapitre 7, il est fort probable que cette sur-différenciation provienne des signaux des pigments consécutifs au sprayage des bonbonnes. Il convient également de rappeler qu'afin de modéliser leur variabilité, des mesures extrêmes ont été conservées dans la population des traces, mais qu'elles ne rentrent pas dans les critères satisfaisants du point de vue analytique.

L'intérêt d'une approche continue basée sur le likelihood ratio (LR) est surtout visible lorsque les valeurs de corrélation se trouvent être à un endroit présentant un chevauchement des courbes ainsi que des risques de faux positifs et faux négatifs. De cette manière, il est possible d'exprimer une probabilité de l'appartenance de l'échantillon à l'une ou l'autre des populations de manière continue. La section suivante traite de cet argument plus en détail.

8.4.4 Evaluation du Likelihood Ratio

Les deux distributions intra et inter des populations d'intérêts ont été discutées afin de comprendre l'influence du choix de la mesure de similarité, de l'histogramme et de la densité de probabilité. Une fois les conditions optimales établies, il est alors possible de les combiner afin d'évaluer le lien analytique pour des comparaisons réalisées entre peintures indiciaires et de référence.

Dans la pratique, cette évaluation n'est pas nécessairement systématique, car dans la majorité des situations une prise de décision directe est suffisante, notamment lorsque la corrélation est suffisamment haute pour exclure une source commune. Néanmoins lors de situations plus complexes (valeurs de corrélation proches de la valeur palier par exemple), il est nécessaire d'utiliser une approche continue qui permette d'exprimer l'appartenance de l'échantillon à une population de référence selon deux hypothèses alternatives (voir section 8.3 pour la théorie s'y rapportant).

La formulation de ces hypothèses alternatives est le point déterminant dans l'utilisation du LR. Il s'agit surtout de définir la population pertinente, qui conditionnera les résultats obtenus, ainsi que la signification à donner aux résultats. Selon les circonstances du cas et

les propositions formulées, le dénominateur pourra par exemple prendre la(les) forme(s) suivante(s) (Tableau 8.7).

Numérateur	Dénominateur
Hp : la peinture en spray A a été utilisée pour effectuer le graffiti	Hd1 : une autre peinture a été utilisée pour effectuer le graffiti Hd2 : une autre peinture <u>en spray</u> a été utilisée pour effectuer le graffiti Hd3 : une autre peinture <u>en spray de couleur rouge</u> a été utilisée pour effectuer le graffiti

Tableau 8.7 : Exemples de propositions dans la formulation du LR.

En fonction de la formulation du dénominateur, il sera nécessaire d'utiliser la population adaptée ou, le cas échéant, de collecter les données afin de construire cette population. Lorsque ce n'est pas possible, il reste envisageable d'utiliser une population moins spécifique lorsque correctement justifié. Il serait par exemple possible d'utiliser *Hd2* (la population générale des peintures en spray), si des données spécifiques à *Hd3* (la population des peintures en spray de couleur rouge) sont manquantes.

Dans le cadre de ce travail, des populations de différents types (bonbonnes, graffitis), différentes couleurs (rouge, vert, bleu), et différentes classes chimiques (OPH, ISO, OPH NCL) ont été collectées.

Le fait de considérer la population des *bonbonnes* de peinture, vis-à-vis des *traces* prélevées sur des graffitis peut sembler triviale mais peut avoir une influence extrêmement importante sur la valeur du LR. Prenons l'exemple d'un graffiti rouge effectué à l'aide d'une bonbonne *Montana* (bonbonne de peinture en spray dite artistique). La prévalence des bonbonnes « artistiques » dans l'étude de marché effectuée est relativement faible (5 bonbonnes sur 31 collectées), et il pourrait donc sembler plus « rare » de se trouver face à cette bonbonne. Il a par contre été démontré que les graffeurs utilisaient surtout des bonbonnes artistiques pour effectuer leurs inscriptions, et que ces dernières étaient beaucoup plus fréquentes dans ce milieu. La chance de retrouver l'une des 5 bonbonnes artistiques liée à un cas de vandalisme est donc non négligeable. L'utilisation de la population des traces prélevées sur des graffitis accorderait ainsi beaucoup moins de valeur à cet élément de preuve, situation qui est plus conforme à la réalité. Dans la pratique il est cependant plus difficile de collecter suffisamment de données sur les traces de graffitis et il est parfois nécessaire d'utiliser les autres populations par défaut.

Pour rappel, la formule développée du LR pour une évaluation des résultats est de la forme :

$$LR = \frac{\Pr(E_c, E_k|H1, I)}{\Pr(E_c, E_k|H2, I)} = \frac{\Pr(E_c|H1, I)}{\Pr(E_c|H2, I)} \cdot \frac{\Pr(E_k|E_c, H1, I)}{\Pr(E_k|E_c, H2, I)} = \frac{1}{\gamma_c} \cdot \frac{f_{intra}(k|E_c, H1, I)}{f_{inter}(k|E_c, H2, I)} \quad (45)$$

Cette dernière possède 2 éléments distincts que l'on peut considérer comme deux LR: premièrement un rapport $1/\gamma_c$ qui exprime la rareté de la composition chimique dans la population d'intérêt, soit l'équivalent d'un LR au niveau source classique. Puis une deuxième partie qui exprime le rapport entre la probabilité d'observer une certaine valeur de corrélation (calculée entre la trace et une référence) si les spectres font partie de la population des peintures indifférenciables ou de la population des peintures différenciables. Ce deuxième rapport permet de se prononcer sur la comparaison des spectres uniquement.

La particularité de ce deuxième rapport de la formule (45) est d'être également conditionné au résultat analytique E_c , à savoir l'attribution de l'échantillon à une classe chimique unique. Ainsi, seules les populations des échantillons OPH, ISO ou OPH NCL peuvent être utilisées à ce stade. Si l'échantillon fait partie d'une autre classe chimique n'ayant pas été modélisée ou si ces populations spécifiques ne sont pas disponibles, des approximations et justifications devront être faites afin d'en utiliser d'autres plus générales.

La suite de cette section étudie plus en détail le LR permettant de se prononcer sur le lien analytique entre les spectres (rapport f_{intra}/f_{inter}).

La Figure 8.40 a été construite sur la base des populations des bonbonnes de référence et présente la distribution des valeurs de LR, selon les couleurs et classes chimiques étudiées.

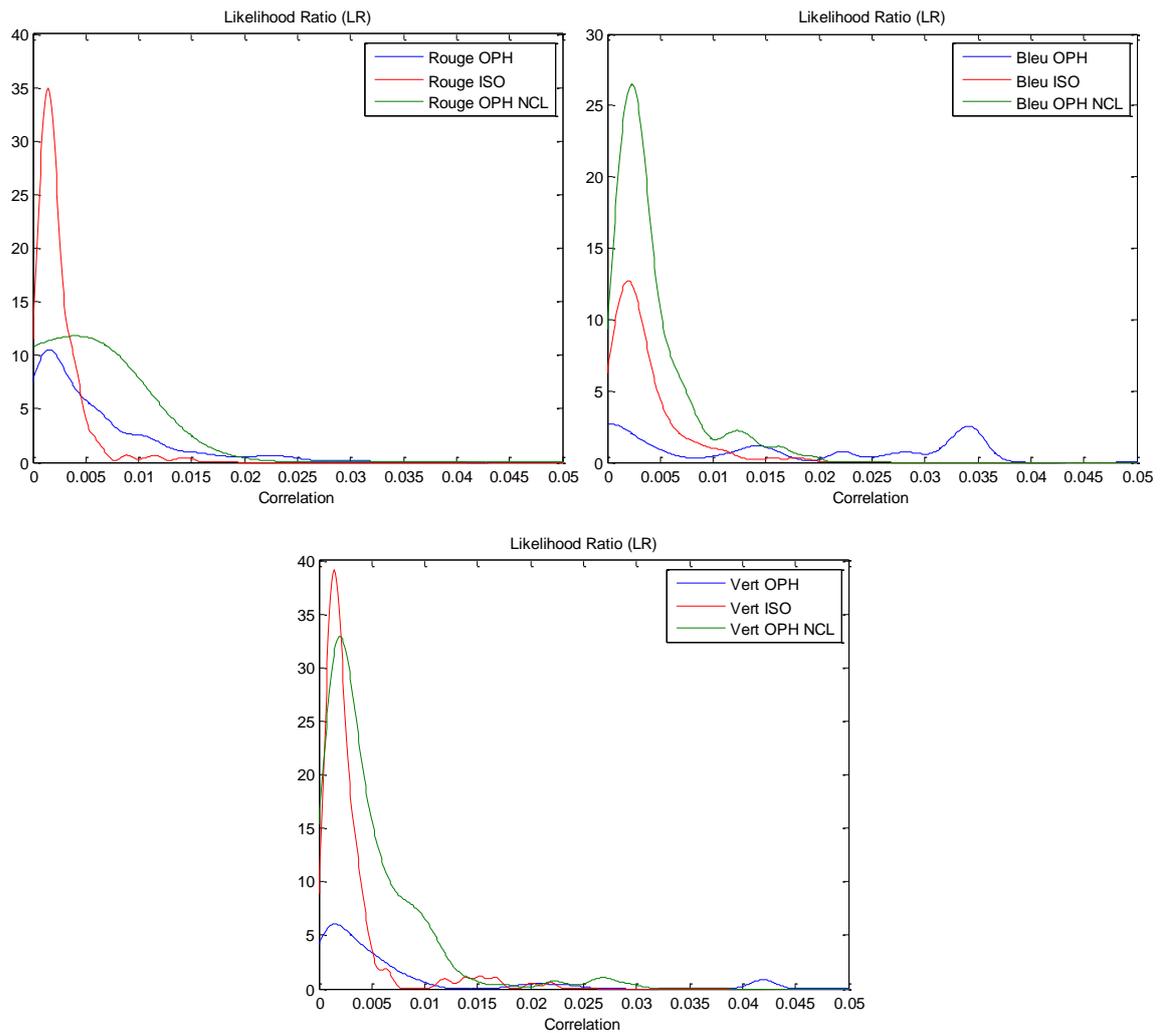


Figure 8.40 : Distributions du LR (intra/inter) selon les valeurs de corrélations.

Pour rappel, un LR supérieur à 1 exprime un soutien en faveur de l’hypothèse première, alors qu’un LR inférieur à 1 soutient l’hypothèse alternative. On remarque que dans les valeurs de corrélation très basses c’est principalement l’hypothèse 1 qui est soutenue. Ce domaine de valeurs de corrélation (0-0.01 environ) est majoritairement observé pour des échantillons provenant de la même source (intravariabilité).

Par la suite, lorsque les valeurs de corrélation augmentent, on remarque que la distribution des valeurs inter (p.ex les modes de type II ou III), n’a pratiquement aucune influence sur les valeurs du LR. Cela s’explique par des valeurs de corrélation élevées, qui ne présentent plus aucun chevauchement avec la population intra. Il en résulte que le numérateur du LR est égal à 0, et que dans tous les cas le résultat du LR sera également de 0. Exprimé autrement, cela signifie qu’au-delà des valeurs de corrélation couvertes par la population intra, le LR sera toujours en faveur de l’hypothèse alternative.

La Figure 8.41 présente un agrandissement de la zone d'intérêt autour de la valeur LR=1. Les courbes de la Figure 8.40 qui présentent une pente régulière passant au-dessous de 1 puis se stabilisant à 0 ne sont pas représentées. Seules sont illustrées celles présentant des particularités nécessitant d'être discutées.

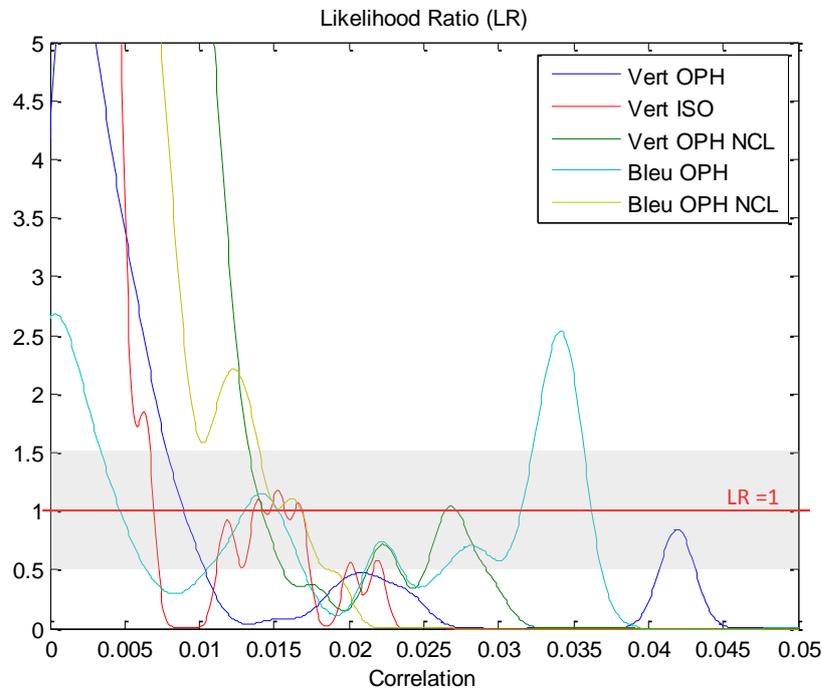


Figure 8.41 : Distributions des LR pour les courbes présentant des distributions particulières.

La problématique principale de ces courbes concerne le fait qu'elles repassent toutes au-dessus de la valeur palier de 1 à un moment. La principale raison vient du fait qu'à l'endroit du chevauchement entre intra et inter, ces dernières ne possèdent pas une pente monotone décroissante (respectivement croissante). Le LR passe donc par des valeurs supérieures et inférieures à 1 dans un espace relativement restreint. Ce sont principalement des « pics » de valeurs dans la population intra qui sont responsables de ces variations. Il est probable qu'en augmentant la taille de l'échantillonnage, ces différences s'estompent et que la courbe devienne plus régulière dans sa distribution.

Néanmoins en pratique cette situation n'est pas tant problématique car l'avantage du LR, comme expliqué auparavant, est justement l'évaluation continue des résultats. Ces valeurs variant autour de 1 seront de toute façon considérées comme soutenant *très faiblement* l'une ou l'autre des hypothèses et ne représentent pas un risque majeur d'erreur dans l'évaluation. Ainsi pour des résultats se trouvant dans cet intervalle, le

résultat analytique IR sera vraisemblablement inconclusif ou d'un très faible apport (que cela soit à charge ou à décharge).

Ce qu'il est intéressant de remarquer également est que le point d'intersection où le LR passe à des valeurs inférieures à 1 se trouve aux environs de 0.01-0.015. Cette valeur est très proche de la valeur palier fournie par l'utilisation de courbes ROC (voir Tableau 8.4). C'est donc bien à cet endroit que la séparation entre courbe intra et courbe inter est maximale.

Pour la population générale des traces, le LR a une forme identique mais avec un point d'intersection LR=1 se trouvant aux environs de 0.04, soit près du double de la situation observée pour des échantillons de référence (Figure 8.42). De nouveau, cette valeur correspond à celle fournie par la courbe ROC au point palier.

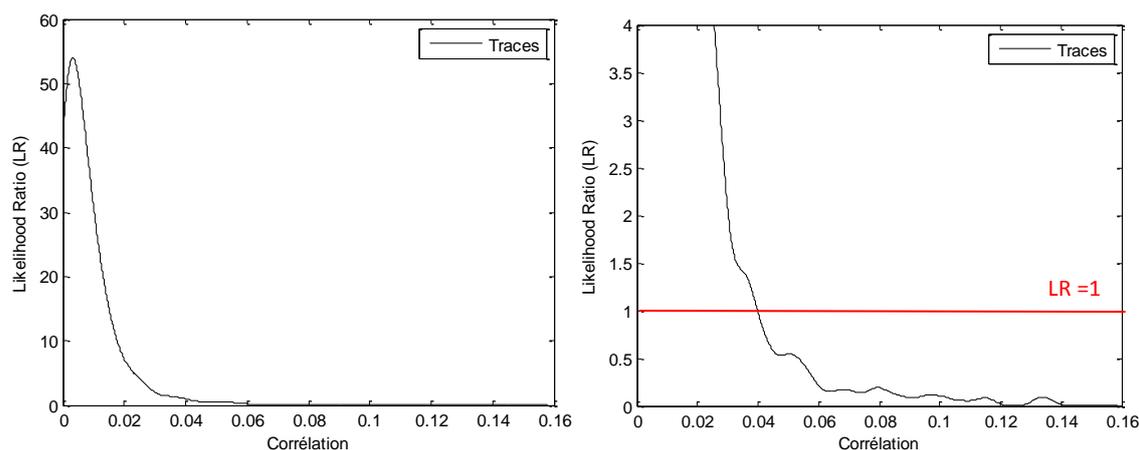


Figure 8.42 : LR calculés pour la population générale des échantillons sous forme de traces.

Les courbes de la classe chimique OPH pour les différentes couleurs sont toutes régulières et ne présentent aucune valeur extrême (Figure 8.43). Le point d'inflexion où le LR devient inférieur à 1 se trouve aux environs de 0.03 pour les populations vertes et rouges, alors qu'il est en dessous de 0.02 pour les bleues.

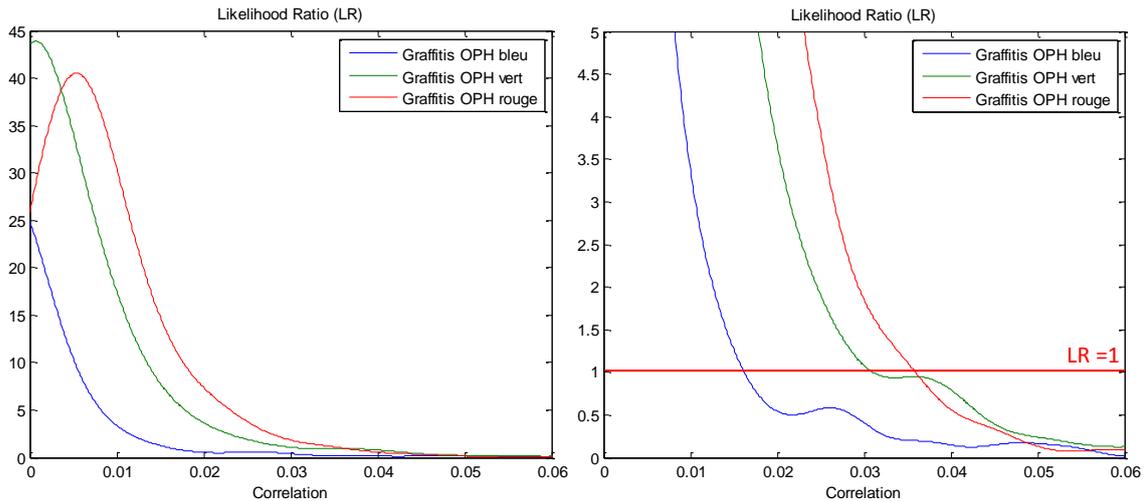


Figure 8.43 : LR calculé pour les classes chimiques OPH des échantillons de graffitis, respectivement pour les couleurs bleues (n=8), vertes (n=7) et rouges (n=10). Les 2 images représentent des agrandissements successifs de la zone d'intérêt à LR=1.

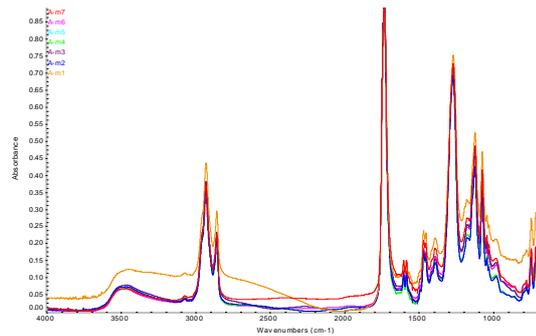
L'observation de ces résultats démontre deux choses :

- *L'allure générale des courbes est définie par la population utilisée (p.ex. pour des traces provenant de graffitis le point LR=1 se trouve à des plus hautes valeurs de corrélation que pour les bonbonnes de référence).*
- *Le détail des courbes est défini par les échantillons utilisés (p.ex. l'aspect plus ou moins lissée dépend du nombre et du type d'échantillons composant la population, qui vont directement influence la distribution des valeurs de corrélation).*

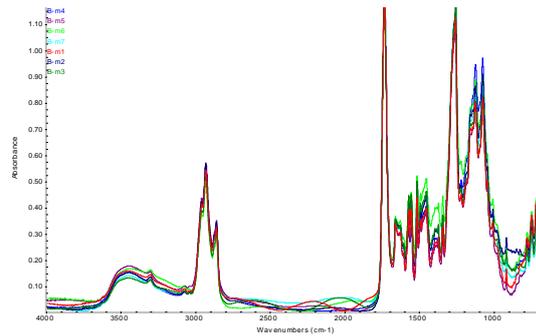
8.4.5 Procédure standard de traitement statistique des spectres

La question se pose maintenant de la façon d'intégrer le LR à la procédure d'analyse des peintures. Afin de s'assurer une évaluation correcte, la procédure suivante est proposée, en prenant l'exemple de deux peintures rouges, l'une provenant d'une bonbonne séquestrée et l'autre d'une trace prélevée, qui sont analysées et comparées :

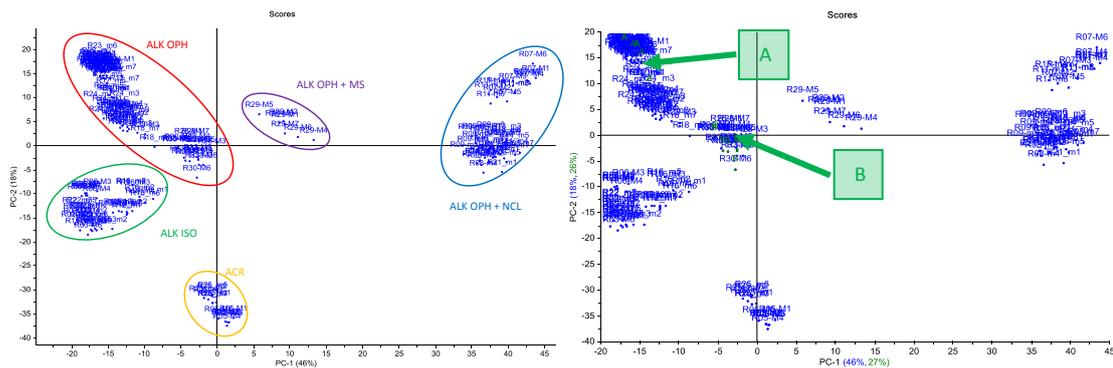
1. Peinture A (trace): 7 répliques mesurés dans des conditions optimales.



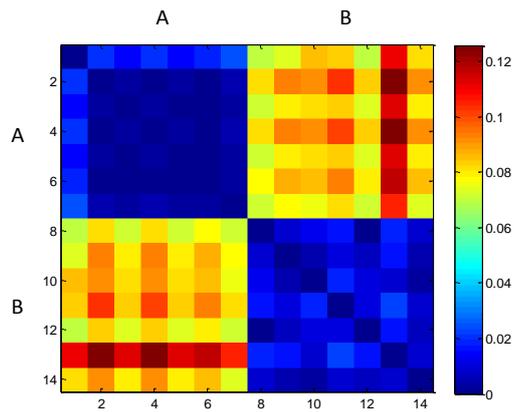
2. Peinture B (bonbonne de référence): 7 répliques mesurés dans des conditions optimales.



3. Correction et prétraitement des spectres : SNV + detrending, sélection des intervalles 600-1850, 2700-3800 cm^{-1} .
4. Projection des répliques dans une PCA formée de la population générale des peintures rouges: attribution d'une classe chimique, confirmée de manière visuelle par la suite. Les échantillons A et B sont tous deux basés sur une résine alkyde orthophthalique (OPH).



5. Calcul des valeurs de corrélation (Pearson) entre tous les répliques.

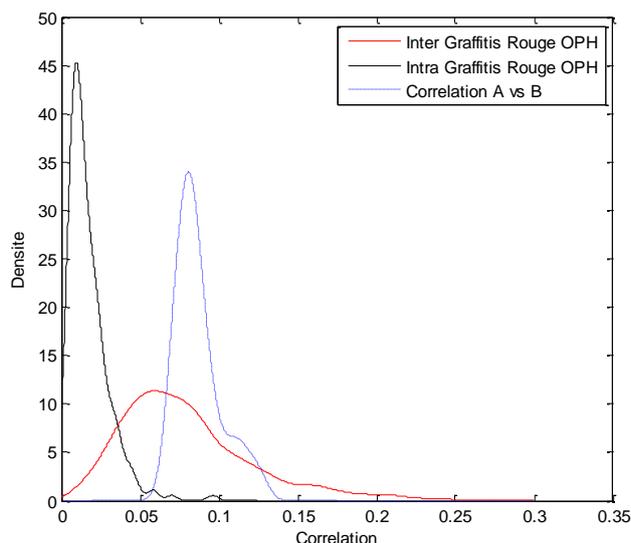


6. Etudier en détail les corrélations obtenues :

6.1. Les carrés bleus représentent l'intravariabilité de la peinture A et de la peinture B.

Afin de garantir que l'on se trouve dans de bonnes conditions, il faut s'assurer que les mesures soient homogènes. Elles devraient présenter des valeurs de corrélation très proches, ainsi que des valeurs centrées sur environ 0.005, si possible ne dépassant pas 0.02. Dans le cas de traces mesurées dans des conditions analytiques difficiles, le domaine de variation peut s'approcher de 0.04. Dans l'exemple illustré, la peinture A (en haut à gauche) comporte une mesure un peu plus éloignée des autres mais est sinon très homogène avec des valeurs toutes inférieures à 0.005. La peinture B pour sa part présente des valeurs de corrélation plus dispersées allant jusqu'à 0.02 environ. Elles se trouvent néanmoins dans un intervalle raisonnable et ne présentent pas une situation extrême qui empêcherait leur utilisation statistique.

6.2. Les valeurs inter, à savoir calculées entre la peinture A et la peinture B, possèdent des valeurs de corrélation se situant dans un intervalle allant d'environ 0.0690 jusqu'à 0.1258. Toutes sont supérieures aux différentes valeurs paliers calculées pour la population rouge OPH des peintures sous forme de graffitis, et font donc potentiellement partie de la population des échantillons non liés (inter). Au niveau le plus bas (0.0690), 0.9% de faux positifs ont été comptabilisés. La médiane des valeurs se trouve à 0.0832.



Dans la pratique ce résultat serait suffisant pour exclure une source commune entre les deux peintures A et B. Il ne serait donc pas nécessaire d'exprimer les résultats analytiques selon un rapport de vraisemblance. Ce dernier sera tout de même présenté ci-dessous à des fins d'illustrations uniquement.

7. Afin d'exprimer cela sous forme de rapport de vraisemblance, les hypothèses alternatives suivantes sont proposées :

H1 : La bonbonne B a été utilisée pour effectuer le graffiti.

H2 : Une autre bonbonne a été utilisée pour effectuer le graffiti.

8. La formule du LR est donc:

$$LR = \frac{\Pr(E_c, E_k | H1, I)}{\Pr(E_c, E_k | H2, I)} = \frac{\Pr(E_c | H1, I)}{\Pr(E_c | H2, I)} \cdot \frac{\Pr(E_k | E_c, H1, I)}{\Pr(E_k | E_c, H2, I)} = \quad (46)$$

$$\frac{1}{\gamma_{Rouge\ OPH}} \cdot \frac{f_{intra}(k = 0.0832 | E_{Rouge\ OPH}, H1, I)}{f_{inter}(k = 0.0832 | E_{Rouge\ OPH}, H2, I)} = \frac{1}{0.05} \cdot \frac{0.0012}{9.6125} \cong 0.0025$$

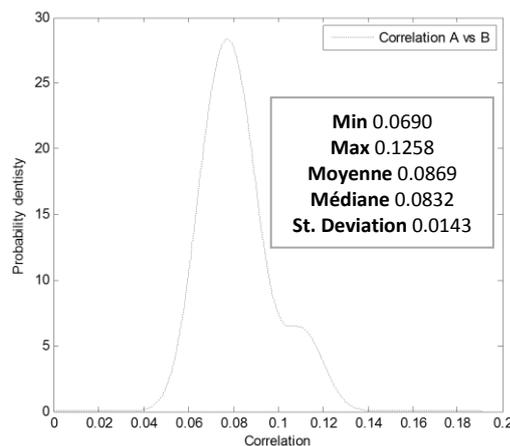
La fréquence d'apparition γ représente le nombre de bonbonnes rouges OPH parmi la population générale, et est estimée très faible (0.05)⁴⁸. Les fréquences d'apparition de la valeur k sont issues de la population des peintures rouges de composition alkyde

⁴⁸ En effet, seuls environ 10% des bonbonnes présentes sur le marché sont rouges (c.f. section 5.1), ce qui comprend tous les types de rouge et pas seulement les bonbonnes rouges RAL 3000, et parmi ces dernières 45% sont de composition ALK OPH. Une estimation conservatrice de ce taux a été placée à 5% (0.05).

orthophthalique (OPH). Le numérateur (f_{intra}) est proche de 0, car une valeur de corrélation de 0.0832 est très rarement observée dans la population intra.

En conclusion, selon la formule développée, et lorsque les résultats analytiques sont évalués selon les deux propositions alternatives, le LR exprime qu'il est environ 400 fois plus probable ($1/0.0025$) d'observer ces résultats analytiques si l'hypothèse seconde (H_2), qu'une autre bonbonne de couleur rouge a été utilisée pour effectuer le graffiti, est vraie, plutôt que l'hypothèse première qui exprime que la bonbonne en question a été utilisée pour effectuer le graffiti.

La valeur médiane de 0.0832 a été choisie pour représenter la mesure de similarité calculée entre les spectres de A et de B. Néanmoins il est également possible d'utiliser la moyenne des valeurs de corrélation, ou un intervalle formé des valeurs maximales et minimales (voir image ci-dessous).



Dans le cas présent, ces modifications n'auraient aucune influence sur le résultat, mais peuvent dans certaines situations fournir des résultats légèrement différents. La présence de mesures extrêmes parmi les répliques est un paramètre important à considérer et la médiane permet de minimiser leur influence. Pour des mesures normalement distribuées, la médiane est égale à la moyenne. De manière générale, des mesures plus faibles de corrélation seront toujours en *faveur de la défense* (il est préférable de *sous-évaluer* les résultats analytiques plutôt que de les *surévaluer*).

8.5 CONCLUSION

Ce chapitre s'est concentré sur la comparaison des spectres, en confrontant les points de vue de la situation habituelle, effectuée de manière visuelle, et celle proposée, basée sur une approche continue et statistique.

Dans une première partie, un questionnaire envoyé aux membres du groupe peinture a permis de constater la pratique en place au sein des laboratoires et la manière de procéder lors de la comparaison des spectres. Cette procédure est rationnelle sur l'ensemble des participants, qui procèdent principalement de la même manière, à savoir une identification des pics principaux suivie d'une comparaison semi-quantitative entre ces derniers. Les principaux facteurs de variabilité mentionnés par les participants sont également cohérents avec ceux mis en évidence dans les premiers chapitres de ce manuscrit. Mis à part quelques exceptions, la principale difficulté concerne la « graduation » à donner aux résultats analytiques. Il a en effet été observé que les plus grandes disparités apparaissent lorsqu'il s'agit de définir le niveau auquel se situe le lien analytique évalué.

L'approche statistique proposée dans ce chapitre permet en partie de remédier à ce problème. Elle propose une approche continue basée sur l'utilisation de rapport de vraisemblance (LR), incluant la notion de proximité entre les spectres selon une mesure de corrélation.

Des courbes de distribution ont été créées pour un certain nombre de populations de référence, pour des échantillons de sources différentes (inter-variabilité) ainsi que pour des échantillons de même source (intra-variabilité). L'importance des différents paramètres étudiés tout au long du manuscrit a donc pu être directement visualisée selon la séparation plus ou moins prononcée des deux distributions.

Les résultats ont démontré que *l'allure générale* des courbes est définie par la population utilisée (p.ex. des peintures provenant de graffitis ou provenant de bonbonnes de référence, des peintures OPH ou des peintures ACR). Cependant le *détail* des courbes de distribution est défini par les échantillons utilisés. L'aspect plus ou moins lissée dépend

directement du nombre d'échantillons composant la population, et de la représentation statistique des échantillons les plus rares (respectivement les plus communs).

Le recouvrement entre les courbes intra et inter est le paramètre déterminant dans l'évaluation du lien analytique entre deux spectres. Plus il est important et plus le risque d'obtenir des résultats erronés sera important (faux positifs et faux négatifs). Deux approches dans la prise de décision ont été discutées. La première basée sur un seuil, qui permet d'estimer les taux d'erreurs selon la corrélation obtenue entre les spectres. Elle est très efficace dans des situations simples, mais ne fournit pas un bon diagnostic dans la zone de recouvrement entre les deux distributions. La valeur de seuil étant fixe, l'attribution à l'une ou l'autre des populations peut s'inverser sur un très petit intervalle.

La deuxième approche est basée sur une évaluation continue sous forme de rapport de vraisemblance (LR). L'évaluation du lien analytique se fait par une estimation probabiliste et un rapport entre deux hypothèses mutuellement exclusives. L'approche statistique à l'aide de la valeur de corrélation a également été intégrée à l'approche classique du LR, basée sur l'estimation des fréquences d'apparition, et des probabilités de transfert et de bruit de fond. Cette façon de procéder permet ainsi une évaluation continue et robuste du lien entre les spectres, y incluant également la valeur probante de l'indice selon les circonstances du cas, autres qu'exclusivement analytiques. Son avantage est de pouvoir également s'exprimer sur une probabilité dans la zone de recouvrement entre les deux populations.

Chapitre 9

APPLICATION À LA GESTION DE CAS PRATIQUES

Ce chapitre présente des exemples d'applications à des cas pratiques de la procédure développée. Le premier exemple concerne les casus présentés durant le questionnaire sur la comparaison spectrale. Une deuxième partie traite d'un cas qui a été proposé dans le cadre des tests de compétence effectués chaque année par le groupe peinture ENFSI. Finalement le dernier exemple est issu d'une expertise d'un cas graffiti traitée dans nos laboratoires.

9.1 APPLICATION AUX DONNÉES DU QUESTIONNAIRE « SURVEY ON INFRARED SPECTRAL COMPARISON »

Les quelques exemples de comparaison de spectres proposés dans le questionnaire (section 8.1.1) ont démontré que certains des participants évaluaient différemment la correspondance entre les données infrarouges. Ces différences étaient dans la plupart des cas liées au niveau auquel ils se plaçaient sur l'échelle verbale, mais étaient quelques fois également erronées face au résultat connu et attendu. Le but de cette section est de reprendre les données brutes fournies aux participants et de les traiter de manière statistique afin de comparer les résultats obtenus. Pour des raisons pratiques un seul spectre représentatif des répliques effectués était transmis aux participants, alors qu'ici un ensemble de mesures répliquées est à disposition.

9.1.1 Casus #1

Pour rappel, les spectres comparés dans le casus #1 correspondaient à deux peintures de marques différentes et présentant des pics différents. La majorité des participants étaient *conclusifs* (65%) ou exprimaient un *fort support* (30%) concernant une différence analytique (Figure 8.8).

Les valeurs de corrélation calculées entre les 7 répliques de chaque peinture sont illustrées en Figure 9.1. L'intra-variabilité de chacune des peintures se trouve dans un intervalle de 0-0.02, ce qui correspond aux valeurs attendues pour des mesures idéalement mesurées. Les valeurs de corrélation entre les deux peintures couvrent pour leur part un intervalle de 0.0499 à 0.0879. La moyenne se trouve à 0.0597 et la médiane à 0.0562.

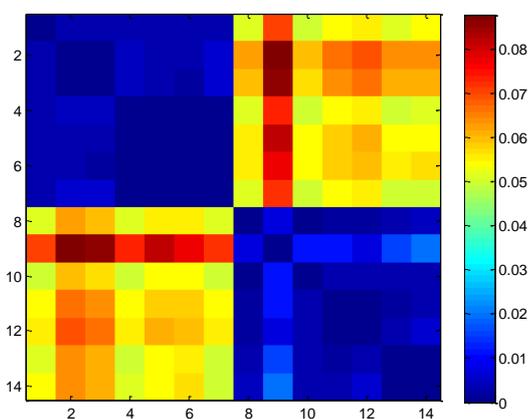


Figure 9.1 : Valeurs de corrélation calculées entre les 7 répliques des deux peintures présentées dans le casus #1.

A l'aide des valeurs de corrélation, on peut maintenant évaluer les résultats selon les populations de référence à disposition. On va se prononcer sur le lien analytique uniquement⁴⁹. Les deux peintures étant sous forme de bonbonnes et leur couleur n'étant pas précisée dans le questionnaire, la population générale des *bonbonnes de peinture de couleurs combinées* est utilisée. Pour la valeur médiane de 0.0562, le rapport $f_{\text{intra}}/f_{\text{inter}}$ est de 0.00002. Cette valeur est inférieure à 1 et soutient donc l'hypothèse alternative, à savoir que cette valeur de corrélation est plus probable si les échantillons proviennent de sources différentes. A ce niveau, il est 50'000 plus probable ($1/0.00002$) d'observer cette

⁴⁹ Le lien analytique est l'élément principal que l'on souhaite évaluer dans ce cas de figure et il n'est pas nécessaire d'effectuer une évaluation au niveau source telle qu'elle serait effectuée dans un cas réel, en prenant en compte également la fréquence d'apparition des caractéristiques de la peinture.

valeur de similarité si les échantillons proviennent de sources différentes que s'ils provenaient de la même bonbonne.

Cependant, comme l'a montré la Figure 8.23 au chapitre 8, les valeurs aux environs de 0.05 sont très variables et comportent encore quelques valeurs faisant partie de la population de l'intra-variabilité, bien qu'extrêmes. Afin de s'assurer qu'aucune mesure n'excède la limite, la valeur minimale de corrélation calculée entre les deux peintures de 0.0499 a été prise, ce qui correspond à la *meilleure similarité* entre les deux spectres. Pour cette dernière, le rapport fournit un résultat de 0.033. A ce stade, il est encore 30 fois plus probable (1/0.033) d'observer cette valeur de similarité si les échantillons font partie de la population des échantillons différenciables, que lorsque les échantillons font partie de la population des échantillons indifférenciables.

9.1.2 Casus #2

Le casus #2 traitait de différences entre deux peintures provenant de lots de production distincts. Les réponses étaient très contrastées, puisque 39% des participants considéraient un lien analytique, et 61% des différences analytiques (Figure 8.9).

La matrice de corrélation entre les 7 répliques de chacune des peintures est illustrée en Figure 9.2. Contrairement aux situations rencontrées précédemment, les valeurs de corrélation ne montrent pas de réel changement entre intra et inter. La première peinture comporte des valeurs intra relativement dispersées allant de 0.0044 à 0.0287. Pour la deuxième en revanche, toutes les valeurs se trouvent dans l'intervalle 0-0.009. Bien qu'elles n'aient pas la même homogénéité, ces deux peintures sont dans un intervalle tout à fait correct pour des mesures intra. Elles sont correctement mesurées et ne présentent pas de données aberrantes. Les valeurs inter de corrélation entre les deux peintures sont relativement faibles, puisqu'elles se confondent avec les valeurs intra. Elles comportent une valeur minimale à 0.0051, et une maximale à 0.0305. La moyenne est de 0.0132 et la médiane de 0.0129.

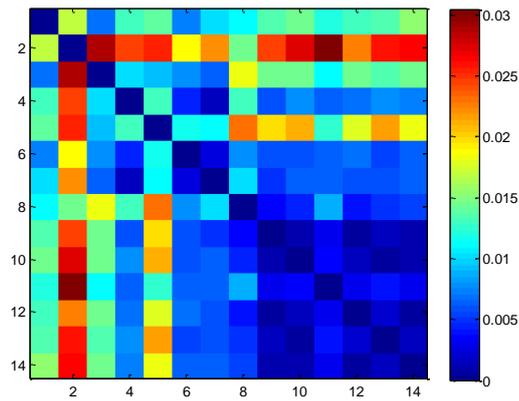


Figure 9.2: Valeurs de corrélation calculées entre les deux peintures présentées dans le casus #2 et le casus #4.

L'évaluation des résultats s'est également faite à l'aide de la population combinée des bonbonnes de toutes les couleurs. Au seuil fourni par la médiane (0.0129), le rapport $f_{\text{intra}}/f_{\text{inter}}$ est de 4.36. Il est ainsi environ 4 fois plus probable que ces résultats soient observés si les deux peintures étudiées proviennent de la même bonbonne que de bonbonnes de sources différentes.

Lors du casus présenté aux participants, seul l'un des spectres leur était transmis, et ce dernier correspondait à la situation la plus extrême observée parmi les répliques. Pour le spectre en question, le rapport respectif calculé est de 0.63 et soutient donc l'appartenance à la population des bonbonnes de sources différentes par rapport à la population des échantillons provenant de la même bonbonne. Dans une telle situation la nécessité d'avoir la totalité des répliques à disposition ainsi que d'avoir un avis d'expert est importante et seule une nouvelle inspection visuelle des spectres permettrait de conclure. La PCA illustrée en Figure 9.3 montre effectivement une plus grande variabilité pour la peinture A, et des mesures plus homogènes pour la B. Deux mesures extrêmes sont présentes, principalement à cause de leur ligne de base descendante.

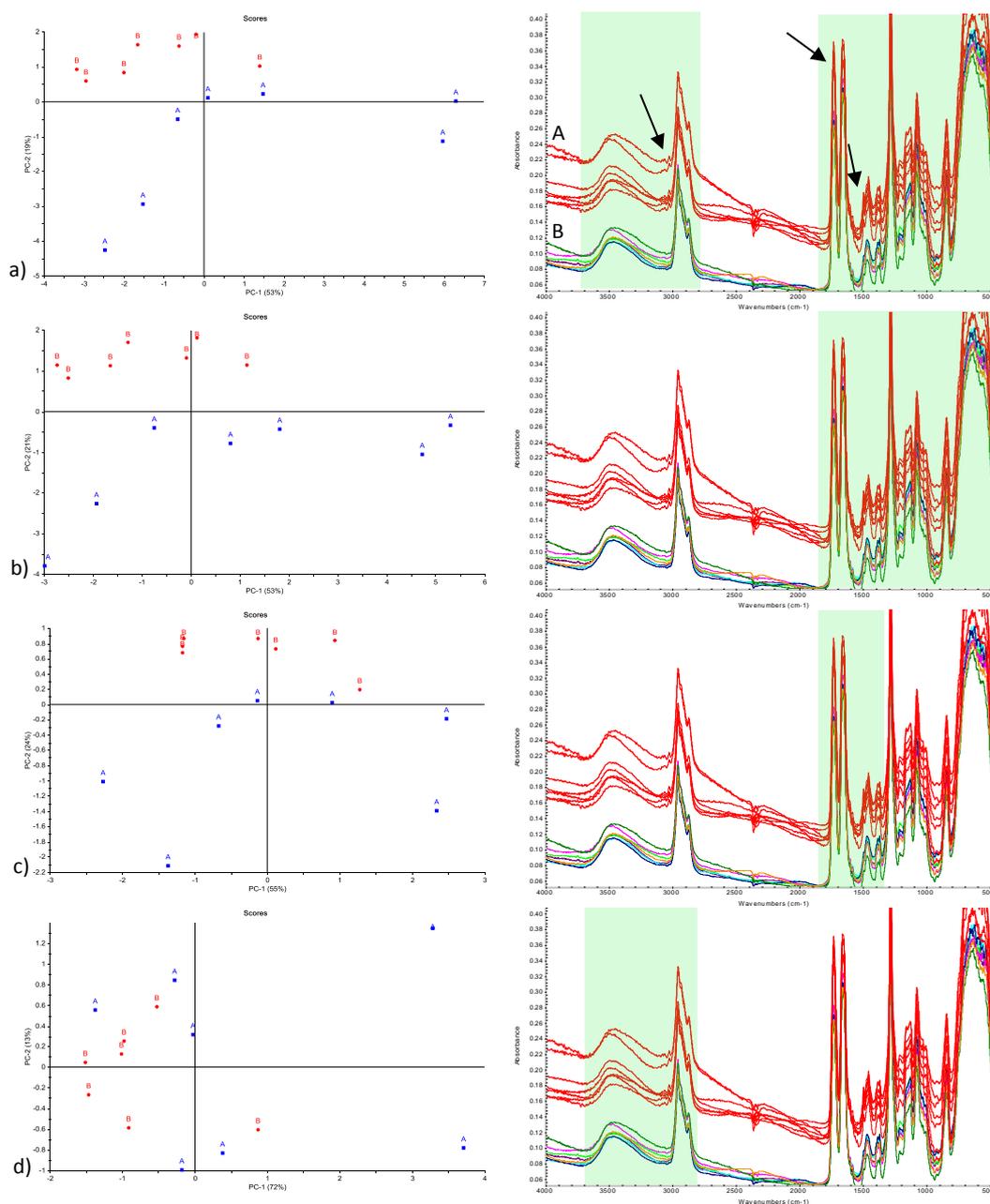


Figure 9.3 : PCA (gauche) et spectres bruts (droite) des 7 répliques de chacune des peintures utilisées dans le casus #2. Les flèches indiquent les très faibles différences observées à environ 1500, 1800 et 3100 cm^{-1} . a) avec sélection des variables 600-1850, 2700-3800 cm^{-1} , b) 600-1850 cm^{-1} , c) 1350-1850 cm^{-1} et d) 2700-3800 cm^{-1} .

Les spectres illustrés montrent cependant de très petites différences reproductibles à environ 1500, 1800 et 3100 cm^{-1} (flèches noires, Figure 9.3). Ces différences sont très faibles et insuffisantes pour produire des différences de corrélation significatives entre les peintures. Elles sont néanmoins reproductibles sur l'ensemble des répliques d'une même peinture et seraient considérées pertinentes par une estimation visuelle des correspondances. La PCA, contrairement à la corrélation, permet de distinguer ces deux peintures lorsque la zone empreinte des spectres est sélectionnée (Figure 9.3, partie b)).

Cet exemple illustre ici l'une des limitations dans l'utilisation de l'approche. L'utilisation de la corrélation n'accorde pas de « poids » aux différentes variables, et considère équivalentes une variable dans une zone non pertinente du spectre et une variable représentant un pic d'une absorption spécifique à un composé. Cette dernière a pourtant une signification chimique différente et peut être utilisée pour différencier des échantillons, tel que présenté dans cet exemple. Même en ciblant davantage les variables autour de ces zones pertinentes (exemples b, c et d, Figure 9.3), les valeurs médianes des corrélations ne vont pas soutenir l'hypothèse alternative que les spectres soient différenciables, comme illustrés dans le Tableau 9.1.

Intervalle sélectionné	Valeur de corrélation k (médiane)	LR ($f_{\text{intra}}/f_{\text{inter}}$)
600-1850,2700-3800 cm^{-1}	0.0129	4.36
600-1850 cm^{-1}	0.0092	8.28
1350-1850 cm^{-1}	0.0072	13.56
2700-3800 cm^{-1}	0.0153	3.20

Tableau 9.1 : Valeurs de corrélation et calcul du LR associé pour différents intervalles de sélections de variables.

Ainsi en résumé, les statistiques utilisées soutiennent principalement que la valeur de corrélation mesurée est plus probable si les échantillons proviennent d'une même bonbonne par rapport à des bonbonnes différentes. Pour permettre de conclure à une différenciation de ces peintures, il faudrait tout d'abord s'assurer que ces différences ne soient pas analytiques et/ou consécutives au sprayage. Il est donc nécessaire d'avoir un contrôle strict des conditions de mesure, et dans la mesure du possible de produire de nouveaux échantillons de références si la quantité de matériel à disposition le permet⁵⁰. Cet exemple démontre également que la différenciation des peintures au niveau des lots de production nécessite une phase d'évaluation de la part de l'expert et ne peut pas être approchée uniquement par les statistiques.

9.1.3 Casus #3

Le casus #3 présentait des spectres très proches et comportant très peu de différences spectrales. La totalité des participants a conclu à un lien analytique entre les deux peintures (Figure 8.10).

⁵⁰ Les échantillons utilisés proviennent de l'étude des lots de production (chapitre 6), et notamment d'un autre laboratoire participant. Ainsi le contrôle des paramètres analytiques n'est pas identique à ce qui a été proposé au chapitre 3. Pour cette raison de nouvelles mesures seraient recommandées selon la procédure exposée dans ce manuscrit.

Les valeurs de corrélation sont illustrées en Figure 9.4. La première peinture a des valeurs d'intra de 0.0026 à 0.0496. Certaines sont relativement hautes (proches de 0.045) mais ne concernent qu'un seul des réplicas, alors que les autres sont plus homogènes. La seconde peinture comporte des valeurs de corrélation très proches, de 0 allant jusqu'à 0.0107. Les valeurs inter calculées sont directement dépendantes des spectres et présentent donc des valeurs plus hautes lorsque la valeur extrême est utilisée (première colonne de la matrice). La moyenne se trouve à 0.0140 et la médiane à 0.0081. On remarque ainsi que la médiane est moins sensible à ces valeurs extrêmes et propose une valeur de corrélation plus basse (meilleure similarité entre les spectres).

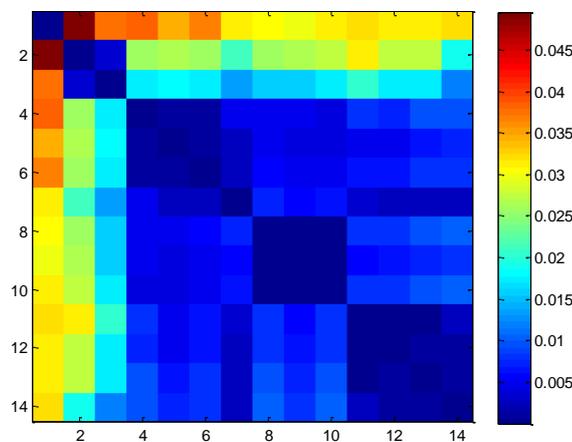


Figure 9.4 : Valeurs de corrélation calculées entre les deux peintures présentées dans le casus #3.

L'évaluation des résultats à l'aide de la population combinée des bonbonnes de toutes les couleurs fournit un rapport $f_{\text{intra}}/f_{\text{inter}}$ de 9.89 pour la médiane. Il est ainsi environ 9 fois plus probable d'observer ces résultats analytiques si les échantillons proviennent de la même bonbonne, plutôt que de bonbonnes différentes.

9.1.4 Casus #4

Le casus 4 était formé des mêmes spectres que le casus #2 et seul le contexte variait, en positionnant la question de la différenciation au niveau des lots de production plutôt qu'au niveau des marques (Figure 8.11).

L'utilisation d'outils statistiques permet de rester objectif dans les critères de comparaison et de s'assurer que la même prise de décision soit effectuée sur ces spectres, et ceci indépendamment du contexte.

9.1.5 Casus #5

Finalement le casus #5 était le plus délicat à traiter car il présentait des spectres de mauvaise qualité. La première peinture a été mesurée avec une très haute résolution, une fenêtre minimale ainsi qu'une grande épaisseur. Les spectres sont donc fortement bruités et de très mauvaise qualité. Pour l'autre peinture en revanche la résolution était très basse, la peinture écrasée et une grande fenêtre utilisée. Les participants ont conclu pour la majorité à une *différenciation* des échantillons (77%), alors qu'une partie non négligeable a répondu qu'il n'était pas possible de se prononcer (*inconclusif* (18%)) (Figure 8.12).

La principale difficulté dans ce cas de figure concerne la différence de résolution entre les spectres, qui influence directement le nombre de variables mesurées. Sans traitement supplémentaire des données il n'est pas possible de comparer statistiquement des spectres de résolutions différentes. L'une des peintures possède 3527 variables, alors que l'autre n'en a que 442. On ne peut pas calculer de corrélation entre ces spectres sans extrapoler le nombre de variables du plus petit, ou diminuer l'information spectrale contenue dans le plus grand.

Cet obstacle ne devrait a priori pas représenter de problèmes dans les laboratoires, qui utilisent des méthodes standard et une résolution fixe. De plus, les échantillons sont généralement mesurés dans un court laps de temps, sur les mêmes machines et selon les mêmes procédures. Il est donc primordial de respecter les consignes de mesure, et surtout de comparer ce qui est comparable. Cela peut cependant devenir problématique pour des mesures provenant de plusieurs laboratoires ou pour des recherches dans des banques de données pour des spectres ne provenant pas de la même machine. Davantage de tests sur les différentes méthodes d'extrapolation du nombre de points (variables) devraient être faits en ce sens. Actuellement, certains programmes commerciaux tels que KnowItAll ont intégré une étape d'extrapolation afin de s'affranchir des problèmes liés à la résolution lors de la recherche dans les bases de données.

9.2 APPLICATION À UN TEST DE COMPÉTENCE

Le cas suivant est issu d'un test de compétence réalisé en 2013. Le cas présenté cette année-là concernait des peintures en spray et est utilisé afin d'illustrer la problématique de l'échantillonnage. Le scénario ainsi que les pièces à traiter ont été transmis et centralisés par les membres du comité de l'European Paint & Glass Group (ENFSI).

9.2.1 Contexte

Des policiers ont remarqué des graffitis encore frais sur une porte en bois donnant sur la rue. Au bas de celle-ci se trouvait une bonbonne de peinture en spray bleue. 50 m plus loin, un homme a été appréhendé. Dans son sac à dos se trouvaient 2 autres bonbonnes de peinture en spray bleues. Les 3 bonbonnes présentent, à première vue, une couleur compatible avec le graffiti observé. Le t-shirt de la personne appréhendée comportait également des traces de peinture bleue et a été séquestré. Les pièces reçues sont listées dans le Tableau 9.2.

Références des prélèvements et pièces	Description
<i>Trace 1</i>	Graffiti prélevé sur la porte en bois (morceau de bois d'environ 5x1cm)
<i>Trace 2</i>	Traces de peinture bleues sur le t-shirt (morceau de tissu d'environ 5x1cm)
<i>Sample H</i>	Bonbonne de peinture en spray retrouvée dans la rue
<i>Sample A</i>	Bonbonne de peinture en spray retrouvée dans le sac à dos
<i>Sample F</i>	Bonbonne de peinture en spray retrouvée dans le sac à dos

Tableau 9.2 : Pièces reçues durant le test de compétence peinture de 2013.

Les questions posées concernaient le(les) éventuel(s) lien(s) analytique(s) qu'il était possible de démontrer, entre les traces d'une part, et les bonbonnes de peinture d'autre part.

9.2.2 Résultats

Les pièces provenant respectivement de la porte en bois (trace 1), ainsi que du t-shirt de la personne appréhendée (trace 2) comportaient toutes deux une surface qui a pu être

délimitée en deux parties distinctes peintes avec des peintures différentes (respectivement l'extrémité gauche et l'extrémité droite, voir Figure 9.5).

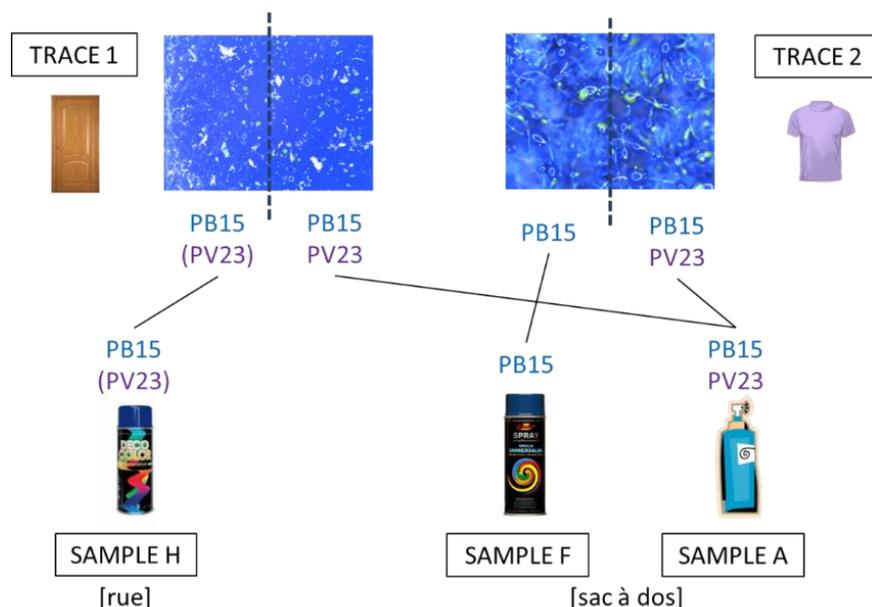


Figure 9.5 : Résumé des correspondances analytiques observées entre les échantillons (Trace 1 et Trace 2) et les différentes bonbonnes de comparaison (Sample A, F et H).

Le graffiti provenant de la porte (trace 1) comportait une partie gauche indifférenciable de la bonbonne H, et une partie droite indifférenciable de la bonbonne A.

Les traces bleues sur le t-shirt (trace 2) comportaient une partie gauche indifférenciable de la bonbonne F et une partie droite indifférenciable de la bonbonne A.

La technique la plus discriminante afin de démontrer ces différences était le Raman, qui permettait de confirmer la présence de pigments violets et bleus tels que présentés dans la Figure 9.5 (PB15 et PV23). Lors de l'analyse FTIR, des différences spectrales majeures étaient présentes pour la bonbonne A (Figure 9.6). La différenciation entre les bonbonnes H et F était pour sa part très délicate. Bien que de très légères différences d'absorbance soient visibles à 1090cm^{-1} , ces dernières n'étaient pas suffisamment importantes parmi l'échantillon F pour conclure catégoriquement à une différenciation entre les deux bonbonnes (Figure 9.7). Pour ces raisons, des techniques supplémentaires ont été utilisées (et notamment le Raman) afin de pouvoir se prononcer sur une éventuelle discrimination de ces deux bonbonnes.

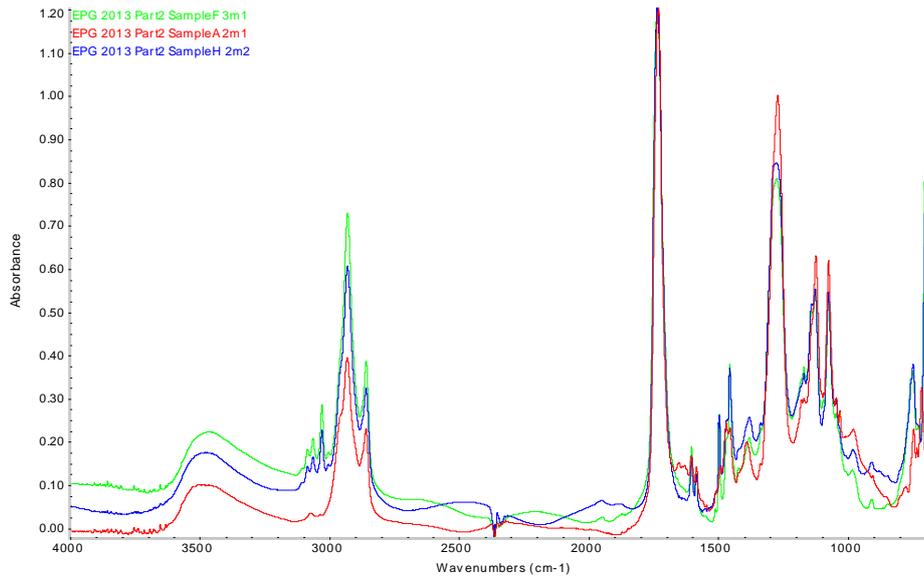


Figure 9.6 : Spectres FTIR des bonbonnes de référence A, F et H, respectivement spectres rouge, vert et bleu.

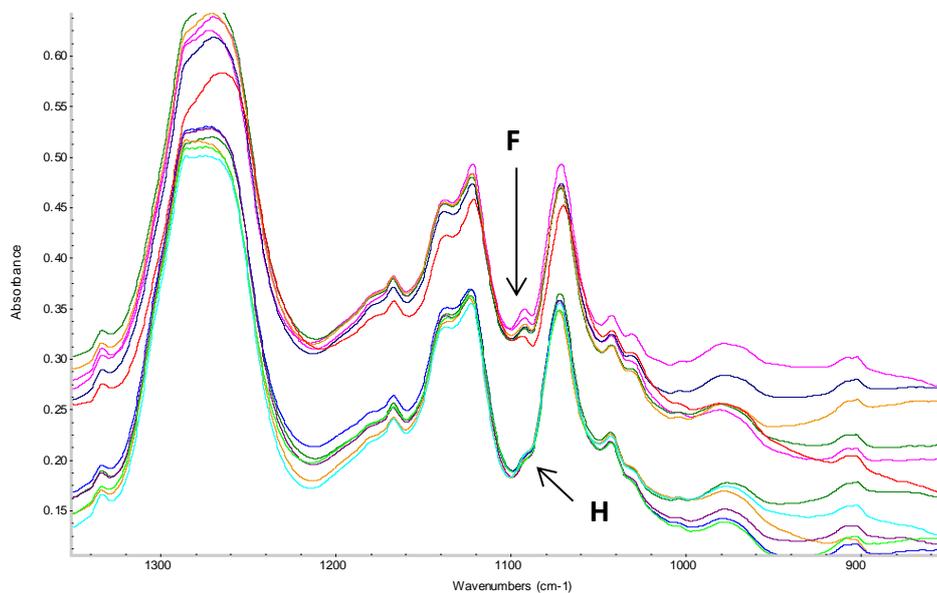


Figure 9.7 : Spectres FTIR des bonbonnes de référence F et H avec agrandissement de la zone d'intérêt concernant l'éventuelle différenciation des échantillons à 1090 cm^{-1} .

9.2.3 L'apport des statistiques multivariées

Deux objectifs sont visés par le traitement de ces résultats de manière statistique. Premièrement, de comparer la prise de décision statistique concernant la différenciation des bonbonnes F et H, avec les conclusions qui ont été évoquées lors du test, de façon visuelle.

Deuxièmement, de mettre en évidence facilement que des mesures répliquées effectuées sur l'entièreté des surfaces de Trace 1 et Trace 2 se composent en réalité de deux types de peintures différentes.

Peintures de référence

Une PCA a été effectuée sur les trois peintures de référence A, F et H (Figure 9.8). Alors que visuellement la distinction entre les spectres de F et H est très difficile, la PCA permet de rapidement se faire une idée de la proximité entre ces échantillons. La séparation n'est pas parfaite, mais indique tout de même que des particularités spectrales sont présentes entre ces deux échantillons. Comme présenté auparavant et confirmé par spectroscopie Raman, ces différences concernent principalement la proportion de pigment violet PV23 et de pigment bleu PB15. La composante principale 1 (76%) modélise cette variabilité et l'échantillon H se trouve entre deux, mais reste plus proche de l'échantillon F.

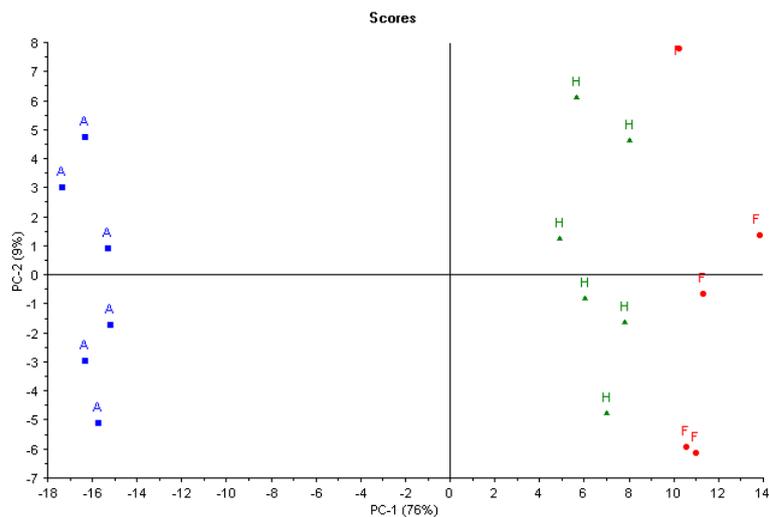


Figure 9.8 : PCA des trois bonbonnes de références (Sample A, F et H).

Les mesures de corrélation entre les trois bonbonnes de référence montrent la même tendance (Figure 9.9). L'échantillon F est plus éloigné de A, avec des valeurs de corrélation d'environ 0.07-0.08, alors que l'échantillon H est plus proche, avec des valeurs entre 0.05-0.06. Cependant, la différenciation entre H et F n'est pas concluante, les valeurs de corrélation entre ces deux peintures étant du même ordre de grandeur que leurs intra-variabilités respectives.

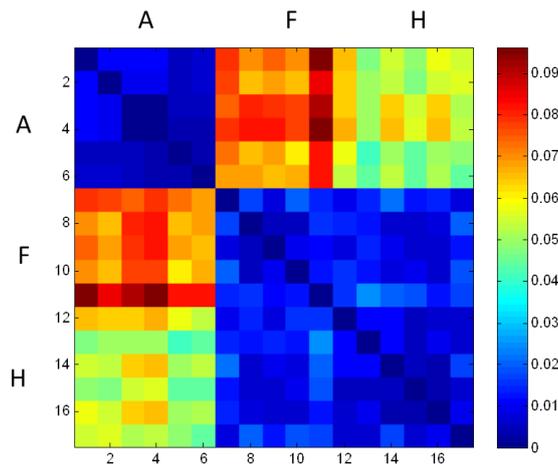


Figure 9.9 : Valeurs de corrélation pour les trois bonbonnes de référence (Sample A, F et H).

Visuellement il est très délicat de se prononcer sur une différenciation entre les échantillons H et F. En parallèle, statistiquement, la PCA ainsi que les mesures de corrélation confirment l'hypothèse d'une légère différence spectrale, même s'il est difficile de considérer cette dernière comme significative. Les échantillons ayant été mesurés dans de très bonnes conditions, on peut exclure une origine procédurale ou instrumentale à ces différences.

En prenant un exemple extrême ciblé uniquement sur les variables autour de la zone d'intérêt de F-H ($1050-1150\text{ cm}^{-1}$), la PCA est capable de séparer distinctement les deux peintures (Figure 9.10). La corrélation quant à elle présente une meilleure différenciation entre ces dernières, leur inter-variabilité étant plus haute que leurs intra-variabilités respectives, mais n'est cependant pas suffisamment élevée pour que ces deux peintures soient considérées comme discriminées.

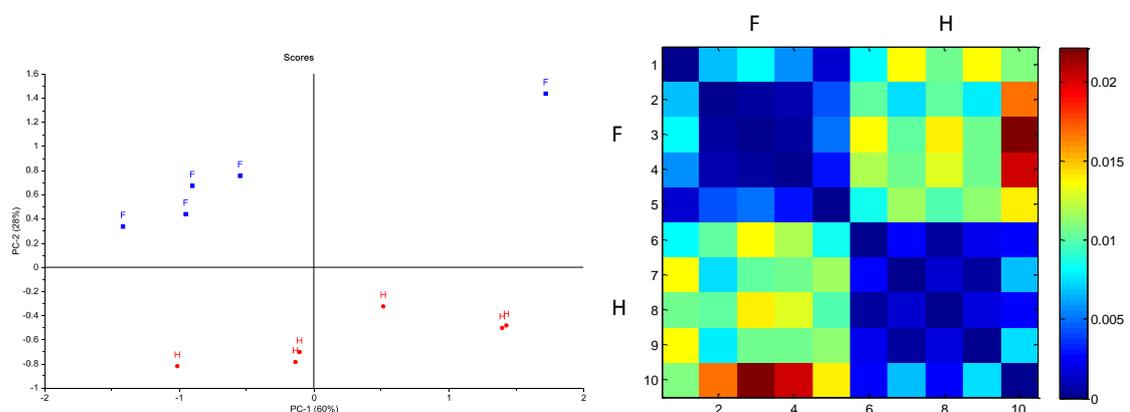


Figure 9.10 : PCA et valeurs de corrélation calculées pour les échantillons H et F avec une sélection des variables pertinentes de $1050-1150\text{ cm}^{-1}$.

Traces

Les deux échantillons transmis sous forme de traces provenaient respectivement de la porte en bois (trace 1) et du t-shirt du suspect (trace 2). La quantité de matériel étant importante, un échantillonnage large a été effectué avec une dizaine de prélèvements sur l'entièreté des surfaces. La PCA effectuée avec la totalité de ces mesures ainsi que les trois bonbonnes de référence est illustrée en Figure 9.11.

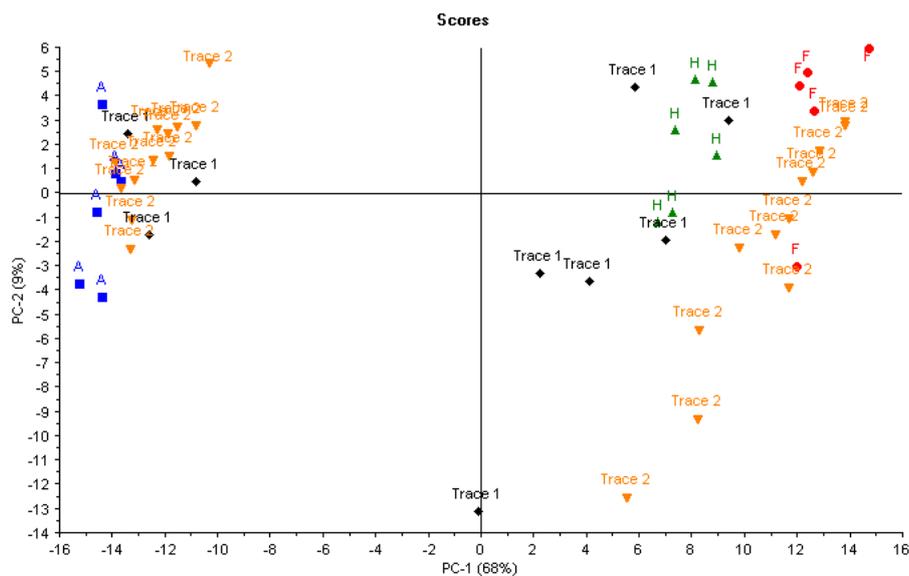


Figure 9.11 : PCA des spectres infrarouges de Trace 1 et Trace 2. Pour chacun, certains des répliques sont indifférenciables de Sample A, alors que l'autre partie est indifférenciable de respectivement Sample H et Sample F.

La Trace 1 comporte deux groupes distincts, l'un indifférencié de la bonbonne A, et l'autre présentant des scores similaires à la bonbonne H. La Trace 2 a pour sa part également deux groupes séparés, dont un est également indifférenciable de la bonbonne A et l'autre de la bonbonne F, malgré quelques mesures extrêmes qui se rapprochent de l'échantillon H⁵¹.

La localisation des prélèvements sur chacune des pièces a par la suite permis de se rendre compte que ces groupes provenaient de zones bien distinctes des pièces. Ils sont constitués de deux peintures différentes, l'une couvrant l'extrémité gauche et l'autre l'extrémité droite. Les moyens des visualisations offerts par la PCA permettent de très facilement se rendre compte de cette distinction sur l'ensemble des mesures et en une seule étape.

⁵¹ Notamment les 3 mesures les plus basses, possédant des scores sur PC1 entre 5 et 10.

Les valeurs de corrélation calculées sur l'ensemble du jeu de données sont illustrées en Figure 9.12. La visualisation des résultats est un peu plus compliquée que pour la PCA, on remarque néanmoins à chaque fois que l'un des groupes de Trace 1 et Trace 2 est proche de A, et que l'autre est proche de H/F. Le premier groupe formé d'échantillons provenant de la porte (Trace 1-1) a cependant une plus grande inhomogénéité au niveau des mesures de l'intra-variabilité, et il est plus difficile de distinguer parmi ces mesures. La comparaison avec les bonbonnes F et H n'est pas évidente pour les échantillons sous forme de traces, et il est dans la majorité des cas impossible de les attribuer à l'une ou l'autre. La faible différence observée entre les bonbonnes de référence est beaucoup plus difficile à mettre en évidence sur des traces, et la sensibilité de la méthode statistique atteint ses limites.

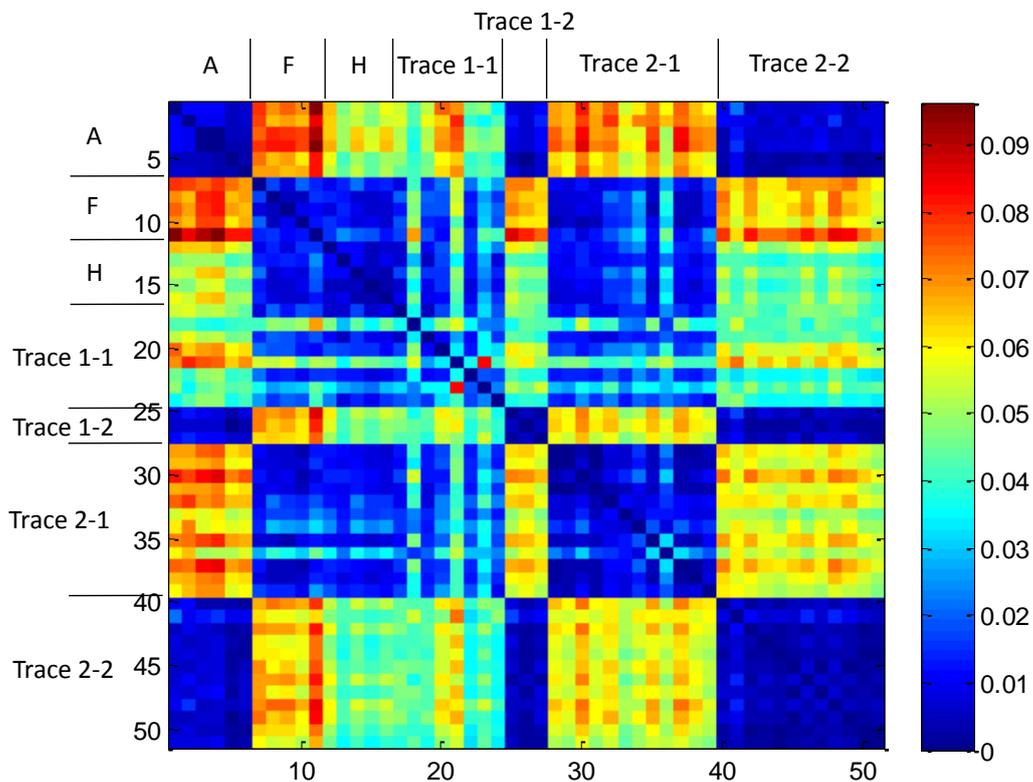


Figure 9.12 : Valeurs de corrélation calculées sur l'ensemble du jeu de données.

Evaluation du lien analytique

L'évaluation des liens analytiques entre les différents prélèvements a été effectuée en calculant le LR associé (rapport f_{intra}/f_{inter}), et en utilisant la population des *OPH bleus provenant des graffitis*. Les résultats du Tableau 9.3 montrent que les échantillons F et H possèdent un LR de 1.94, qui représente un soutien en faveur d'un lien analytique de

leurs spectres infrarouges. Les bonbonnes F et H sont cependant différentes de la bonbonne A (LR de 0 et 0.16 respectivement).

	A	F	H	Trace 1-1	Trace 1-2	Trace 2-1	Trace 2-2
A							
F	~0						
H	0.16	1.94					
Trace 1-1	0.17	0.52	0.83				
Trace 1-2	5.74	~0	0.15	0.15			
Trace 2-1	~0	1.94	1.80	0.53	0.03		
Trace 2-2	7.39	0.00	0.13	0.13	10.65	0.06	

Tableau 9.3 : Calcul du LR entre les mesures infrarouges des différentes pièces et prélèvements du cas. Les comparaisons qui possèdent un LR supérieur à 1 sont indiquées en vert. Les cas limites sont indiqués en jaune et sont développés dans le texte.

Concernant la Trace 1, une partie de ses répliques (Trace 1-1) possèdent un LR inférieur à 1 lorsque comparés aux bonbonnes F et H. Ils auraient cependant dû être attribués à ces dernières. On voit cependant que ces échantillons sont très variables entre eux et qu’au niveau de leur intra-variabilité déjà les mesures étaient très éloignées. Une inspection visuelle des spectres confirme bien qu’ils sont indifférenciables des bonbonnes H et F, mais possèdent des absorptions supplémentaires pouvant être attribuées au bois de la porte. Le deuxième groupe de mesures de Trace 1 (Trace 1-2) est indifférenciable de la bonbonne A (LR de 5.74).

Pour la Trace 2, une partie des répliques (Trace 2-1) est indifférenciable de la bonbonne F et de la bonbonne H. Les autres répliques (Trace 2-2) sont pour leur part indifférenciables de la bonbonne A mais également du groupe de répliques de Trace 1-2.

Evaluation au niveau source

Pour la conclusion du rapport il est possible d’exprimer les liens entre le graffiti et l’une ou l’autre des bonbonnes. Les hypothèses suivantes, posées au niveau de la source et selon la bonbonne A, peuvent être formulées :

H1 : La bonbonne A a été utilisée pour réaliser le graffiti Trace 1.

H2 : Une autre bonbonne que la bonbonne A a été utilisée pour réaliser le graffiti Trace 1.

Le LR prend alors la forme suivante:

$$\begin{aligned}
 LR &= \frac{\Pr(E_c, E_k | H1, I)}{\Pr(E_c, E_k | H2, I)} = \frac{1}{\gamma_c} \cdot \frac{f_{intra}(k | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k | E_c, H2, I)} \\
 &= \frac{1}{0.05} \cdot \frac{51.12}{9.22} = 110.90
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

Selon les éléments à disposition et les circonstances du cas, nous pouvons conclure qu'il est environ 100 fois plus probable d'observer ces résultats si la bonbonne A a été utilisée pour réaliser le graffiti Trace 1, plutôt que l'hypothèse inverse qui soutient qu'une autre bonbonne que A a été utilisée pour réaliser le graffiti Trace 1.

La procédure proposée a permis de facilement gérer l'ensemble des mesures effectuées et de remarquer la structure particulière qu'elles possédaient. Les deux types de peintures présentes dans chacune des traces (Trace 1 et Trace 2) ont ainsi pu être attribués à l'une ou l'autre des bonbonnes incriminées de manière statistique.

Malgré cela, la sensibilité de la méthode n'était pas suffisante pour différencier les bonbonnes F et H, qui possédaient d'infimes différences spectrales dans la zone 1080-1100 cm⁻¹. Ce domaine représente, sur le spectre mesuré, environ 40 variables. Sur les 4773 qui composent le spectre prétraité, cela représente environ 0.8% de variables qui peuvent être vues comme responsables de ces différences, qui plus est dans des ordres de grandeur très faibles. Il n'est pas étonnant que leur effet sur la mesure de la corrélation entre les deux spectres soit insignifiant. Même les tests effectués sur ces variables pertinentes uniquement (Figure 9.10) n'ont pas permis d'atteindre des valeurs de corrélation suffisantes pour différencier ces deux peintures. On atteint ici malheureusement les limites de la méthode et ce fait souligne l'importance de conserver une étape visuelle et un contrôle humain dans la comparaison.

Evaluation au niveau activité

Au niveau de l'activité, considérons cette fois-ci qu'un suspect a été aperçu en train de réaliser un graffiti, et s'est enfui en laissant tomber la bonbonne de peinture A à proximité de la scène. On cherche à estimer la valeur probante de l'éventuel lien entre la bonbonne en question et les traces de peinture retrouvées sur ses habits. Le suspect possède un t-shirt neuf et reconnaît n'avoir aucun lien avec les graffitis. Les hypothèses sont les suivantes :

$H1$: Le suspect, portant le pull X , a peint le graffiti en utilisant la bonbonne A retrouvée sur la scène

$H2$: Le suspect n'a rien à voir avec l'incident.

Le LR prend alors la forme suivante:

$$LR = \frac{Pr(E_c, E_k | H1, I)}{Pr(E_c, E_k | H2, I)} = \frac{b_0 t_x + b_x \gamma_c t_0}{b_1 \gamma_c} \cdot \frac{f_{intra}(k | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k | E_c, H2, I)} \quad (48)$$

Au numérateur, selon la première hypothèse, on doit estimer la probabilité de retrouver des gouttelettes de peinture bleues indifférenciables de la bonbonne de référence A , si le suspect a effectivement peint le graffiti. La probabilité de transfert est haute car on s'attend toujours à observer des gouttelettes si c'est effectivement lui qui a peint le graffiti ($t_x=0.99$, $t_0=0.01$). De plus, la probabilité que ces traces de peinture soient présentes en bruit de fond sur un t-shirt neuf est très faible ($b_0=0.95$, $b_x=0.05$). La peinture en question présente des caractéristiques de couleur et de composition relativement rares parmi la population générale ($\gamma_c=0.05$).

Au dénominateur, si le suspect n'a rien à voir avec l'événement, alors on ne s'attend pas à observer des gouttelettes de peinture sur ses habits pour une raison autre que l'utilisation de bonbonnes de peinture. La probabilité qu'elles soient présentes par hasard est donc également très faible ($b_x=0.05$).

Le LR final se calcule donc de la manière suivante :

$$LR = \frac{0.95 \cdot 0.99 + 0.05 \cdot 0.05 \cdot 0.01}{0.05 \cdot 0.05} \cdot \frac{53.9324}{9.4023} = 2157.94 \quad (49)$$

Selon les éléments à disposition et les circonstances du cas, nous pouvons conclure qu'il est environ 2000 fois plus probable d'observer ces résultats si le suspect a réalisé le graffiti à l'aide de la bonbonne A , plutôt que l'hypothèse inverse qui soutient qu'il n'a rien à voir dans l'incident qui lui est reproché.

Les résultats communiqués par la suite par les responsables du test ont confirmé les conclusions obtenues. L'intégralité des réponses fournies sont en accord avec les réponses attendues. Les échantillons utilisés étaient notamment les suivants :

Sample A: Spray Paint Decocolor RAL 5010

Sample H: Spray Paint Kintec Lack Spray RAL 5010 Enzianblau

Sample F: Spray Paint Campion Professional RAL 5010.

Trace 1: Sample A + Sample H

Trace 2: Sample A + Sample F

9.3 APPLICATION À UN CAS PRATIQUE

L'exemple suivant est tiré d'une expertise traitée dans nos laboratoires entre juin et août 2013. Les résultats de l'expertise initiale sont présentés dans une première partie puis ensuite comparés avec la procédure statistique mise en place dans ce manuscrit.

9.3.1 Contexte

Un certain nombre de graffitis ont été observés sur des murs et lieux publics d'une ville Suisse (**C01-C10**). Un suspect a été appréhendé quelques heures plus tard et les enquêteurs ont retrouvé chez lui 10 bonbonnes de peintures en spray de diverses couleurs, des gants en coton, des gants en cuir ainsi qu'une cagoule (**P001-P012**) (Tableau 9.4).

Références des prélèvements et pièces	Description
C03, C04, C05, C06 – Graffitis rouges	Graffitis rouges prélevés par grattage et provenant de 4 lieux différents (7 graffitis au total).
C01, C02, C08, C09, C10 – Graffitis noirs	Graffitis noirs prélevés par grattage ainsi qu'au ruban adhésif et provenant de 5 lieux différents (17 graffitis au total).
P001 – Cagoule	Cagoule noire 30x15cm. Bon état.
P002 – Gant cuir (paire)	Paire de gants en cuir noir, intérieur jaune-vert. Taille L, 100% cuir, doublure 100% polyester.
P003 – Gant coton #1	Gant en coton blanc ambidextre. Nombreuses traces de peinture de couleur bleue, rose, noire, verte et rouge.
P004 – Gant coton #2	Gant en coton blanc ambidextre. Nombreuses traces de peinture de couleur verte, noire, blanche et rouge.
P005 – Gant coton #3	Gant en coton blanc ambidextre. Nombreuses traces de peinture de couleur verte, rouge, noire et bleue.

P006 – Gant coton #4	Gant en coton blanc ambidextre. Nombreuses traces de peinture de couleur bleu, rose, noire, verte et blanche.
P007, P008, P009 – Bonbonnes de peinture en spray noires	Bonbonne de peinture en spray noire UltraWide 750ml, pleine.
P010, P011, P012 – Bonbonnes de peinture en spray rouges	Bonbonne de peinture en spray rouge Black 600ml, traces de peinture rouge et verte à sa surface, vide, buse absente.

Tableau 9.4 : Pièces et prélèvements transmis.

Toutes les pièces ont été transmises au soussigné afin de procéder aux analyses usuelles et déterminer si des liens chimiques pouvaient être établis entre les pièces.

9.3.2 Mission

La mission telle que formulée par le Procureur était la suivante :

Est-ce qu'un lien chimique peut être établi entre la peinture des graffitis et les pièces de comparaison appartenant au suspect?

9.3.3 Procédure suivie

La procédure suivie comportait trois étapes :

1. Recherche de traces sur les pièces P001 à P006 (gants et cagoule) afin de mettre en évidence des potentielles traces de peinture sur les textiles qui seraient consécutives à l'utilisation de bonbonne(s) de peinture(s) en spray.
2. Mesure analytique (spectrométrie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) et spectrométrie Raman) afin de déterminer la composition chimique des peintures de comparaison (bonbonnes), des graffitis, et des traces retrouvées sur les textiles.
3. Examens comparatifs des spectres afin de mettre en évidence des similitudes

9.3.4 Résultats

La section suivante présente les résultats de l'expertise initiale tels qu'ils ont été traités, sans recours à des traitements statistiques.

Recherche de traces

La recherche de traces sur les pièces P001 (cagoule) et P002 (gants cuir) a confirmé la présence de nombreuses gouttelettes de peinture de couleurs rouge, verte, bleue, rose et blanche (voir Figure 9.13 et 9.13). Sur la cagoule un total de 17 gouttelettes rouges ont été observées. La paire de gants en cuir comportait au total 32 gouttelettes de peinture rouge.



Figure 9.13 : Illustration de la cagoule ainsi que le nombre et l'emplacement des différentes gouttelettes de peintures observées.



Figure 9.14 : Illustration de la paire de gants en cuir ainsi que le nombre et l'emplacement des différentes gouttelettes de peintures observées.

L'examen des gants en coton blancs a également mis en évidence de nombreuses gouttelettes et taches de peintures de couleurs rouges et noires. La Figure 9.15 présente un exemple avec la pièce P005.



Figure 9.15 : Illustration du gant en coton ainsi que le nombre et l'emplacement des différentes gouttelettes de peintures observées.

Examens comparatifs

Le Tableau 9.5 résume les compositions chimiques observées pour les graffitis, les bonbonnes de référence et les traces prélevées sur la cagoule et sur les gants du suspect. Les spectres ont ensuite été comparés entre eux visuellement afin de déterminer les correspondances chimiques. Les échantillons indifférenciables sont regroupés dans le tableau par couleur (en gris les échantillons de peinture noire indifférenciables et en rouge les échantillons de peinture rouge indifférenciables).

Référence ESC - Graffitis	Composition chimique, remarque(s)	Correspondances chimiques		
		Graffitis	Cagoule, Gants	Bonbonnes de spray
C01_T1 à T6 – 6 graffitis noirs	ALK OPH	C02, C08, C09, C10	P003, P004, P005, P006	P009
C02_T1 – 1 graffiti noir	ALK OPH	C01, C08, C09, C10	P003, P004, P005, P006	P009
C03_T1 et T2 – 2 graffitis rouges	ALK OPH, PR112	C04, C05, C06	P001, P002, P003, P004, P005	P010, P011, P012

C04_T1 – 1 graffiti rouge	ALK OPH, PR112	C03, C05, C06	P001, P002, P003, P004, P005	P010, P011, P012
C05_T1 et T2 – 2 graffitis rouges	ALK OPH, PR112	C03, C04, C06	P001, P002, P003, P004, P005	P010, P011, P012
C06_T1 et T2 – 2 graffitis rouges	ALK OPH, PR112	C03, C04, C05	P001, P002, P003, P004, P005	P010, P011, P012
C08_T1 et T2 – 2 graffitis noirs	ALK OPH	C01, C02, C09, C10	P003, P004, P005, P006	P009
C09_T1 à T5 – 4 graffitis noirs	ALK OPH	C01, C02, C08, C10	P003, P004, P005, P006	P009
C10_T1 à T3 – 3 graffitis noirs	ALK OPH	C01, C02, C08, C09	P003, P004, P005, P006	P009

Tableau 9.5 : Résultats des analyses infrarouges effectuées sur les graffitis et les pièces de comparaison. [Abréviations utilisées, ALK OPH : résine alkyde orthophthorique, NCL : résine nitrocellulosique, CaCO₃ : carbonate de calcium, PR112 : C.I. Pigment Rouge 112].

Conclusions des examens

La peinture rouge prélevée sur les graffitis des cas **C03**, **C04**, **C05** et **C06** présente une composition chimique indifférenciable (Figure 9.16). Ces derniers présentent également une composition chimique indifférenciable des:

- Bonbonnes de peinture en spray de référence rouges **P010**, **P011** et **P012**. Ces trois bonbonnes sont de mêmes marques et mêmes modèles, les bonbonnes **P011** et **P012** étant également du même lot de production.
- Traces de peinture rouge prélevées sur les pièces **P001** (cagoule), **P002** (gants cuir) et **P003-P005** (gants coton).

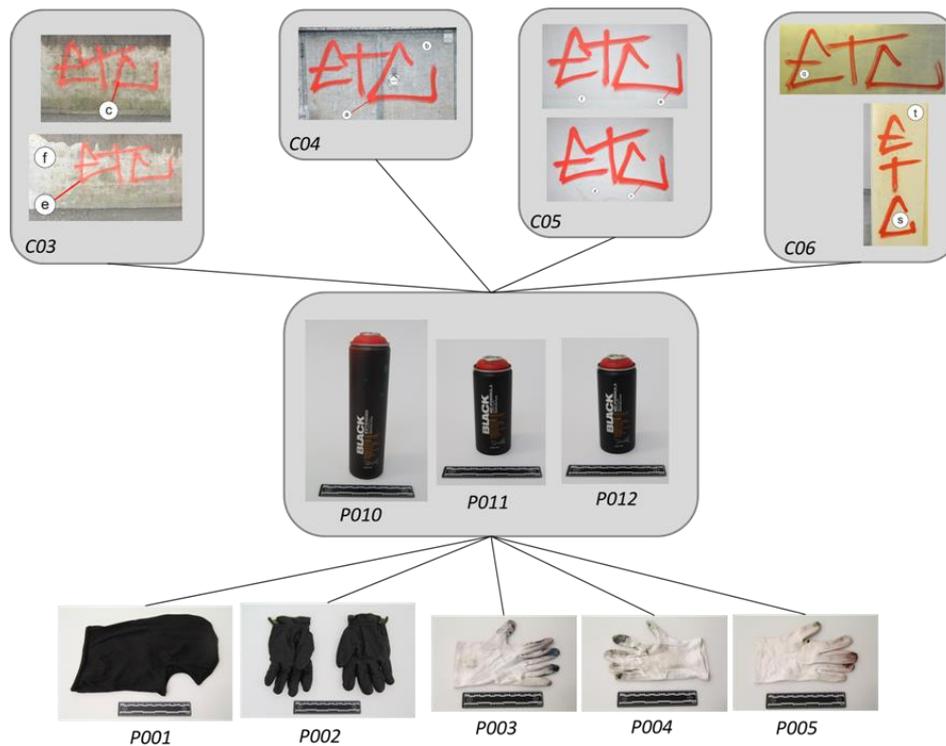


Figure 9.16 : Résumé des correspondances chimiques observées entre les échantillons de peinture rouge.

La peinture noire prélevée sur les graffitis des cas **C01**, **C02**, **C08**, **C09** et **C10** présente une composition chimique indifférenciable (Figure 9.17). Ces derniers présentent également une composition chimique indifférenciable des:

- Bonbonne de peinture en spray de référence noire **P009**. Les bonbonnes de peinture en spray **P007** et **P008** ont une composition chimique différente des autres bonbonnes et n'ont présenté aucune correspondance chimique avec les échantillons analysés.
- Traces de peinture noire prélevées sur les pièces **P003-P006** (gants coton).

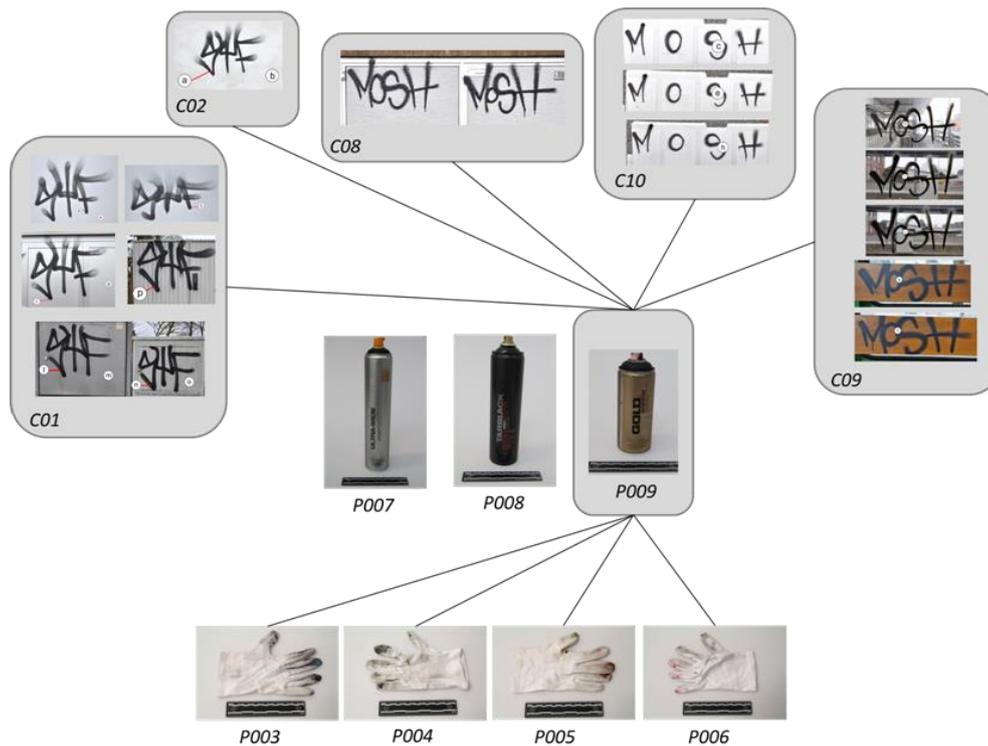


Figure 9.17 : Résumé des correspondances chimiques observées entre les échantillons de peinture noire.

Le rapport demandé est de type « analytique », et ne se prononce donc que sur les liens chimiques entre les échantillons. Les étapes d'interprétation permettant d'exprimer la valeur probante des résultats analytiques n'ont donc pas été effectuées dans cette étape initiale.

Le but est maintenant de comparer les résultats de ce cas, traités à l'aide des statistiques multivariées, et en utilisant volontairement la totalité des mesures à disposition. Il a été choisi de traiter également celles dont la qualité a été jugée trop mauvaise dans un premier temps afin d'illustrer les avantages d'une procédure multivariée pour les identifier. L'exemple sera basé sur les peintures rouges uniquement.

9.3.5 L'apport des statistiques multivariées

Les échantillons provenant des graffitis

Les prélèvements de 7 graffitis provenant des divers endroits de la ville ont tous été effectués par grattage et récupérés dans des morceaux de papiers pliés. Il en résulte que la séparation de la peinture de son support est rendue très difficile (Figure 9.18). Les mesures infrarouges ont donc également dues être adaptées à la qualité des prélèvements. Principalement, il n'était pas toujours possible d'écraser suffisamment les

échantillons, et les mesures saturaient fréquemment pour les pics principaux, qui se sont avérés par la suite être également liés aux contaminations. La zone empreinte des spectres présente donc des variations plus importantes d'intensité, qui sont principalement dues à une transmittance moindre des échantillons. Néanmoins les pics caractéristiques sont visibles et la catégorisation chimique de la peinture est possible. Par contre, les mesures répliquées n'étaient pas toujours reproductibles et il est arrivé pour certains échantillons que seuls un ou deux spectres soient considérés exploitables.

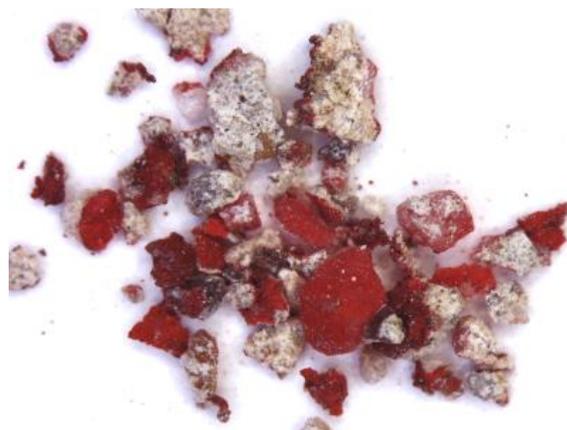


Figure 9.18 : Illustration de la peinture prélevée du graffiti C03, avec une très forte contamination du support, nécessitant une préparation des échantillons plus délicate.

La PCA effectuée sur ces données est particulièrement intéressante (Figure 9.19). En effet les peintures des graffitis C03 et C06 comportent des pics de contamination provenant du support, principalement du carbonate de calcium (CaCO_3). Certains répliqués sont plus fortement marqués par ces contaminations, alors que d'autres ont pu être préparés et mesurés dans de meilleures conditions. La première composante principale est fortement affectée par les pics du carbonate de calcium (Figure 9.20). Cela se répercute sur la PCA par une tendance linéaire de certains répliqués, en direction des mesures de référence provenant du support. Pour le reste, les autres mesures des autres graffitis sont toutes groupées et présentent des spectres indifférenciables les uns des autres (Figure 9.21).

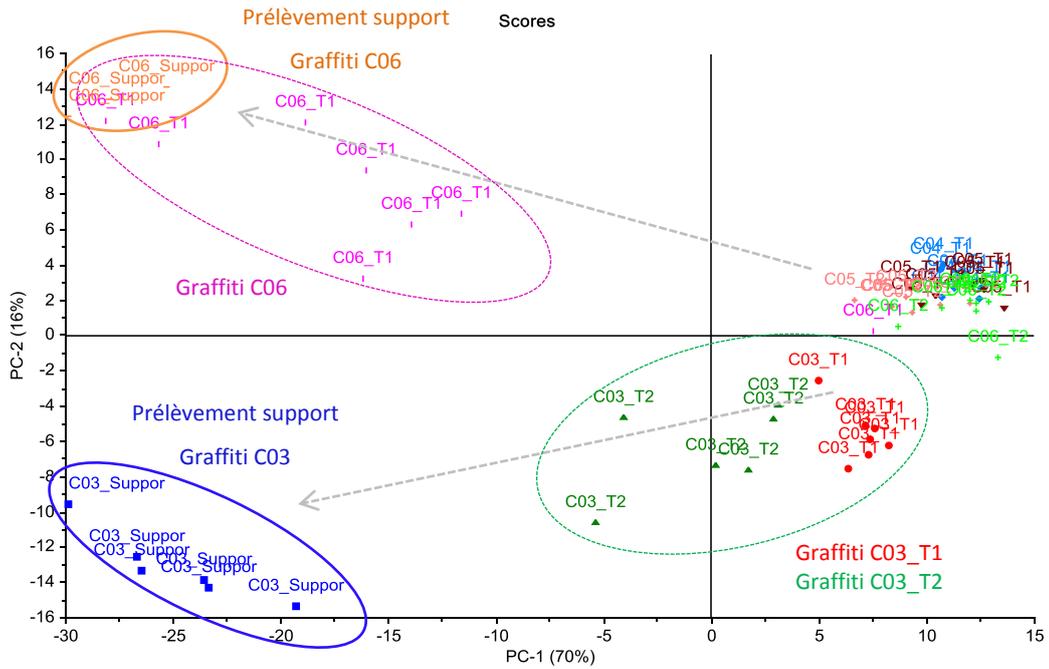


Figure 9.19 : PCA effectuées sur toutes les mesures provenant des graffitis ainsi que deux prélèvements de référence des supports de C03 et C06 respectivement.

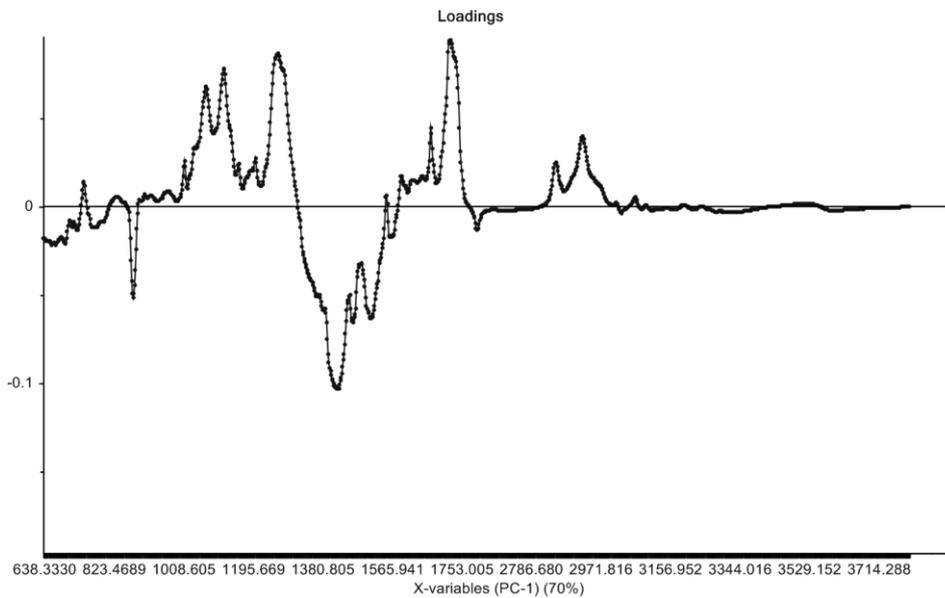


Figure 9.20 : Illustration du loading de la première composante principale (70% de variance expliquée), qui comporte une très large influence négative pour le pic centré sur 1400cm^{-1} , attribué au carbonate de calcium provenant du(des) support(s).

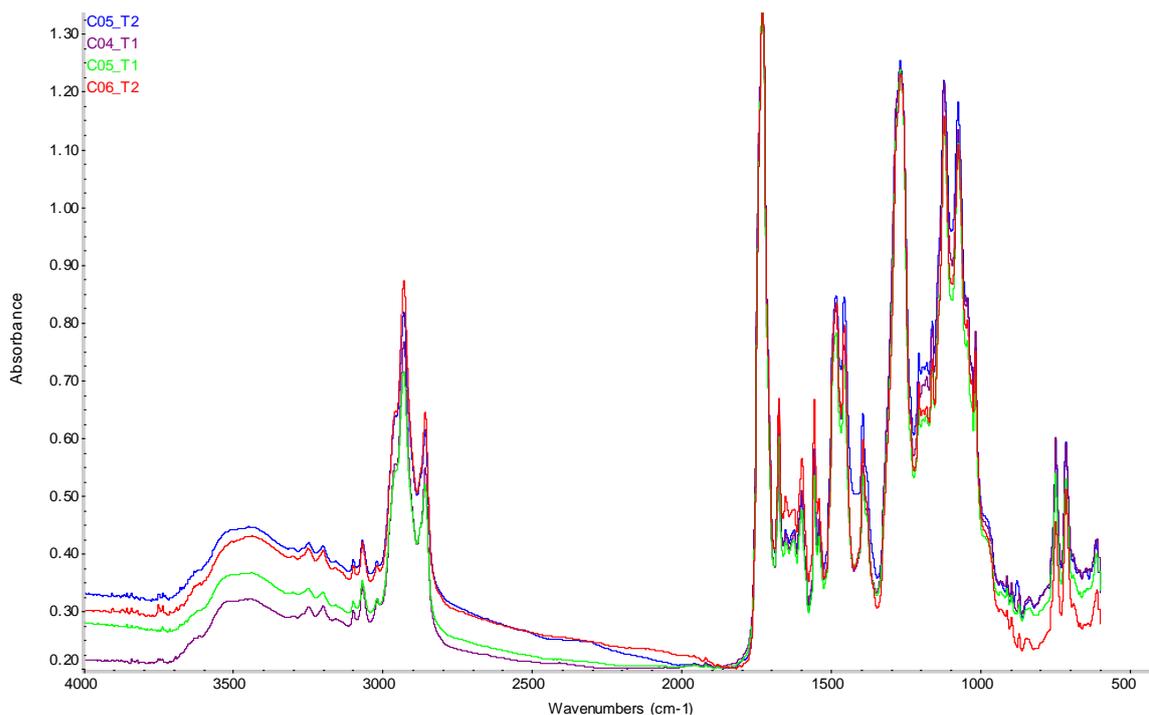


Figure 9.21 : Illustrations des spectres indifférenciables de C04_T1, C05_T1, C05_T2 et C06_T2. La résine principale est de type ALK OPH.

Pour les autres échantillons présentant une contamination, le graffiti C06_T1 comporte une seule mesure qui n'est pas affectée par la contamination et qui est indifférenciable du groupe formé des autres graffitis. Pour les graffitis C03, en plus de comporter également une contamination par le carbonate de calcium (Figure 9.22), les spectres sont légèrement séparés du reste des mesures à cause d'une absorbance moindre sur certains pics. Cet effet est particulièrement visible lorsqu'observés en % transmission (Figure 9.23), qui permet de se rendre compte que les échantillons ne transmettent que très peu de l'illumination infrarouge initiale. Ils possèdent en effet une ligne de base à environ 65% de transmission, ainsi que des pics dont le maximum n'est qu'à 20% de transmission. Cet effet est typiquement observé sur des échantillons opaques ou trop épais, tels que cela avait été remarqué lors de la préparation des échantillons et des mesures.

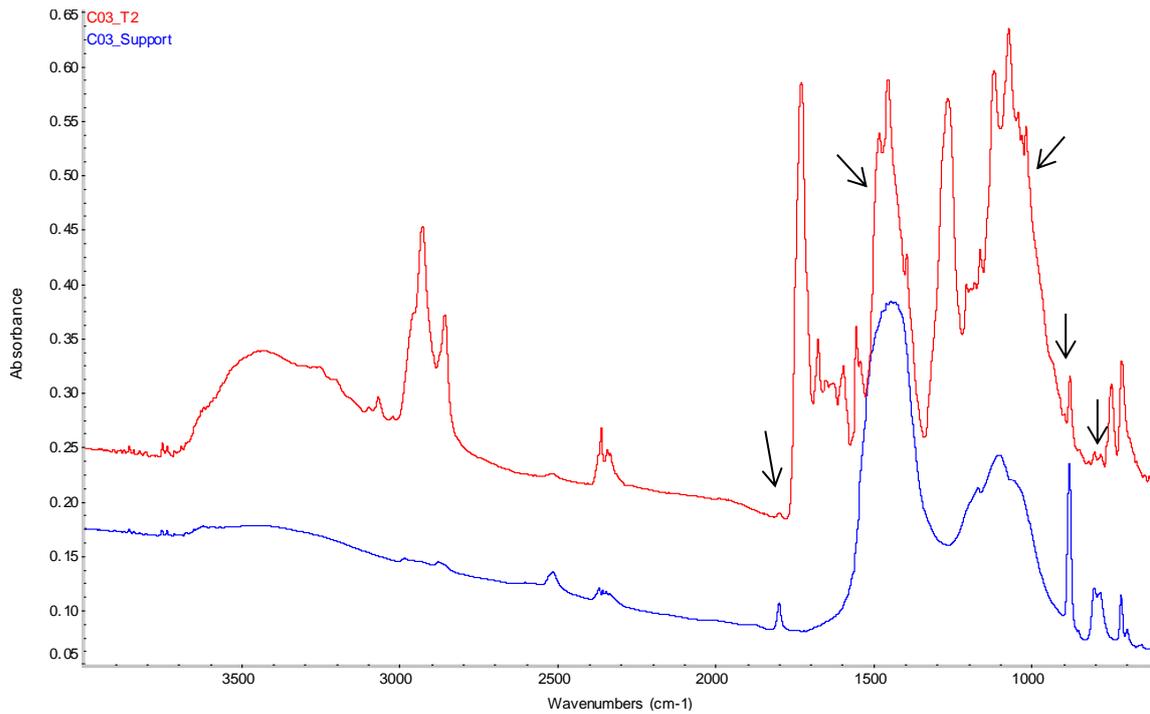


Figure 9.22 : Illustration de la peinture du graffiti C03_T2 ainsi que des pics provenant de la contamination de son support (flèches), composé de carbonate de calcium principalement (CaCO_3).

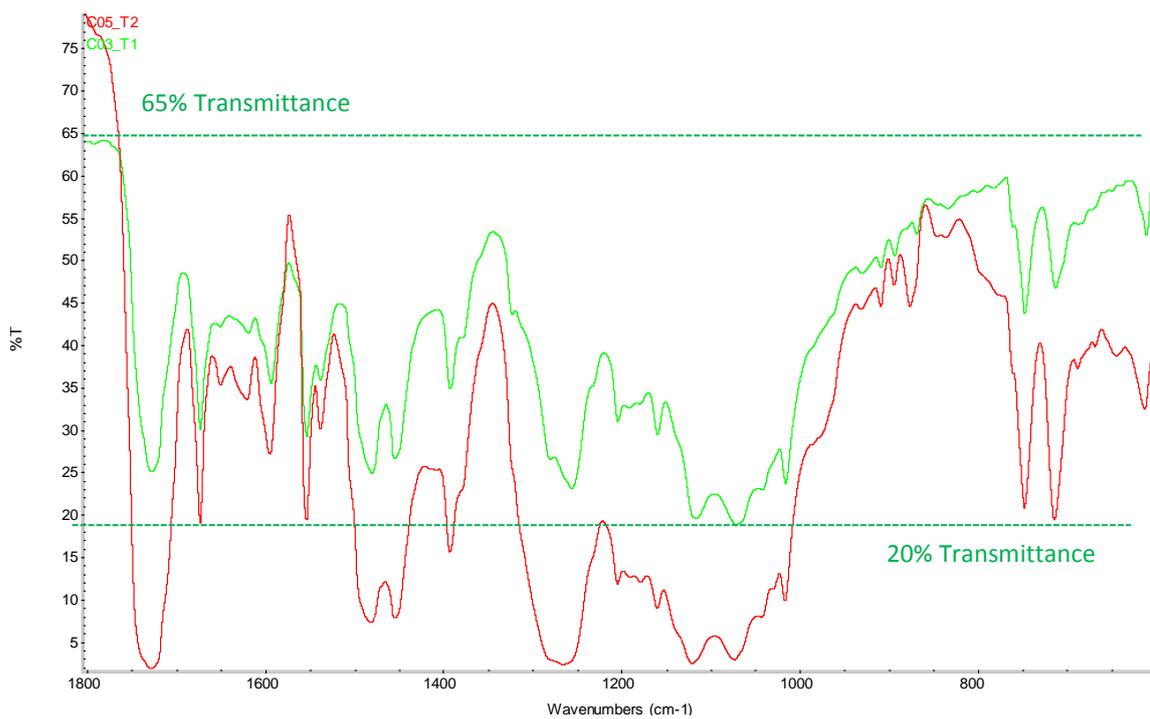


Figure 9.23 : Comparaison des mesures de C05_T2 avec C03_T1 selon leur % transmittance. Un trop faible domaine de transmittance est couvert par C03_T1 (ligne de base trop basse et sommets des pics pas assez hauts).

Les valeurs de corrélation entre les mesures de tous les graffitis ont été calculées et sont présentées en Figure 9.24. Pour les prélèvements C04_T1, C05_T1, C05_T2 et C06_T2, toutes les valeurs de corrélation entre échantillons (inter) se trouvent être en majorité

inférieures à 0.3, et certaines se confondent avec les valeurs d'intravariabilité (inférieures à 0.05). Pour l'échantillon C06_T1 les valeurs sont beaucoup plus hautes à cause de la contamination du support, mis à part pour un spectre qui avait pu être mesuré correctement et qui se trouve confondu avec les autres échantillons. La situation est intermédiaire pour les échantillons C03_T1 et C03_T2, qui présentent une contamination moins importante, mais un manque de transmission globale sur l'ensemble du spectre (épaisseur trop importante). De manière générale ces valeurs de corrélation sont très hautes et attestent d'une qualité de spectre mauvaise.

On remarque également qu'indépendamment l'une de l'autre, la PCA ainsi que la mesure de la corrélation ont fourni des résultats similaires et cohérents entre eux.

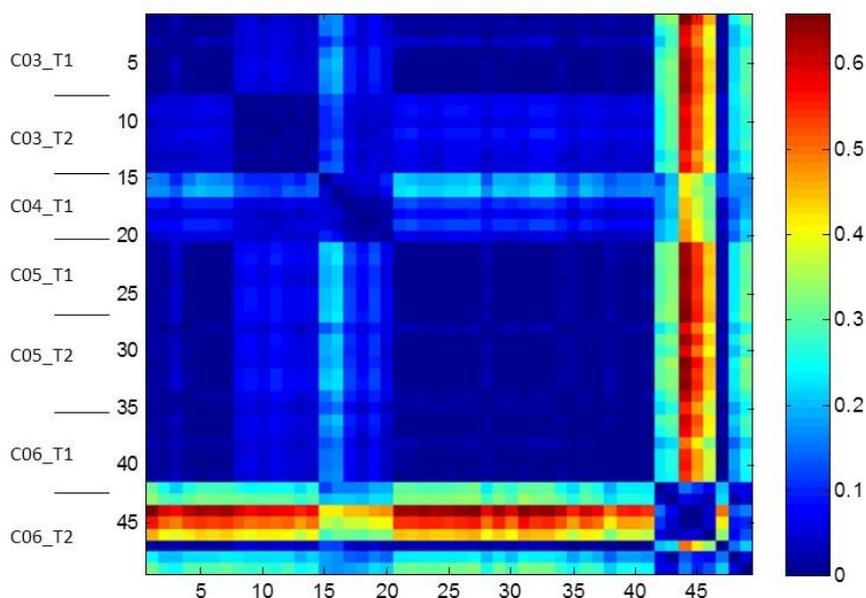


Figure 9.24 : Valeurs de corrélation calculées pour les graffitis C03 à C06.

Les échantillons provenant des traces

L'analyse des gouttelettes de peinture présentes sur les pièces de vêtements transmises était particulièrement difficile à cause de leur petite taille. Ces dernières faisaient en effet entre 10-30 microns de diamètres et, lorsqu'écrasées et placées sur la pastille de KBr pour analyse FTIR, elles ne parvenaient pas toutes à couvrir entièrement une fenêtre de 50x50µm. Dans ces conditions, des fenêtres plus petites ont parfois été utilisées, et il arrivait également qu'une partie du rayonnement initial atteigne le détecteur sans atténuation et provoque des lignes de base avec une plus haute absorbance

(respectivement plus faible transmittance). De plus, cette procédure ne permettait pas de faire de nombreuses mesures par gouttelette écrasée, d'où la nécessité d'échantillonner plus largement et d'analyser de nombreux prélèvements différents.

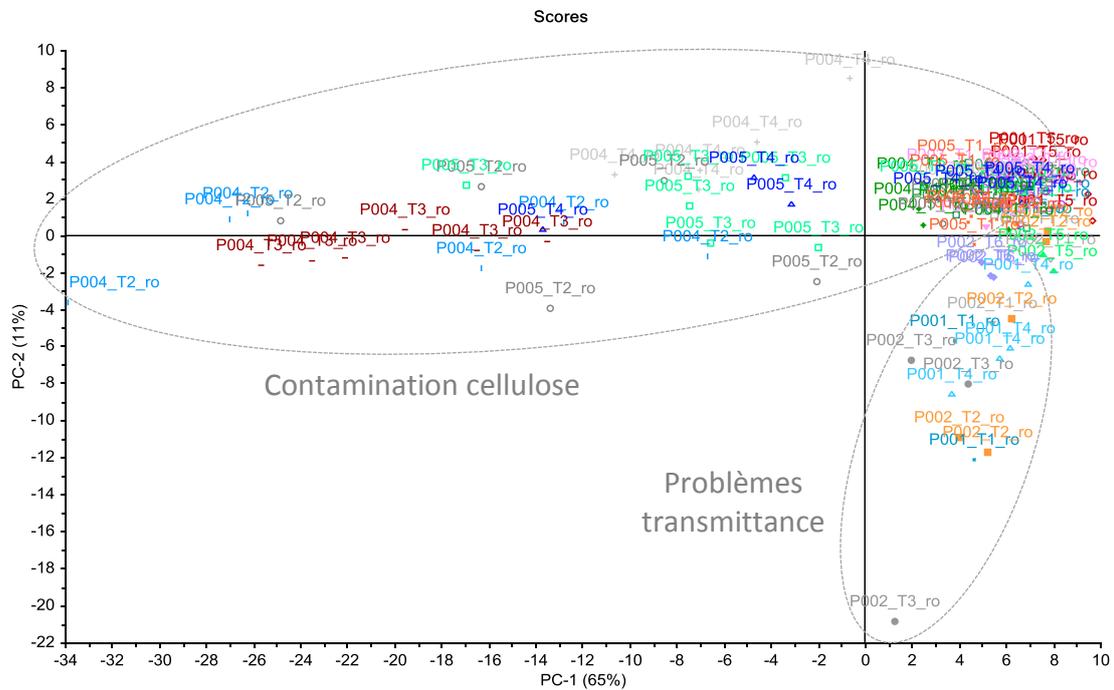


Figure 9.25 : PCA effectuée sur les gouttelettes et traces de peintures rouges prélevées sur les vêtements séquestrés.

La plupart des mesures restent indifférenciables et forment un grand groupe dans les valeurs positives de PC1 et PC2 (Figure 9.25). La principale variation observée dans le jeu de données est représentée selon la composante principale 1 (65% de variance), dont le loading est illustré Figure 9.26. Seuls les échantillons rouges provenant des pièces P004 et P005 sont séparés du reste des échantillons selon cette composante principale. Cette dernière présente deux structures de pics très caractéristiques : premièrement un pic très important à 3350cm^{-1} et un ensemble de pics aux alentours de 1030cm^{-1} . Ces deux signaux sont caractéristiques de la cellulose, qui se retrouve en très grande proportion dans le coton, à la base des pièces P004 et P005. Les échantillons provenant des pièces P004 et P005 possèdent donc une contamination du coton, qui s'explique par la difficulté à prélever les gouttes sans retirer conjointement de petits fragments de fibres. Il faut remarquer toutefois que les prélèvements de la pièce P003 étaient plus aisés et ne présentent pas cette contamination par le coton.

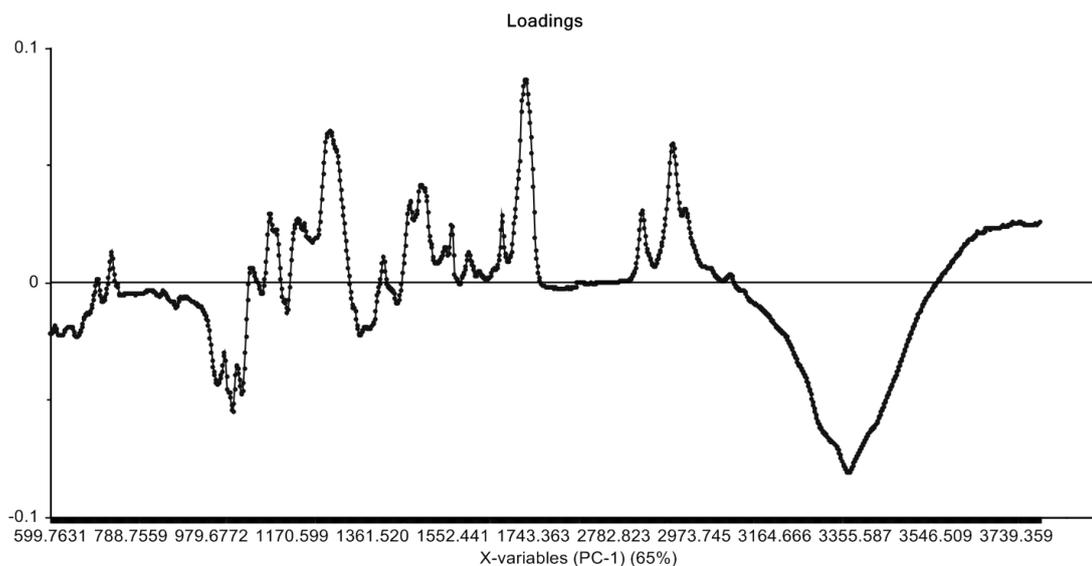


Figure 9.26 : Loading de la première composante principale (65% de variance expliquée), qui modélise principalement la contamination des peintures par la cellulose contenue dans le coton (influence négative).

Une deuxième séparation est observée selon l'axe de la composante principale 2 (11% de variance). Cette variance affecte plus particulièrement les mesures répliquées de 4 prélèvements (2 sur la pièce P001 et 2 sur la pièce P002). L'observation du loading plot indique principalement un ensemble de pics aux environ de 1000cm^{-1} (Figure 9.27), qui correspond à une pente ascendante⁵² sur les répliques en question (Figure 9.28). Il s'agit ici de nouveau d'un problème de transmittance des mesures, dues à la combinaison d'une fenêtre trop petite et de prélèvements pas bien écrasés et/ou laissant passer une partie du rayonnement initial jusqu'au détecteur (Figure 9.29). Ces différences provoquent de légères différences d'intensité relatives dans les spectres. Les échantillons présentant cette pente ascendante, ont tous un domaine de transmittance n'excédant pas 40-75%, et sont donc considérés comme des mesures non idéales.

⁵² Il faut rappeler que les mesures ont toutes été prétraitées au préalable et que cette pente correspond donc à une erreur systématique n'ayant pas pu être corrigée suffisamment par le SNV et le detrending.

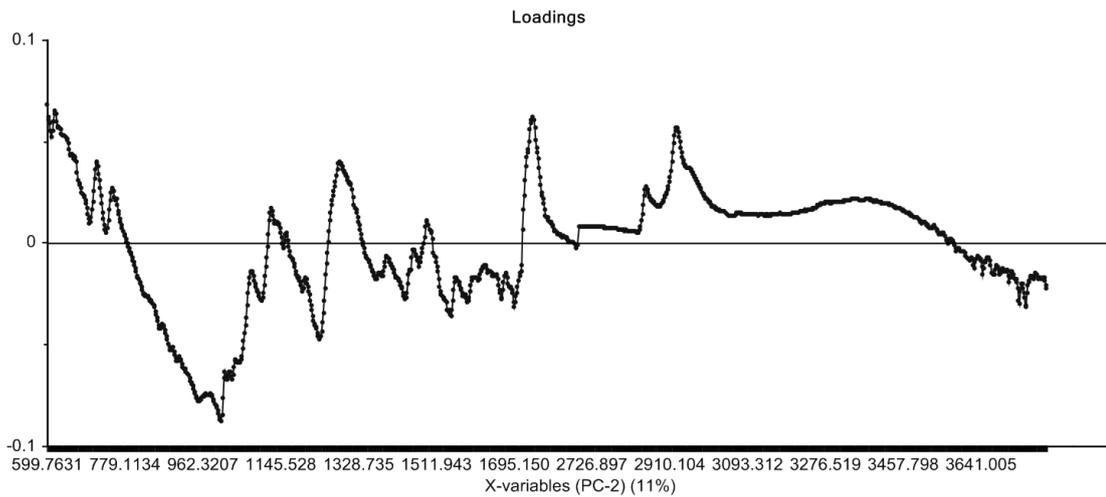


Figure 9.27 : Loading de la deuxième composante principale (11% de variance expliquée), qui modélise principalement un problème de transmittance des mesures produisant une voute sur les spectres (influence négative).

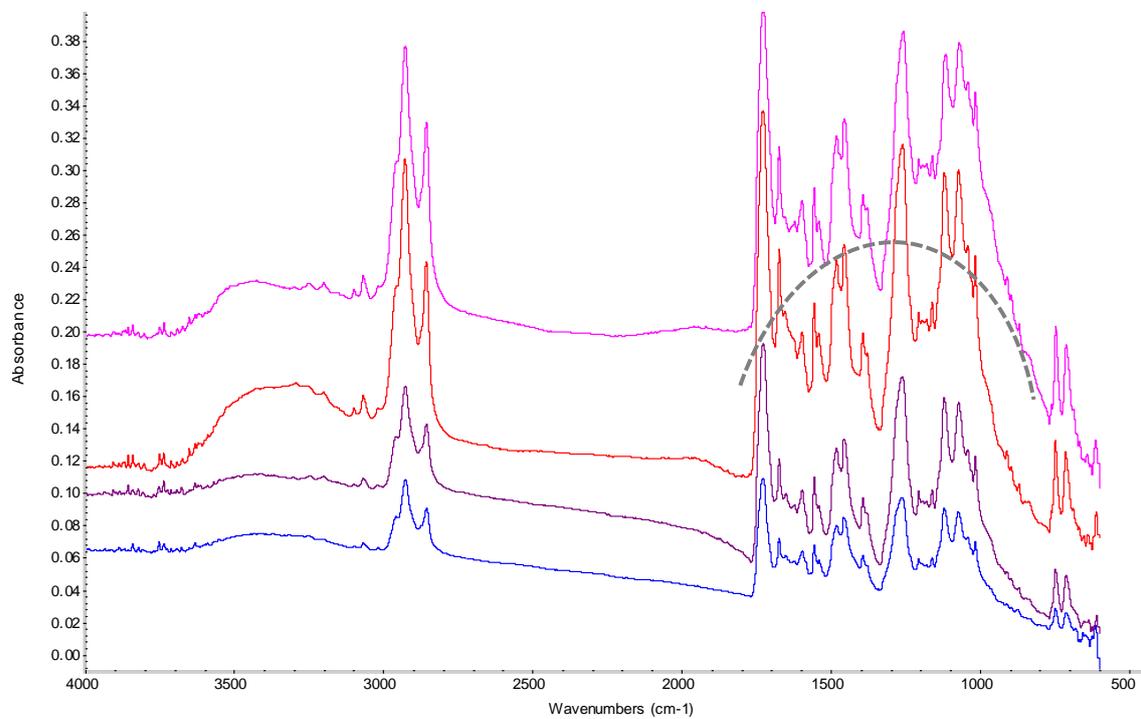


Figure 9.28 : Illustration des mesures influencées négativement par la deuxième composante principale (absorbance, échelle commune), qui comportent une pente ascendante aux environs de 1000cm^{-1} .

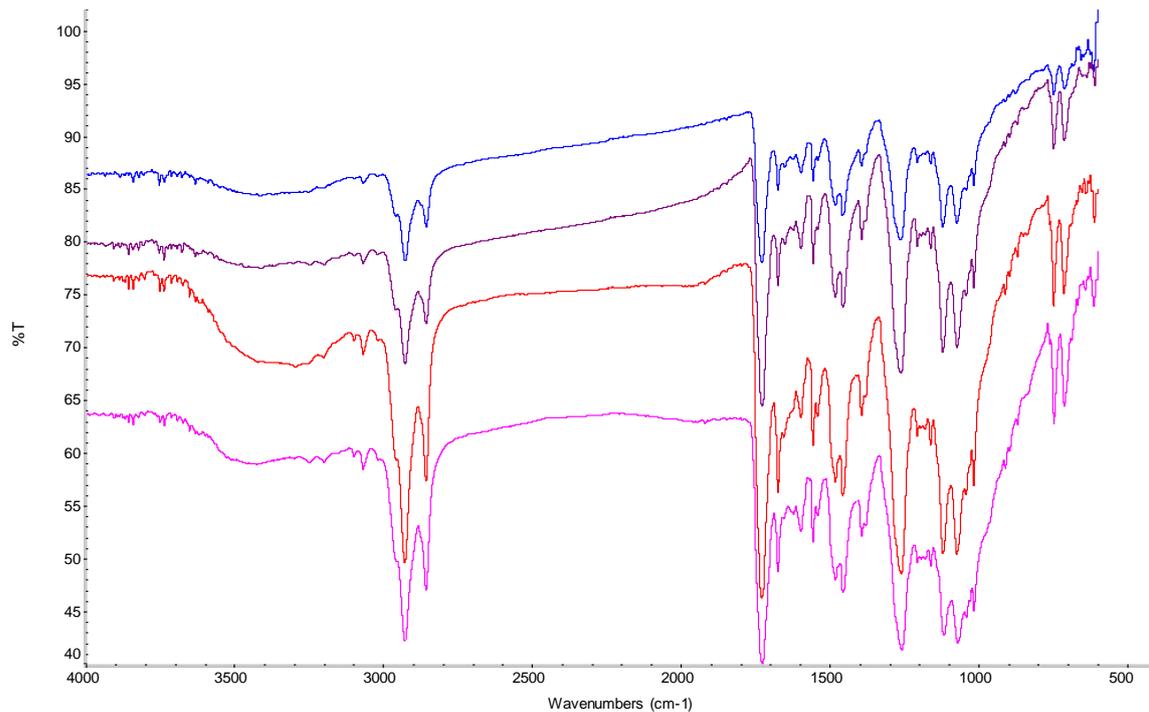


Figure 9.29 : Illustration des mesures influencées négativement par la deuxième composante principale (transmittance, échelle commune). Les échantillons qui présentent cette pente comportent tous un manque de transmittance de leurs spectres, avec des domaines d'environ 40-75%.

Les valeurs de corrélation pour ces traces sont, tout comme pour les graffitis, relativement hautes et synonymes de mesures de qualité insuffisante pour certaines (Figure 9.30). Bien que les valeurs soient principalement inférieures à 0.1, il y a tout de même certaines valeurs extrêmes allant jusqu'à 0.6, pour les échantillons provenant de P004 et P005 principalement. Ces deux dernières pièces ont montré la plus forte contamination visible sur la PCA.

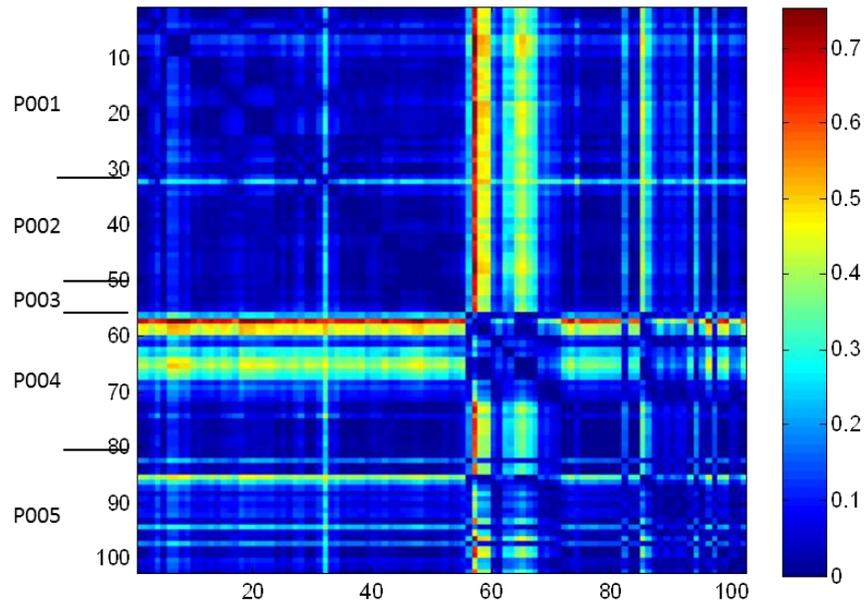


Figure 9.30 : Valeurs de corrélation calculées pour les traces prélevées de P001 à P005.

Mis à part ces valeurs extrêmes pouvant être expliquées par une mauvaise prise de spectre et/ou qualité d'échantillons, on ne remarque pas d'autres tendances parmi les corrélations calculées. Aucune trace ne semble avoir de différences significatives par rapport aux autres. Les mesures, aussi bien d'intra-variabilité que d'inter-variabilité, se trouvent être du même ordre de grandeur.

Bonbonnes de références

Les trois bonbonnes de référence rouges ayant été transmises sont de la même marque et du même modèle, à savoir « *Mtn Black* ». La pièce P010 est de plus grande contenance (600ml), contre 400 ml aux P011 et P012. Les pièces P011 et P012 proviennent en outre du même lot de production. Afin de produire des mesures de référence comparables, les peintures de référence ont été préparées en respectant un temps de secouage de 3min, mais mesurées dans les mêmes conditions que les graffitis ainsi que les traces sur les vêtements. Elles ont ainsi été effectuées avec une fenêtre de mesure plus petite que conseillée. La PCA des 7 mesures répliquées effectuées sur les préparations est illustrée dans la Figure 9.31.

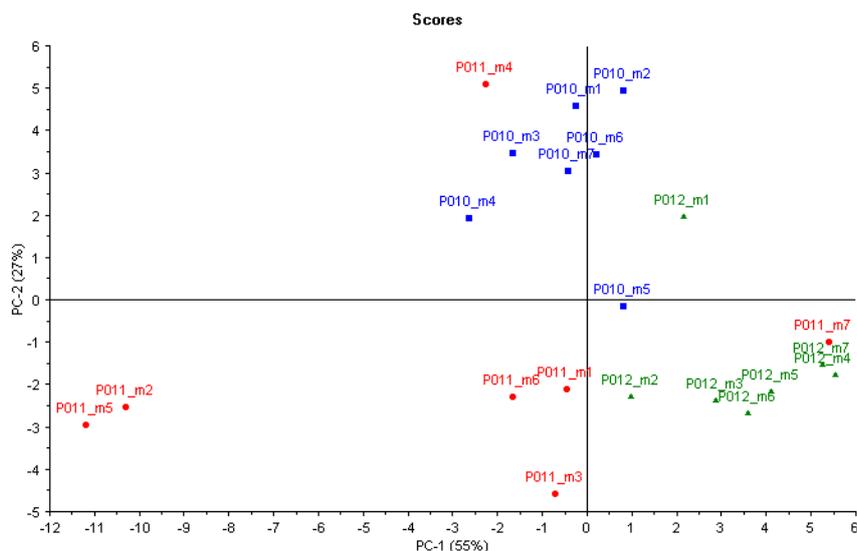


Figure 9.31 : PCA des bonbonnes rouges de référence P010, P011 et P012.

L'échantillon P011 est le plus variant des trois et couvre l'entièreté du domaine du score-plot. Les deux autres bonbonnes sont, en ce sens, indifférenciables de P011 car se recouvrent à son domaine de variation. La différenciation entre P010 et P012 est plus délicate à déterminer. En effet deux mesures se croisent⁵³ et empêchent la formation de deux groupes distincts. La plus large séparation se fait selon la deuxième composante et concerne les pics principaux de la résine. Ces derniers sont les premiers concernés par les effets liés à la préparation des échantillons (épaisseur principalement) et, comme ces différences ne se font pas entre des pics de plusieurs composés – qui seraient synonymes de proportions distinctes – il n'est pas possible de conclure à une différenciation des échantillons. Il faut tout de même remarquer que ces mesures sont davantage variantes car effectuées dans les mêmes conditions que les graffitis et les traces, avec une fenêtre de mesure plus petite que recommandée.

Les valeurs de corrélation entre les mesures sont illustrées en Figure 9.32. On remarque que les valeurs de corrélation pour des mesures effectuées sur la même peinture (intra) sont relativement hautes, et se trouvent plutôt dans les valeurs extrêmes observées dans la population générale des bonbonnes (section 8.4). C'est principalement le cas pour P011, qui possède quelques valeurs supérieures à 0.03 correspondant à deux répliques. Pour le reste, les valeurs de corrélation entre les échantillons (inter) se superposent aux valeurs de corrélation au sein des échantillons (intra).

⁵³ Ce sont respectivement les spectres P010_m5 et P012_m1.

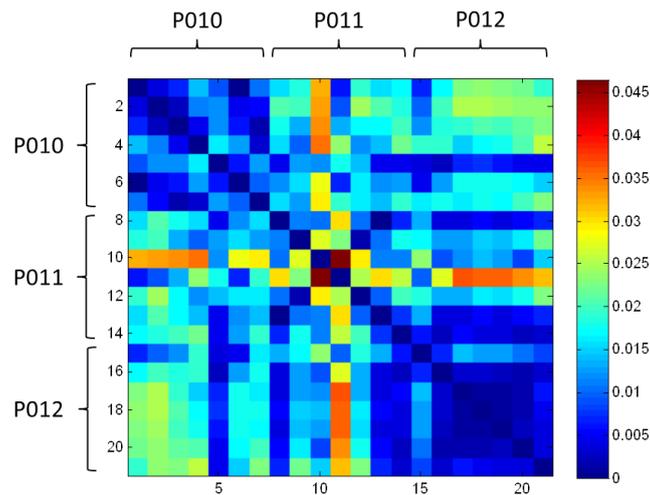


Figure 9.32 : Valeurs de corrélation calculées pour les bonbonnes P010 à P012.

Evaluation du lien analytique

La prise de décision de (non-) différenciation des différents spectres mesurés peut être décidée en s’aidant du rapport f_{intra}/f_{inter} calculé entre chaque paire d’échantillons. Pour le cas en question il y a un minimum de 15 pièces et de nombreux prélèvements (7 graffitis, 3 bonbonnes, 5 pièces avec de nombreuses traces⁵⁴), soit au minimum 105 comparaisons deux-à-deux à effectuer.

Afin d’illustrer l’entièreté de la procédure les comparaisons seront effectuées à partir du graffiti C05_T1, qui sera comparé aux autres échantillons. On va chercher à définir si ce dernier présente des valeurs de corrélation différentes des autres graffitis, des traces retrouvées sur les habits du suspect, et finalement des bonbonnes de peinture de comparaison.

La Figure 9.33 présente les valeurs de corrélations individuelles des 7 répliques du graffiti C05_T1 face aux autres prélèvements. Le Tableau 9.6 regroupe les valeurs médianes de corrélation pour les comparaisons en question, ainsi que la valeur du LR (f_{intra}/f_{inter}) calculée à partir de la population d’intérêt. En l’occurrence il s’agit ici de la population des *graffitis de couleurs rouges et de composition chimique OPH*.

⁵⁴ Les traces individuelles trouvées sur chacune des pièces P001 à P005 devraient idéalement être considérées comme étant chacune un prélèvement unique à comparer. Pour les besoins de l’illustration et selon les éléments qui ont été présentés en section 9.3.5, les différentes traces prélevées sur chacune des pièces seront considérées comme un groupe non différencié.

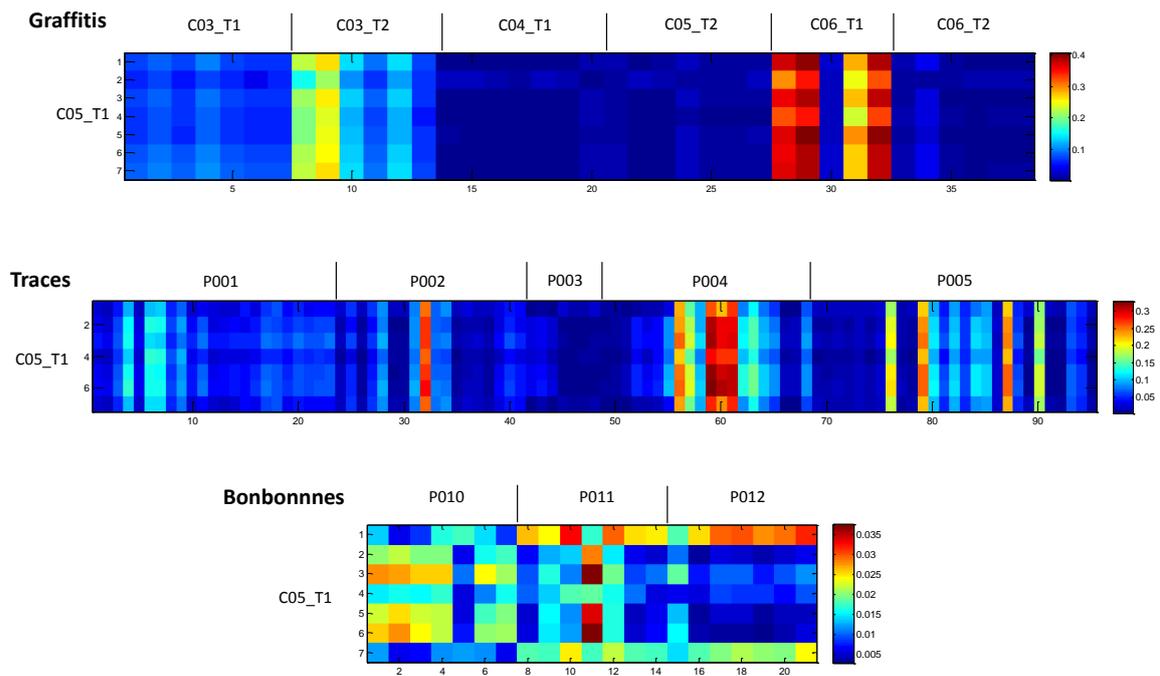


Figure 9.33 : Valeurs de corrélation calculées entre le prélèvement C05_T1 (7 répliques) et les autres éléments de comparaison, respectivement graffitis, traces et bonbonnes.

Comparaison effectuée C05_T1 vs	Médiane des valeurs de corrélation obtenues (k)	Probabilité k		LR (f_{intra}/f_{inter})	Remarques
		Intra (f_{intra})	Inter (f_{inter})		
C03_T1	0.0728	0.42	10.75	0.04	Contamination mur
C03_T2	0.1229	~0	3.60	~0	Contamination mur
C04_T1	0.0043	29.36	0.73	40.21	
C05_T2	0.0105	44.83	1.56	28.73	
C06_T1	0.2690	~0	0.04	~0	Contamination mur
C06_T2	0.0102	45.08	1.51	29.85	
P001	0.0516	1.01	10.91	0.09	Qualité des spectres
P002	0.0361	7.66	7.84	0.97	Qualité des spectres
P003	0.0100	45.19	1.48	30.53	
P004	0.0784	0.04	10.27	0.003	Contamination coton
P005	0.0370	7.00	8.09	0.86	Contamination coton
P010	0.0173	29.72	2.82	10.53	
P011	0.0162	32.08	2.60	12.33	
P012	0.0085	44.58	1.26	35.38	

Tableau 9.6 : Comparaisons à l'aide de la valeur de corrélation et calcul du LR pour l'échantillon C05_T1, comparé aux autres prélèvements du cas.

Les résultats du Tableau 9.6 montrent que les valeurs de corrélation entre le graffiti C05_T1 et les graffitis C04_T1, C05_T2 et C06_T2, de même que les traces de peintures rouges retrouvées sur la pièce P003, ainsi que les trois bonbonnes de comparaison P010, P011 et P012, sont plus probables si les échantillons proviennent de la même bonbonne plutôt que de bonbonnes différentes.

Les autres pièces présentent des valeurs de corrélation qui, au contraire, sont plus probables si les échantillons proviennent de bonbonnes différentes. Néanmoins l'observation et la discussion effectuée auparavant sur ces mêmes mesures a montré que de fortes contaminations étaient présentes (mur pour les graffitis, coton pour les traces sur les habits), ainsi qu'une qualité de spectre parfois insuffisante due à la taille des échantillons.

Un certain nombre de spectres, moyennant une justification de la part de l'expert, peuvent être retirés des comparaisons statistiques car ils possèdent des mesures trop aberrantes (p.ex. forte contamination identifiée). Dans cette première partie, et afin d'illustrer la procédure, ces mesures ont été conservées.

A titre de comparaison, les valeurs de LR calculées à l'aide des meilleures mesures uniquement, sélectionnées sur la base des PCA effectuées et de leur inspection visuelle, sont respectivement de (Tableau 9.7):

Comparaison effectuée C05_T1 vs	LR calculé à l'aide de toutes les mesures	LR calculé à l'aide des meilleures mesures
C03_T1	0.04	0.03
C03_T2	~0	0.03
C04_T1	40.21	37.75
C05_T2	28.73	39.19
C06_T1	~0	3.53
C06_T2	29.85	39.56
P001	0.09	2.52
P002	0.97	35.07
P003	30.53	39.49
P004	0.003	33.17
P005	0.86	15.52
P010	10.53	38.58
P011	12.33	34.55
P012	35.38	38.04

Tableau 9.7 : Comparaison des LR calculés avec la totalité des mesures effectuées, ainsi qu'avec une sélection des meilleurs réplicas uniquement.

Ainsi, mis à part les graffitis C03, tous ont présenté des valeurs de corrélation qui soutiennent que les échantillons proviennent d'une même bonbonne plutôt que d'autres bonbonnes de source inconnue. De nouvelles mesures des graffitis C03 sont

recommandées afin de minimiser encore davantage l'éventuelle contamination par le mur ainsi que la transmission moindre sur leur domaine.

En définitive, la possibilité qu'ils proviennent d'une autre bonbonne que P010, P011 et P012 n'est pas exclue à ce stade, mais les comparaisons visuelles effectuées soutiennent davantage un problème instrumental lié à la nature des échantillons que d'une différence réelle de composition.

Evaluation au niveau source

L'évaluation finale des résultats au niveau de la source peut s'effectuer selon les hypothèses suivantes :

- H1 : L'une des bonbonnes P010, P011 ou P012 a été utilisée pour réaliser le graffiti C05_T1
- H2 : Une autre bonbonne que P010, P011 ou P012, de source inconnue, a été utilisée pour réaliser le graffiti C05_T1

Le LR prend alors la forme suivante, qui intègre les trois bonbonnes sous forme de propositions multiples ayant chacune une probabilité 1/3 d'être rencontrée⁵⁵:

$$\begin{aligned}
 LR &= \frac{Pr(E_c, E_k | H1, I)}{Pr(E_c, E_k | H2, I)} = \frac{1}{\gamma_c} \cdot \frac{f_{intra}(k | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k | E_c, H2, I)} \\
 &= \frac{1}{\gamma_c} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{f_{intra}(k_{P010} | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k_{P010} | E_c, H2, I)} \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{f_{intra}(k_{P011} | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k_{P011} | E_c, H2, I)} \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{f_{intra}(k_{P012} | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k_{P012} | E_c, H2, I)} \right) \right] \quad (50) \\
 &= \frac{1}{0.05} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{29.72}{2.82} \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{32.08}{2.60} \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{44.58}{1.26} \right) \right] = 388.4
 \end{aligned}$$

Les fréquences de l'indice de similarité k ont été évaluées selon la population des alkydes orthophthaliques rouges. Selon les éléments à disposition et les circonstances du cas, nous pouvons conclure qu'il est environ 400 fois plus probable d'observer ces résultats si l'une des bonbonnes P010, P011 ou P012 a été utilisée pour réaliser le graffiti C05_T1, plutôt que l'hypothèse inverse qui soutient qu'une autre bonbonne que P010, P011 ou P012, de source inconnue, a été utilisée pour réaliser le graffiti C05_T1.

⁵⁵ Sans autre information à disposition on estime que la chance qu'une bonbonne ait été utilisée plutôt qu'une autre est équiprobable. Si par contre l'une d'elles semblait neuve et non utilisée, ou qu'une autre possédait des taches de peinture fraîches par exemple, alors on aurait pu modifier ces probabilités et accorder davantage de poids à l'une des bonbonnes.

Evaluation au niveau activité

L'évaluation du cas au niveau de l'activité nécessite de connaître davantage de données circonstanciées, ainsi que d'avoir à disposition des informations sur la ou les versions du suspect quant à la présence de traces sur ses habits, ainsi que d'une ou plusieurs bonbonnes sur les lieux. La plupart de ces informations sont manquantes pour le cas en question⁵⁶ et des présupposés seront utilisés à titre d'exemple. Il s'agit en l'occurrence de :

- On considère que les bonbonnes P010, P011 et P012 ont été retrouvées à côté du graffiti C05_T1, et que l'une d'entre elles a visiblement été utilisée pour effectuer ce dernier. On cherche donc à exprimer le lien entre ces dernières et les vêtements du suspect afin d'évaluer son implication au niveau de l'activité.
- Concernant l'explication à la présence éventuelle de traces de peinture sur ses vêtements, le suspect reconnaît avoir utilisé des bonbonnes de peinture en spray chez lui 3 jours avant son arrestation, pour effectuer un dessin artistique.
- Bien que la totalité des vêtements transmis possèdent des traces de peinture rouge, l'évaluation des résultats est faite pour la cagoule uniquement (P001). Cette dernière appartient au suspect et est plus pertinente dans l'éventualité de graffitis illégaux effectués dans des lieux publics.

Sur la base de ces estimations les hypothèses formulées sont les suivantes :

- *H1 : le suspect, portant la cagoule, a utilisé l'une des bonbonnes P010, P011 ou P012 pour peindre le graffiti.*
- *H2 : le suspect n'a rien à voir dans l'incident.*

La formule du LR est ainsi égale à :

$$LR = \frac{Pr(E_c, E_k | H1, I)}{Pr(E_c, E_k | H2, I)} = \frac{b_0 t_x + b_x \gamma_c t_0}{b_x \gamma'_c} \cdot \frac{f_{intra}(k | E_c, H1, I)}{f_{inter}(k | E_c, H2, I)} \quad (51)$$

Le LR au numérateur exprime la probabilité d'observer un transfert de 17 gouttelettes de peinture rouge si le suspect a effectivement réalisé le graffiti ($t_x=0.95$), et qu'aucune

⁵⁶ Le cas ainsi que le rapport original avaient été traités en tant que rapport analytique uniquement.

gouttelette n'était présente auparavant en tant que bruit de fond ($b_0=0.3$). Cette dernière probabilité de retrouver 0 gouttelettes sous forme de bruit de fond est estimée relativement basse car le suspect a effectué des activités au contact de peintures récemment et que l'on s'attend donc à retrouver un ou plusieurs groupes de gouttelettes. La probabilité de transfert de gouttelettes est haute, car il a été démontré par des expériences que les personnes et objets aux environs du lieu d'utilisation de la bonbonne sont fortement exposés au nuage aérosol et que des gouttelettes se retrouvent aussi bien à l'avant qu'à l'arrière du sujet [110]. La deuxième possibilité pour expliquer la présence de ces gouttelettes rouges au numérateur est que le suspect ait effectivement effectué le graffiti mais qu'aucune peinture n'ait été transférée sur ses habits ($t_0=0.05$), et que les 17 gouttelettes observées possèdent les mêmes caractéristiques que les peintures de comparaison ($\gamma_c=0.05$) et proviennent du bruit de fond ($b_x=0.6$).

Au dénominateur, il faut exprimer ces mêmes probabilités selon l'hypothèse inverse, que le suspect n'a rien à voir avec l'incident, et donc que les gouttelettes sur ses habits proviennent uniquement du bruit de fond ($b_x=0.6$ et $\gamma_c=0.05$).

Le LR prend alors la forme suivante :

$$LR = \frac{0.95 \cdot 0.3 + 0.05 \cdot 0.6 \cdot 0.05}{0.6 \cdot 0.05} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{22.11}{3.98} \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{9.05}{7.23} \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{6.11}{8.4} \right) \right] = 19.97$$

Ce résultat est très faible car combine un ensemble de raisons défavorables, notamment : 1) le suspect ayant effectué des activités récentes à l'aide de bonbonnes en spray, il est attendu qu'il possède un fort bruit de fond sur ses habits, réduisant par la même occasion la valeur probante des gouttelettes retrouvées sur ces derniers. Finalement, 2) le lien analytique entre les gouttelettes et la bonbonne de référence est très faible car les gouttelettes prélevées ont été difficiles à mesurer et présentent un % transmission très faible sur l'ensemble de leur spectre.

Ainsi, selon les éléments à disposition et les circonstances du cas, nous pouvons conclure qu'il est environ 20 fois plus probable d'observer ces résultats si le suspect, portant la cagoule, a utilisé l'une des bonbonnes P010, P011 ou P012 pour réaliser le graffiti, par rapport à la proposition alternative que le suspect n'a rien à voir dans l'incident.

9.4 CONCLUSION

Ce chapitre a présenté l'application de méthodes statistiques sur des exemples de cas pratiques. Deux éléments principaux sont mis en évidence, et ont été constaté dans chacun des exemples traités.

1. L'évaluation statistique des spectres au moyen d'une mesure de la corrélation et d'un calcul de LR permet de produire une mesure objective et transparente, qui soutient ce que beaucoup de praticiens observent visuellement. Cette procédure permet donc de justifier aussi bien qualitativement que quantitativement pourquoi deux spectres doivent ou non être considérés comme indifférenciables. Les peintures étant évaluées selon des caractéristiques de *classes*, il est important de se rappeler que les conclusions évoquées ci-dessus ne concernent que la spectroscopie infrarouge et la discrimination par cette dernière uniquement.
2. A côté de ça, il a également été démontré que les données provenant de cas sont bien souvent problématiques à cause de leur état et de leur quantité limitée. Elles produisent souvent des mesures extrêmes inutilisables statistiquement. Dans ces situations les méthodes exploratoires comme la PCA permettent de visualiser l'ensemble des données et de se faire une idée générale de la situation. Bien souvent, cela permet de confirmer qu'il s'agit d'un problème de contamination ou de collecte des spectres. Par inférence, cela permet par la suite d'expliquer les causes de ces mesures aberrantes et de justifier de les considérer ou non dans l'évaluation.
3. Le dernier point concerne la sensibilité actuelle des méthodes statistiques. Sous la forme présentée dans ce travail, d'infimes différences d'absorption dans un pic minoritaire, bien que significatives, peuvent être « noyées » dans la masse d'information représentée par les autres milliers de variables. Et, même si ces dernières n'ont peut-être pas la même signification chimique et qu'elles sont moins pertinentes, elles seront traitées identiquement par les méthodes statistiques. Cet effet est surtout marqué pour le calcul de la corrélation, qui fonctionne sur une comparaison globale des spectres. La PCA, en revanche,

fonctionne sur le principe de cibler en premier les variables responsables d'une large variance dans les données. Si ces dernières correspondent aux petits pics significatifs, une sélection de l'intervalle en question permet de maximiser ces différences. D'autres mesures, telles que la distance de Mahalanobis par exemple, incluent les notions de covariance dans leur calcul. L'utilisation d'une dérivée première ou seconde peut également permettre de cibler ces variations, au risque cependant que toutes les autres variables subissent le même traitement. Même si des solutions semblent exister ou pouvoir être développées, elles n'arriveront que difficilement à égaler l'expérience et l'expertise d'un contrôle humain. Définir une variable ou une région pertinente ne fait pas partie des procédures que l'on peut automatiser.

Chapitre 10

DISCUSSION FINALE

L'objectif principal de cette recherche était de fournir une aide objective et statistique à l'expert lors de la comparaison de deux spectres de peintures en spray. Afin d'atteindre ce but, il a fallu avant tout identifier et analyser tous les paramètres qui peuvent avoir une influence sur le spectre mesuré. Les paragraphes qui suivent développent et discutent les principaux résultats obtenus, à savoir la mesure du spectre, la comparaison des spectres, ainsi que le rôle de l'expert et de l'outil statistique dans ce processus.

10.1 DISCUSSION FINALE

Lors de la présence de graffitis sur un bien public ou privé, le lésé peut déposer plainte pour acte de vandalisme ou dommage à la propriété. Dans le but d'identifier l'auteur de cet acte, trois possibilités s'offrent au forensicien. 1) À l'aide de la peinture prélevée du(des) graffiti(s), une comparaison directe peut avoir lieu avec des bonbonnes de peinture en spray retrouvées chez le suspect. 2) Une comparaison indirecte est également possible lorsque des habits sont séquestrés et que ces derniers comportent des gouttelettes de peinture consécutives au sprayage. 3) En l'absence de bonbonnes de comparaison, l'analyse de la peinture et une recherche dans une banque de données permet de fournir des informations d'enquête (marque ou modèle).

Aujourd'hui les analyses suivent une séquence analytique logique, allant du général au particulier et privilégiant les techniques non destructives à haut pouvoir discriminant. La

procédure de comparaison se base sur le protocole ACE : respectivement une Analyse de la trace, une Comparaison avec le matériel de référence à disposition et finalement une Evaluation des résultats selon deux hypothèses alternatives sur la base d'un raisonnement Bayésien.

L'étape d'analyse proposée dans ce manuscrit est basée sur la spectroscopie infrarouge (FTIR), qui possède des pouvoirs discriminants très hauts (0.94-0.97) et permet la caractérisation de la(les) résine(s) principale(s), des matière(s) de charge(s) et des pigment(s). Malgré la qualité évidente de la technique, des critiques ont mis en évidence le manque d'études fondamentales sur la comparaison des spectres infrarouges ainsi que le manque d'objectivité dans la prise de décision [7].

Un questionnaire, présenté au chapitre 8, et envoyé aux experts dans le domaine des peintures, a permis de mettre en évidence des disparités dans l'évaluation des concordances/discordances entre deux spectres infrarouges. De manière générale pour les cas simples, les experts suivent une tendance similaire, malgré quelques différences de niveau dans l'échelle verbale utilisée. Cependant, dès que les cas deviennent plus complexes, les réponses se diversifient et il devient plus difficile de justifier les opinions avancées. De petites différences d'intensités observées sur certains pics sont considérées par certains comme significatives, alors que d'autres les attribuent davantage à une variabilité analytique, ou à une variabilité intrinsèque à la peinture.

Dans ce contexte, ce travail s'est concentré sur l'apport des statistiques multivariées dans le but d'aider à pallier ce problème. Plus spécifiquement, le but était d'étudier d'un point de vue statistique l'influence de chacune des étapes de la procédure analytique, ainsi que leur effet sur le spectre infrarouge résultant. La volonté exprimée dans ce travail était donc de fournir aux praticiens des outils objectifs, afin qu'ils puissent justifier leurs observations non pas uniquement sur leur expérience et leurs connaissances, mais sur des données chiffrées exprimant des corrélations ou des probabilités.

Ainsi les différentes étapes de la procédure analytique ont été étudiées individuellement afin d'identifier les éventuelles sources de variabilité, de comprendre leur nature et de les corriger ou les minimiser.

Le chapitre 3 traitait de l'optimisation de la méthode FTIR. L'objectif principal était d'obtenir des spectres infrarouges reproductibles, exempts de variabilité non-désirée et, par analogie, représentés par l'information chimique uniquement. A cette fin, il a fallu minimiser autant que possible la variabilité spectrale par une mesure optimisée. L'influence statistique des paramètres de mesure sélectionnés (résolution, nombre de scans, épaisseur, type d'échantillon et taille de la fenêtre de mesure) a été testée à l'aide de designs expérimentaux. Ces derniers ont permis de mettre en évidence les facteurs influents, ainsi que les interactions entre ces derniers. Toutefois, l'utilisation de designs expérimentaux factoriels *fractionnés* a retreint les possibilités d'étudier les interactions d'ordre 2 et supérieures avec suffisamment de degrés de liberté.

Concernant les résultats obtenus, ces derniers sont applicables à la transmission sur KBr. Si d'autres méthodes de préparation venaient à être utilisées, alors d'autres paramètres peuvent influencer l'allure générale des spectres et d'autres facteurs peuvent être significatifs. Les résultats du design expérimental correspondent également à une optimisation de l'intra-variabilité des peintures. En ce sens, il est démontré que la transmission KBr est une méthode stable et possédant une faible intra-variabilité. Une procédure a également été mise en place afin d'identifier les éventuelles erreurs instrumentales trop importantes pour être corrigées, et qui nécessiteraient de nouvelles mesures d'échantillons. Dans ces situations, même une correction appropriée ne permettrait pas d'éliminer totalement ces influences et les données ainsi mesurées ne seraient pas adaptées à une utilisation statistique subséquente.

Une fois la mesure infrarouge optimisée, les principaux prétraitements utilisables ont été testés au chapitre 4. La séquence de correction proposée dans le manuscrit (SNV + Detrending) visait un objectif essentiel: être la plus flexible possible et dénaturant un minimum les données brutes afin de garantir une systématique dans la correction et le traitement des données. Les tests effectués ont également montré que l'utilisation du detrending n'était pas nécessaire dans tous les cas de figure et devait être utilisé que lorsqu'une forte ligne de base ou une pente sont observées sur le spectre. Les résultats ont aussi montré que le type de prétraitement dépend du jeu de données et que d'autres prétraitements plus spécifiques pourraient fournir des résultats meilleurs dans d'autres circonstances. Les dérivées premières et secondes en l'occurrence sont très sensibles aux

« pentes » présentes dans les spectres. Un jeu de données pour lesquels d'infimes différences sont attendues peut potentiellement fournir de très bons résultats à l'aide de ces corrections, en gagnant en sensibilité sur quelques variables pertinentes. Cependant les mêmes traitements sur un autre jeu de données fourniraient des spectres très (trop) bruités, inutilisables pour effectuer des comparaisons.

Il a été montré également que les méthodes de sélection de variables permettaient de simplifier le jeu de données en éliminant l'information non pertinente. De très nombreuses variables du spectre infrarouge sont corrélées et peuvent donc être simplifiées et/ou éliminées. Une comparaison de méthodes de sélection manuelles, séquentielles et stochastiques a été effectuée et leurs performances calculées. Cependant, pour les jeux de données étudiés et à l'aide des techniques employées, elles ne permettaient pas d'améliorer davantage les capacités de différenciation que proposent les prétraitements. Deux situations peuvent être rencontrées : 1) la discrimination de nombreux échantillons hétérogènes avec des compositions variées, pour lesquels un nombre de variables conséquent est nécessaire, et 2) la discrimination d'échantillons présentant une composition a priori très proche, pour lesquels une sélection plus drastique des variables peut s'avérer utile. Dans cette deuxième situation, les variables principales n'ont plus d'intérêt discriminatif puisqu'elles sont a priori similaires sur tous les échantillons, et il est alors intéressant de cibler plus spécifiquement les variables mineurs, responsables de l'information discriminante.

Dans l'approche de cas pratiques, il est donc préférable d'avoir une procédure de correction standard – à savoir l'utilisation de SNV + Detrending, ainsi qu'une sélection des variables pertinentes par intervalles (600-1850 et 2700-3800 cm^{-1}) – et de laisser l'opportunité à l'expérimentateur, par la suite, de tester davantage de traitements plus spécifiques.

L'élément primordial est de comprendre le jeu de données, identifier ce qui pose problème, et réfléchir aux corrections qui permettraient d'améliorer la qualité des spectres. Le rôle que tient l'expérimentateur dans l'interprétation des données est donc indispensable.

Une fois des spectres de qualité obtenus et correctement prétraités, les chapitres suivants se sont focalisés sur l'amélioration de la discrimination des peintures à l'aide des techniques chimiométriques.

Le chapitre 5 a présenté une étude de marché de 74 bonbonnes de peinture en spray représentatives du marché suisse au moment de l'étude. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie infrarouge, et les capacités de différenciation visuelle et statistiques ont été comparées. Les techniques exploratoires telles que la PCA se sont montrées très efficaces sur les jeux de données en question, et permettent d'obtenir des performances de discrimination identiques à l'observation visuelle des spectres, tout en minimisant le temps nécessaire, les risques d'erreurs ainsi que la subjectivité associée à la prise de décision. Des techniques de classification supervisées ont également été testées, afin d'étudier les capacités prédictives d'un échantillon inconnu face à une banque de données. La méthode SIMCA a fourni les meilleurs résultats, respectivement un taux de classification correcte de ~95%, associé à des faux négatifs et faux positifs inférieurs à 10%, respectivement 5%.

L'étude de marché effectuée a permis également d'étudier les relations existantes entre des peintures de différentes marques et modèles. Certaines sont commercialisées sous des noms différents mais proviennent du même producteur. Bien que non confirmée, l'idée que les deux peintures soient en tous points identiques n'est cependant pas exclue. Il se peut également que le seul élément distinguant ces deux peintures soit un ou plusieurs additifs mineurs, qui ne sont pas nécessairement détectés ou visibles en spectroscopie infrarouge. Ces derniers peuvent cependant être mis en évidence à l'aide d'autres techniques alternatives. Il est donc important d'utiliser une séquence analytique cohérente et de ne surtout pas conclure à une identification de source commune sur la seule base de la spectroscopie infrarouge.

Une autre situation abordée dans le travail concerne les différences entre lots de production, qui a été traitée au chapitre 6. Certaines différences peuvent apparaître dans des peintures d'une ligne de production et affecter les bonbonnes qui en sont issues. Dans ces circonstances, il n'est pas exclu que des bonbonnes de mêmes marques et mêmes modèles présentent des spectres différents. Il a été montré que les différences

affectent principalement la composition en pigments de la peinture. La couleur est l'un des éléments vérifiés lors des contrôles qualité, et peut être potentiellement corrigée lorsque la teinte n'est pas jugée satisfaisante. Des légères différences de proportion peuvent être visibles en FTIR dans certaines situations mais sont davantage mises en évidence à l'aide du Raman notamment. Leur évaluation dans des cas pratiques n'est pas encore courante et relativement peu d'exemples illustratifs sont à disposition. Parmi les recommandations principales, deux permettent de se prémunir contre une mauvaise interprétation des résultats, à savoir 1) produire du matériel de comparaison de qualité, en respectant un temps de secouage suffisant, afin d'effectuer des mesures répliquées dans de bonnes conditions, et 2) si des bonbonnes de mêmes marques et de même modèle venaient à être séquestrées, toujours les considérer comme des échantillons individuels et appliquer l'entier de la procédure sur chacune d'elles.

Ce chapitre a également traité de la production des échantillons de référence, qui est primordiale à la bonne conduite de la comparaison d'échantillons. En effet, il a été démontré que le temps de secouage de la bonbonne peut, dans certaines situations, avoir une influence directe sur les spectres mesurés. Premièrement, la nature de la peinture à l'état liquide (type de résine, viscosité, quantité de matières de charge et/ou pigments) entraîne une sédimentation plus ou moins importante des pigments dans le fond de la bonbonne. Un secouage insuffisant aura une influence directe sur le mélange et sur la quantité de pigments sprayés par la bonbonne. Deuxièmement, seule une partie des pigments utilisés dans la composition des peintures possèdent des signaux infrarouges suffisamment intenses pour être visibles sur les spectres. Même fortement concentrés, il est donc possible que les signaux d'un certain type de pigment ne soient pas visibles. Les résultats de l'étude ont démontré qu'un temps de secouage minimal de 3 min est nécessaire pour obtenir une homogénéité adéquate et des spectres présentant une réponse reproductible. Dans un cas pratique de comparaison d'une trace de peinture provenant d'un graffiti et d'une bonbonne de comparaison, il peut être nécessaire de produire davantage d'échantillons de comparaison à divers temps de secouage.

Finalement, l'un des éléments caractéristiques du travail forensique, est la nature inconnue des traces analysées. De par leur quantité et leur qualité, ces dernières ne se trouvent pratiquement jamais dans de bonnes conditions de mesures, et possèdent un

vécu qui leur a potentiellement conféré des caractéristiques propres. Dans le cadre de cette recherche le prélèvement, les éventuelles contaminations et la dégradation des peintures ont été testés sur un petit échantillonnage dans le chapitre 7. La problématique s'est principalement concentrée sur la dégradation subie par les peintures, potentiellement initiée par le rayonnement ultraviolet. Par la suite, cette dégradation a été étudiée sur un échantillonnage de six peintures. En l'espèce, il a été démontré qu'une dégradation des peintures était bel et bien présente, mais le détail de son fonctionnement reste partiellement inconnu. L'interaction avec d'autres paramètres tels que l'eau (humidité) ou la chaleur n'a pas été prise en compte, et les courbes de dégradation, suivant principalement une courbe logarithmique, ne sont pas suffisamment validées pour permettre une datation des peintures. Il est surtout important de considérer ces phénomènes lors de la comparaison avec des peintures de référence, qui n'ont pas été exposées aux mêmes conditions et pour lesquelles il faut interpréter correctement les possibles différences mises en évidence. Par la suite une étude de population de graffitis présents dans la région Lausannoise a été effectuée. Cette étude permet d'observer les effets environnementaux sur des échantillons réels, représentatifs des peintures rencontrées dans les cas pratiques. Il a été démontré que ces dernières possédaient davantage de particularités spectrales que les échantillons produits dans des conditions standards, et que les problématiques de dégradation, secouage et/ou contamination doivent être considérées avec beaucoup d'attention.

Pour terminer, les éléments présentés ci-dessus ont été combinés dans le chapitre 8 afin de proposer une méthodologie de comparaison transparente et objective. La problématique abordée concernait la comparaison des spectres deux-à-deux. Les différentes méthodes chimiométriques, comportent toutes un inconvénient majeur qui est leur dépendance aux unités des données⁵⁷. Mis à part les mesures de similarité, les autres méthodes investiguées vont toutes tenter de maximiser les différences (ou la variance dans le cas de la PCA) présente dans le jeu de données sans l'exprimer selon une échelle, ou un étalon fixe. Ainsi, à cause du manque de référentiel, il est difficile de se rendre compte de la pertinence de la séparation que l'on est en train d'observer. Chaque

⁵⁷ Les différences d'unités (transmission, absorbance, prétraités ou non, ...) ne se reflètent pas toujours de manière linéaire dans les méthodes chimiométriques et certaines seront davantage sensibles à de petites variations.

groupe peut, à son tour, être séparé davantage au sein d'une nouvelle PCA (Figure 10.1), et il n'est pas possible de se représenter le niveau de discrimination sur la seule base du graphique étudié. Se référer aux loadings est donc primordial afin d'interpréter la séparation, et déterminer si cela correspond à des différences chimiques pertinentes ou à du bruit de fond parasite. Les loadings peuvent cependant quelques fois être difficiles à interpréter.

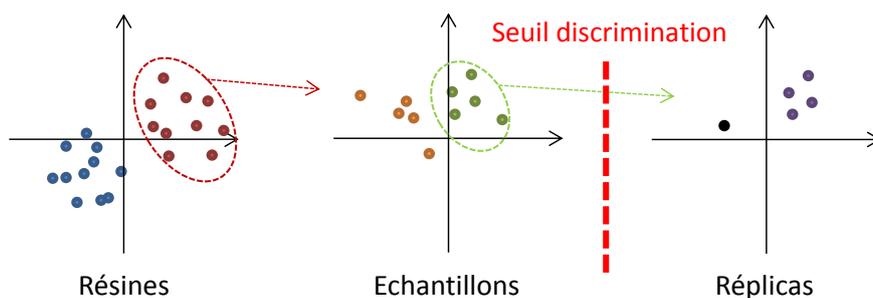


Figure 10.1 : Illustration du manque de référentiel dans la PCA. Considérés séparément, les trois exemples permettent de séparer les mesures en deux groupes distincts, cependant tous ne représentent pas le même niveau de détail.

L'utilisation des courbes de densité afin d'exprimer la similarité entre deux spectres pris deux-à-deux semble être la méthode la plus efficace, car elle s'intègre dans la procédure de comparaison telle qu'elle est actuellement effectuée, et permet également d'exprimer le résultat selon un rapport de probabilités. L'évaluation du lien entre les deux peintures, calculé selon la mesure de corrélation, fait intervenir des probabilités, et un rapport entre deux propositions alternatives, respectivement la probabilité d'observer cette valeur de corrélation si les échantillons proviennent de la même bonbonne, et la probabilité d'observer cette valeur de corrélation si les échantillons proviennent de deux bonbonnes différentes. Ainsi, à la notion de « spectres proches », il est possible, à l'aide de cette valeur, de distinguer numériquement les situations pour lesquelles les spectres sont indifférenciables, de celles où ils sont proches mais comportent tout de même certaines différences mineures. Cela permet une graduation du lien, qui n'est pas toujours évidente lorsqu'il s'agit de décrire verbalement ce qui est observé. Cette méthode présente également l'avantage d'être utilisable sur deux spectres aussi bien que sur une dizaine, et permet également de raisonner sur les risques de coïncidence fortuite avec une peinture différente mais présentant la même composition chimique.

Une autre approche consiste à utiliser une valeur palier permettant ainsi de décider si oui ou non les deux spectres sont indifférenciables. Des taux d'erreurs peuvent également être fournis tels que les risques de faux positifs (FP) ou faux négatifs (FN) selon la valeur palier en question. Cette approche alternative souffre cependant d'un problème de continuité dans l'évaluation de l'élément de preuve, qui n'est pas présente pour l'évaluation basée sur le rapport de probabilités.

Dans le cadre de cette recherche, la création des courbes de distribution a été étudiée sous plusieurs formes, afin de s'adapter au mieux aux données. Les différentes mesures de similarité et types de densités de probabilité ont été évalués sur des populations de bonbonnes et de traces, séparées respectivement par leurs couleurs et/ou type de résine principale. L'évaluation de la capacité de la méthode à attribuer correctement une source à un échantillon a été estimée à l'aide de courbes ROC, qui ont montré des résultats significatifs.

Premièrement, à l'aide d'une mesure de corrélation entre des spectres correctement mesurés et correctement prétraités, il a été montré que la distinction entre des peintures présentant des résines différentes était facile. Les valeurs de corrélation obtenues pour deux peintures différentes ne se confondent pas avec les valeurs de corrélation observées pour des peintures identiques et il n'existe pas de risque de confusion. Pour des peintures possédant le même type de résine en revanche, les principales absorptions infrarouges sont similaires et l'éventuelle distinction repose sur des absorptions provenant des constituants mineurs tels que les matières de charge, les additifs ou les pigments. Le risque de confusion est cette fois important, car la probabilité qu'une peinture différente présente un spectre infrarouge proche, voire indifférenciable, est non négligeable.

Finalement, ces éléments ont été combinés dans des formules de rapports de vraisemblance (LR, Likelihood Ratio), qui permettent de raisonner sur la valeur probante des indices et de les exprimer de manière transparente. Deux niveaux de propositions ont été testés selon des cas pratiques dans le chapitre 9. Au niveau de la *source*, le lien entre une trace de peinture inconnue (graffiti en l'occurrence) et une bonbonne de référence est exprimé, et fait intervenir la fréquence d'apparition des caractéristiques de la peinture. Au niveau de l'*activité*, l'implication d'un suspect dans l'activité criminelle est

évaluée, et fait intervenir les notions supplémentaires de transfert et de présence de peintures en bruit de fond. Les formules proposées peuvent être utilisées dans la pratique, mais nécessitent d'être réévaluées selon les propositions des parties dans les cas particuliers.

La dernière partie de cette discussion concerne le rôle que doit prendre l'expert dans la procédure de comparaison analytique. Le chapitre 9 s'est concentré sur l'application des procédés mis en place dans les chapitres précédents à des cas pratiques. Cela a permis de montrer que les outils statistiques proposent de très nombreux avantages, tels que la possibilité de traiter de nombreuses données simultanément, un gain de temps, un gain d'objectivité, une systématique dans la discrimination, ainsi qu'une minimisation des risques d'erreurs (inattention, biais). Cependant certains risques sont également présents, et l'expert doit être capable de les identifier. Avoir une confiance aveugle envers les statistiques n'est certainement pas une bonne manière de procéder, et la connaissance aussi bien des mécanismes et des principes de ces méthodes statistiques, que des peintures dans leur ensemble, est nécessaire pour interpréter les résultats. Il faut donc prendre le meilleur de ces deux techniques et les combiner.

A titre d'exemple, le domaine des traces digitales a connu un important développement ces dernières années, soutenu par une réelle volonté d'apporter une évaluation statistique à la comparaison des résultats. La procédure de comparaison des traces digitales, basée sur le protocole ACE, et autrefois effectuée visuellement par des personnes entraînées, est aujourd'hui partiellement automatisée à l'aide d'algorithmes efficaces. La recherche dans les bases de données est effectuée statistiquement, puis l'étape humaine est conservée pour la vérification et la prise de décision. La vision de l'expert et son importance dans la globalité du processus a ainsi été combinée à l'évaluation quantitative et statistique des résultats, qui est proposée en tant qu'aide. L'implémentation de cette procédure a permis d'économiser des ressources ainsi que du temps passé sur les cas. En définitive, l'utilisation de l'outil statistique s'est développée pour répondre à un besoin réel, et parce que les données à disposition le permettaient.

En parallèle le domaine de l'expertise en écritures et signatures reste principalement basé sur l'expérience. Les avancées technologiques ne permettent pas (encore) de substituer

la notion « d'expert », nécessaire à la prise de décision. Les données à disposition (corps de texte manuscrits) ne peuvent pas être décrites statistiquement et de nombreuses observations ne peuvent pas être automatisées. La comparaison est finalement davantage axée sur la procédure, l'expérience, l'entraînement, et sur la notion d'expertise du domaine, que sur l'outil.

Le domaine des peintures présente davantage de similitudes avec les traces digitales. Les données utilisées (spectroscopiques) sont adaptées à une utilisation statistique et à une évaluation chiffrée du moyen de preuve. On peut quantifier la similarité entre deux peintures sur la base de leurs spectres infrarouge. On peut exprimer une décision de manière probabiliste, selon l'appartenance à une population plutôt qu'à une autre. On peut effectuer des recherches dans des bases de données importantes, calculer des fréquences d'apparition ou des probabilités de correspondance fortuite. Cependant, les quelques exemples illustrés dans ce travail ont tous, d'une manière ou d'une autre, démontré que l'étape humaine restait nécessaire. L'identification de mesures aberrantes, la détection de contaminations, de mesures saturées, ou d'échantillons dégradés font partie de ces connaissances spécialisées qui ne peuvent pas, en l'état actuel, être remplacées par une procédure statistique. Même les résultats statistiques nécessitent parfois une vision spécialisée afin d'être correctement interprétés. Une autre manière de voir l'expérience avait été mentionnée par Alphonse Bertillon, alors chef du laboratoire d'identification criminelle du laboratoire de Paris: « *On ne regarde que ce qu'on voit, et on ne voit que ce qu'on a déjà à l'esprit* ».

Il est donc plus facile de reconnaître les éléments pertinents d'un cas lorsque cela correspond à des situations déjà rencontrées. Sans une formation et une expérience adéquate, les problèmes évoqués ci-dessus, tels que des mesures aberrantes par exemple, ne viendront pas à l'esprit d'une personne novice observant un graphique de PCA, alors qu'un expert pourra facilement les identifier, les expliquer et éventuellement les corriger.

En définitive cette recherche a montré que l'utilisation d'outils statistiques peut être très puissante et d'une grande aide à la prise de décision de l'expert, lorsque ils sont manipulés correctement. Cependant, à ce jour, ils ne peuvent pas substituer une

formation adéquate et une expérience pratique du domaine, car un soutien humain présente (traduction libre de [152]): « ... *l'intérêt de rendre possible la prise en compte d'une multitude de détails imparfaitement reconnus et difficiles à définir ou à cataloguer, impossibles à appréhender statistiquement* ».

10.2 PERSPECTIVES

Au moment de définir le prolongement naturel de ce travail, il est difficile de choisir un axe de recherche principal. Chaque section mériterait, individuellement, d'être développée et traitée de manière approfondie. Les éléments présentés ci-dessous semblent néanmoins particulièrement intéressants à développer.

Comme présenté dans la discussion, les prétraitements ont été choisis dans une optique d'utilisation systématique, et de nombreuses situations pourraient bénéficier de prétraitements spécifiques, qui n'ont pas pu toutes être testées dans ce travail. Une approche systématique de l'effet des prétraitements sur la discrimination d'un large set d'échantillons pourrait permettre une identification plus précise des solutions en fonction des attentes (discrimination, comparaison deux-à-deux). La possibilité d'utiliser des prétraitements adaptés à chacune des méthodes chimiométriques est également intéressante, car il a été montré par exemple que les dérivées fonctionnaient très bien avec les méthodes de régression (PLS-DA notamment), alors que les méthodes de correction de la diffusion fonctionnaient mieux avec les méthodes exploratoires telles que la PCA et les Clusters.

L'utilisation de bases de données combinées à des recherches chimiométriques n'est, en pratique, pas encore d'actualité. En ce sens, des essais d'implémentation permettraient d'identifier les besoins spécifiques de ces recherches et, surtout, d'estimer précisément leurs performances. Les programmes commerciaux commencent à intégrer d'autres alternatives à la recherche classique, et des solutions « open source » et faciles d'accès pourraient favoriser leur potentielle utilisation.

La partie sur la dégradation des peintures est sans doute le chapitre nécessitant le plus de développement. Ces expériences ont été réalisées dans un but exploratoire, et sur un

échantillonnage restreint. Bien que le phénomène de photo-oxydation ait été mis en évidence sur la totalité des peintures dans la région $2800-3200\text{ cm}^{-1}$, d'autres modifications chimiques mineures sont attendues dans la zone empreinte des spectres. La compréhension de la dégradation passe par une étude approfondie des modifications spectrales, ainsi qu'une interprétation chimique poussée des mécanismes de dégradation (scissions ou liaisons spécifiques). Ces derniers étant dépendants des résines utilisées, ainsi que de la composition de la peinture (pigments et additifs inclus), une étude systématique est nécessaire avant de pouvoir considérer ces effets en pratique. La courbe logarithmique demande également à être validée, et pourrait alors être utilisée afin de fournir un degré de dégradation par une datation relative. Cependant un certain nombre de questions subsistent à ce niveau, dont la principale concerne la calibration de ces courbes. Est-il nécessaire de produire une courbe de calibration individuelle à l'aide de la peinture en question, ou est-ce qu'une courbe générale (peut-être par type de résine) suffit à l'estimation relative ? Finalement, cette dégradation est ici discutée selon le point-de-vue de la spectroscopie infrarouge. Les études préliminaires n'ont pas montré de signes de dégradation significatifs sur les spectres Raman, mais cette possibilité devrait tout de même être étudiée plus en détail.

La comparaison des spectres sous forme statistique, et l'intégration de la mesure de corrélation dans la formule du LR, ont été présentées selon une application restreinte aux données utilisées. Ces formules demandent maintenant à être validées par une utilisation pratique qui sorte du cadre de la recherche. De cette manière, la facilité d'utilisation pourra être appréciée et, surtout, les populations pertinentes améliorées. Les courbes de densités de probabilité étant intimement dépendantes des données utilisées, davantage de recherche sur leur généralisation devrait être envisagée, notamment sur le nombre d'échantillons nécessaires à leur modélisation, en relation avec la représentativité des compositions chimiques les plus rares.

Toute cette discussion s'est ici restreinte à la spectroscopie infrarouge, mais la séquence analytique comparative telle qu'elle est pratiquée pour l'examen des peintures inclut également de nombreuses techniques alternatives. Une procédure de comparaison spectrale similaire peut être appliquée aux spectres Raman, qui montrent une très grande similarité avec les données infrarouges. De plus, dans une vision plus globale de la

séquence analytique, la combinaison des données peut être un domaine de recherche extrêmement prometteur. De par leur similarité, les spectres infrarouges et Raman peuvent être combinés, et de nouvelles méthodes chimiométriques permettent de les traiter conjointement, la principale étant la PARAFAC (Parallel Factor Analysis), une généralisation multidimensionnelle de la PCA.

Pour terminer, le rôle de l'expert et l'évaluation des performances des experts est finalement un sujet connexe mais extrêmement important à intégrer à ce travail de recherche. Contrairement à d'autres domaines pour lesquelles de nombreux articles ont été publiés sur l'évaluation des performances des experts, dans le domaine des peintures la littérature à ce sujet est inexistante. Pourtant, l'évaluation des conclusions fournies par des experts, dans le prolongement du questionnaire qui a été présenté au chapitre 8, serait extrêmement intéressante pour comprendre et identifier les raisons pour lesquelles autant d'erreurs sont comptabilisées durant les proficiency tests réalisés (voir chapitre 1). Une approche de type « *black box* », centrée sur l'évaluation des conclusions, peut être opposée à une approche « *white box* », pour laquelle la procédure et le schéma de réflexion de l'expert afin d'arriver aux conclusions sont évalués. Par ce type de recherches fondamentales, le domaine de l'analyse et de la comparaison des peintures pourra se développer et potentiellement atteindre la transparence désirée.

Chapitre 11

CONCLUSION

Actuellement, afin de répondre aux questions inhérentes aux expertises de peintures en spray, l'expert applique une procédure allant du général au particulier et comprenant des étapes d'analyse, de comparaison et d'évaluation. Ces dernières sont basées sur des données subjectives dépendantes des connaissances personnelles et de l'expérience de l'expert. Par conséquent, cette procédure fournit parfois des résultats difficiles à justifier ainsi que des différences entre experts se prononçant sur des mêmes cas.

Le but principal de ce travail était de fournir une aide statistique à la comparaison et à la prise de décision objective lors de la comparaison de spectres de peinture en spray. Le travail s'est focalisé sur la technique la plus populaire dans le domaine, la spectroscopie infrarouge. Afin d'aborder cette question, les données spectrales ont été approchées à l'aide de techniques statistiques multivariées (chimométrie). L'identification et la compréhension de la variabilité associée aux spectres infrarouges a été étudiée selon les différentes étapes de la séquence d'analyse. Les résultats ont permis de minimiser la variabilité dans les spectres afin de renforcer le signal correspondant à l'information chimique, puis de les inclure dans une étape de comparaison statistique et d'évaluation Bayésienne.

L'ensemble de la procédure mise en place a été testé sur des cas pratiques tels qu'une expertise de graffitis, des tests de compétence ou les exemples liés au questionnaire envoyé aux experts. Les principaux avantages identifiés ont été un important gain de temps et d'objectivité dans le traitement des données. Il est démontré que ces dernières sont robustes et permettent effectivement de fournir des mesures objectives aux

questions posées durant la procédure de comparaison et d'évaluation. Néanmoins une étape de contrôle, humaine et visuelle, est nécessaire car l'interprétation des notions de variabilité spectrale est grandement dépendante de facteurs tels que la dégradation, le secouage ou la contamination des mesures et ces derniers ne sont pas identifiables avec les statistiques seules.

D'un point de vue pratique, la mise en place d'une procédure similaire au sein des laboratoires de police scientifique ne pourra se faire seulement si l'accès aux outils statistiques est simple et immédiat. L'intégration des prétraitements et corrections des spectres aux logiciels associés aux spectromètres est déjà d'actualité et de nombreux constructeurs proposent également la PCA parmi leurs options. C'est également le cas des logiciels de création de bases de données qui ont intégré ces solutions d'exploration et de visualisation des données. D'un point de vue investigatif, les banques de données ne sont, à ce jour, pas suffisamment exhaustives et dépendent trop fortement de la couleur de la peinture. Cependant, une recherche à partir d'une trace peut rapidement mettre en évidence des particularités de composition. La mise en évidence de liens traces-traces à partir d'autre graffitis peut quant à elle être très informative et permettre de rapidement pointer sur des similitudes entre différents cas investigués.

Le principal élément retardant une utilisation plus étendue de ces outils est finalement le manque de formation et de connaissance des possibilités offertes aux praticiens. Les outils chimiométriques représentent cependant un important axe de développement pour les sciences forensiques et permettent d'appréhender de nombreuses problématiques récurrentes au domaine. De plus, ils répondent parfaitement aux nécessités d'objectivisation demandées par de récents rapports ou auteurs. Le nombre important de publications ayant implicitement utilisé la PCA comme moyen de visualisation des spectres démontre une démocratisation du domaine et surtout une acceptation grandissante parmi la communauté forensique.

Chapitre 12

BIBLIOGRAPHIE

1. Massonnet G., Gueissaz L., et Muehlethaler C., *Paint: Interpretation*, in *Wiley Encyclopedia of Forensic Science*. 2014, John Wiley and Sons: Chichester, England.
2. Aitken C. et Taroni F., *Statistics and the evaluation of evidence for forensic scientists, Second edition*. 2004, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.
3. Buzzini P., Massonnet G., Birrer S., Egli N.M., Mazzella W., et Fortini A., *Survey of crowbar and household paints in burglary cases - population studies, transfer and interpretation*. *Forensic Science International*, 2005. **152**: p. 221-234.
4. Nordgaard A., Ansell R., Drotz W., et Jaeger L., *Scale of conclusions for the value of evidence*. *Law, Probability and Risk*, 2012. **11**(1): p. 1-24.
5. Peterson J.L. et Markham P.N., *Crime Laboratory Proficiency Testing Results, 1978-1991, II: Resolving questions of common origin*. *Journal of Forensic Sciences*, 1995. **40**(6): p. 1009-1029.
6. Peterson J.L. et Markham P.N., *Crime Laboratory Proficiency Testing Results, 1978-1991, I: Identification and classification of physical evidence*. *Journal of Forensic Sciences*, 1995. **40**(6): p. 994-1008.
7. Committee on identifying the needs of the forensic sciences community (NAS Report), *Stengthening forensic science in the united states: a parth forward*. 2009.
8. Dror I., *The ambition to be scientific: Human expert performance and objectivity*. *Science & Justice*, 2013. **53**(2): p. 81-82.
9. Mann C.K. et Vickers T.J., *Chapter 6: The quest for accuracy in raman spectra*, in *Handbook of Raman Spectroscopy*, Dekker M., Editor. 2001, Taylor & Francis Group.
10. Hayes P.A., Vahur S., et Leito I., *ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **133**(0): p. 207-213.
11. ASTM International, *Standard guide for using infrared spectroscopy in forensic paint examinations (E2937-13)*. 2013.
12. European Paint Group, *Manual of best practice for the forensic examination of paint. Appendix A: Infrared spectroscopy*. 2009.
13. Thornton J.I., *Chapter 8: Forensic paint examination*, in *Forensic Science Handbook*, Saferstein R., Editor. 1993, Prentice Hall: New Jersey. p. 429-478.
14. Ryland S.G. et Suzuki E.M., *Chapter 5: Analysis of paint evidence*, in *Forensic Chemistry Handbook*, Kobilinsky L., Editor. 2012, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey. p. 131-224.
15. Talbert R., *Paint Technology Handbook*, ed. Taylor & Francis Group. 2008, Boca Raton: CRC Press.
16. Stoye D., Freitag W., et Beuschel G., *Resins for coatings: chemistry, properties, and applications*. 1996, München, Wien, New York: Carl Hanser.
17. Van Gorkum R. et Bouwman E., *The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005. **249**(17-18): p. 1709-1728.
18. Clark M.D.T. *Paints and Binders*. New Zealand Institute of Chemistry [Accédé Sept. 2014]; <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10D.pdf>.
19. Schweitzer P.A., *Paint and coatings: applications and corrosion resistance*, ed. Taylor & Francis Group. 2006, Boca Raton: CRC Press.

20. Yuhas S.A., *Solvents*, in *Paint and Coating Testing Manual, 14th ed.*, Koleske J.V., Editor. 1995, ASTM International. p. 125.
21. Scherrer N.C., Zumbuehl S., Delavy F., Fritsch A., et Kuehnen R., *Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection*. Spectrochimica Acta Part A, 2009. **73**: p. 505-524.
22. Oil and Colour Chemist's Association, *Surface Coatings - Raw materials and their usage*, Hall C., Editor. 1993, TAFE Educational Books: London.
23. Johnsen M.A., *Aerosol Handbook (2nd Edition)*. 1982: Wayne Dorland Co.
24. Diel J. *Wet color control - an efficient concept for paint processing*. 2004 [Accédé Sept. 2014]; http://www.pcimag.com/Articles/Feature_Article/.
25. Gaylarde C.C., Morton L.H.G., Loh K., et Shirakawa M.A., *Biodeterioration of external architectural paint films - a review*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011. **65**: p. 1189-1198.
26. Adamsons K., *Chemical depth profiling of multi-layer automotive coating systems*. Progress in Organic Coatings, 2002. **45**: p. 69-81.
27. Nichols M.E., Gerlock J.L., Smith C.A., et Darr C.A., *The effects of weathering on the mechanical performance of automotive paint systems*. Progress in Organic Coatings, 1999. **35**: p. 153-159.
28. Feldman D., *Polymer Weathering: Photo-oxidation*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **10**(4): p. 163-173.
29. Kuzina S.I. et Mikhailov A.I., *Chain and photochain mechanisms of photooxidation of polymers*. High Energy Chemistry, 2010. **44**(1): p. 37-51.
30. Perrin F.X., Irigoyen M., Aragon E., et Vernet J.L., *Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **72**: p. 115-124.
31. Adamsons K., *Chemical surface characterization and depth profiling of automotive coating systems*. Progress in Polymer Science, 2000. **25**: p. 1363-1409.
32. Yari H., Mohseni M., et Ramezanzadeh B., *Comparisons of weathering degradation of two automotive refinish coatings: A case study*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **111**(6): p. 2946-2956.
33. Pintus V., Wei S., et Schreiner M., *UV ageing studies: evaluation of lightfastness declarations of commercial acrylic paints*. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2012. **402**(4): p. 1567-1584.
34. Di Crescenzo M.M., Zendri E., Sanchez-Pons M., Fuster-Lopez L., et Yusa-Marco D.J., *The use of waterborne paints in contemporary murals: Comparing the stability of vinyl, acrylic and styrene-acrylic formulations to outdoor weathering conditions*. Polymer Degradation and Stability, 2014: p. 1-9.
35. Papiiaka Z.E., Andrikopoulos K.S., et Varella E.A., *Study of stability of a series of synthetic colorants applied with styrene-acrylic copolymer, widely used in contemporary paintings, concerning the effects of accelerated ageing*. Journal of Cultural Heritage, 2010. **11**(4): p. 381-391.
36. Spathis P., Karagiannidou E., et Magoula A., *Influence of titanium dioxide pigments on the photodegradation of paraloid acrylic resin*. Studies in Conservation, 2003. **48**: p. 57-64.
37. Baudys M., Krysa J., Zlamal M., et Mills A., *Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO₂*. Chemical Engineering Journal, 2014.
38. Seubert C.M., Nichols M.E., Cooper V.A., et Gerlock J.L., *The long-term weathering behavior of UV curable clearcoats: I. Bulk chemical and physical analysis*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **81**: p. 103-115.
39. Bauer D.R., Dean M.J., et Gerlock J.L., *Comparison of photostabilization in acrylic/urethane and acrylic/melamine coatings containing hindered amines and ultraviolet absorbers*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1988. **27**(65-70).
40. Smith C.A., Gerlock J.L., et Carter III R.O., *Determination of ultraviolet light absorber longevity and distribution in automotive paint systems using ultraviolet micro-spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **72**(89-97).
41. Muehlethaler C., Gueissaz L., et Massonnet G., *Chemistry/Trace: Forensic Paint Analysis*, in *Encyclopedia of Forensic Sciences*, Siegel J. et Saukko P., Editors. 2013, Waltham: Academic Press. p. 265-272.
42. Buzzini P. et Massonnet G., *A market study of green spray paints by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy*. Science & Justice, 2004. **44**(3): p. 123-131.
43. Gosse R., Milet S., et Espanet B. *Discrimination of black spray paints*. in *Proceedings of the 11th ENFSI European Paint and Glass Group Meeting, Berlin*. 2005.

44. Govaert F., Roy G., Decruyenaere B., et Ziernicki D., *Analysis of black spray paints by fourier transform infrared spectrometry, x-ray fluorescence and visible microscopy*. Problems of Forensic Sciences, 2001. **XLVII**: p. 333-339.
45. Govaert F. et Bernard M., *Discriminating red spray paints by optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray fluorescence*. Forensic Science International, 2004. **140**: p. 61-70.
46. Ryland S., *Discrimination of retail black spray paints*. Journal of the American Society of Trace Evidence Examiners, 2010. **1(2)**: p. 109-126.
47. Ryland S.G., *Infrared microspectroscopy of forensic paint evidence*, in *Practical guide to infrared microspectroscopy*, Humecki H.J., Editor. 1995, Dekker, M.: New York. p. 163-243.
48. Skoog D.A., West D.M., et Holler F.J., *Fundamentals of analytical chemistry*. 7th ed. 1997, Paris, Bruxelles: De Boeck.
49. Massart D., Vandeginste B., Buydens L., De Jong S., Lewi P., et Smeyers-Verbeke J., *Handbook of chemometrics and qualimetrics, Part A and B*. 1998: Elsevier.
50. Morgan S.L., Goodpaster J.V., et Liszewski E.A., *The use of multivariate statistics in trace evidence examinations*, in *Trace Evidence Symposium*. 2009.
51. Naes T., Isaksson T., Fearn T., et Davies T., *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification*. 2002, Chichester, UK: NIR Publications.
52. Varmuza K. et Filzmoser P., *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*, ed. Group T.F. 2009, Boca Raton: CRC Press.
53. Breerton R.G., *Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant*. 2003, Chichester, England: John Wiley & Sons.
54. Lee I. et Yang J., *Common Clustering Algorithms*, in *Comprehensive chemometrics: Chemical and biochemical data analysis*, Brown S.D., Tauler R., et Walczak B., Editors. 2009, Elsevier B.V.
55. Chalmers J.M., *Mid-infrared spectroscopy: anomalies, artifacts and common errors*, in *Handbook of vibrational spectroscopy*, Chalmers J.M. et Griffiths P.R., Editors. 2002.
56. Prost R., *The influence of the christiansen effect on IR spectra of powders*. Clays and Clay Minerals, 1972. **21**: p. 363-368.
57. Barnes R.B. et Bonner L.G., *The Christiansen filter effect in the infrared*. Physical Review, 1936. **49**: p. 732-740.
58. ASTM International, *Standard practice for general techniques of infrared microanalysis (E334 - 01)*. 2007.
59. Möllmann K.-P. et Vollmer M., *Fourier transform infrared spectroscopy in physics laboratory courses*. European Journal of Physics, 2013. **34**: p. 123-137.
60. Dalibart M. et Servant L., *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur, 2000(P2845).
61. Cogdill R.P. et Drennen J.K., *Near-infrared spectroscopy*, in *Spectroscopy of pharmaceutical solids*, Brittain H.G., Editor. 2006, Taylor & Francis.
62. Naylor D.A. et Tahic M.K., *Apodizing functions for Fourier transform spectroscopy*. Journal of the Optical Society of America A, 2007. **24(11)**: p. 3644-3648.
63. Bretzlaff R.S. et Bahder T.B., *Apodization effects in Fourier transform infrared difference spectra*. Revue de Physique Appliquée, 1986. **21**: p. 833-844.
64. Parker S.F. et Tooke P.B., *The effect of apodisation and finite resolution on Fourier transform infrared and Raman spectra*. Spectrochimica Acta Part A, 1997. **53**: p. 2245-2252.
65. Bartick E.G. et Tungol M.W., *Infrared microscopy and its forensic applications*, in *Forensic Science Handbook*, R.Saferstein, Editor. 1993: Englewood Cliffs, New Jersey. p. 196-592.
66. Zieba-Palus J., *Examination of spray paints by the use of reflection technique of microinfrared spectroscopy*. Journal of Molecular Structure, 2005. **744-747**: p. 229-234.
67. Carmona-Quiroga P.M., Blanco-Varela M.T., Domingo C., et Martinez-Ramirez S., *Effect of concentration, particle size and the presence of protective coatings in DRIFT spectra of building materials*. Vibrational Spectroscopy, 2009. **50**: p. 312-318.
68. Beveridge A., Fung T., et MacDougall D., *Use of infrared spectroscopy for the characterisation of paint fragments*, in *Forensic examination of glass and paint: Analysis and interpretation*, Caddy B., Editor. 2001, Taylor & Francis Inc: London - New York.
69. Carter III R.O., Lindsay N.E., et Beduhn D., *A solution to baseline uncertainty due to MCT detector nonlinearity in FT-IR*. Applied Spectroscopy, 1990. **44(7)**: p. 1147-1151.
70. Shao L. et Griffiths P.R., *Correcting nonlinear response of mercury cadmium telluride detectors in open path fourier transform infrared spectrometry*. Analytical Chemistry, 2008. **80**: p. 5219-5224.

71. ASTM International, *Standard practice for describing and measuring performance of fourier transform mid-infrared (FT-MIR) spectrometers: level zero and level one tests (E1421-99)*. 2009.
72. *Comprehensive chemometrics: Chemical and biochemical data analysis*, ed. Brown S.D., Tauler R., et Walczak B. 2009: Elsevier.
73. Kohler A., Zimonja M., Segtnan V., et Martens H., *Standard normal variate, multiplicative signal correction and extended multiplicative signal correction preprocessing in biospectroscopy*, in *Comprehensive chemometrics: Chemical and biochemical data analysis*, Brown S.D., Tauler R., et Walczak B., Editors. 2009, Elsevier B.V.
74. Birch J.R. et Clarke F.J.J., *Fifty categories of ordinate error in Fourier transform spectroscopy*. Spectroscopy Europe, 1995. **7**(4): p. 16-22.
75. Cox D.R. et Reid N., *The Theory of the Design of Experiments*, ed. Chapman and Hall. 2000, Boca Raton: CRC Press.
76. Lenth R.V., *Quick and easy analysis of unreplicated factorials*. Technometrics, 1989. **31**: p. 469-473.
77. Kohler A., *New method of illumination for photomicrographical purposes*. Journal of the Royal Microscopy Society, 1894. **14**: p. 261-262.
78. Jonsson H. et Gabrielsson J., *Evaluation of preprocessing methods*, in *Comprehensive chemometrics: Chemical and biochemical data analysis*, Brown S.D., Tauler R., et Walczak B., Editors. 2009, Elsevier B.V.
79. Rinnan A., van den Berg F., et Engelsen S., *Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra*. Trends in Analytical Chemistry, 2009. **28**: p. 1201-1222.
80. Taavitsainen V.-M., *Denoising and signal-to-noise ratio enhancement: derivatives*, in *Comprehensive chemometrics: Chemical and biochemical data analysis*, Brown S.D., Tauler R., et Walczak B., Editors. 2009, Elsevier B.V.
81. Savitzky A. et Golay M.J.E., *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. Analytical Chemistry, 1964. **36**(8): p. 1627-1639.
82. Afseth N.K. et Kohler A., *Extended multiplicative signal correction in vibrational spectroscopy, a tutorial*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012. **117**: p. 92-99.
83. Kohler A., Sulé-Suso J., Sockalingum G.D., Tobin J.R., Bahrami S.B., Yang Y., Pijanka J., Dumas P., Cotte M., van Pittius D.G., Parkes G., et Martens H., *Estimating and correcting mie scattering in synchrotron-based microscopic fourier transform infrared spectra by extended multiplicative signal correction*. Applied Spectroscopy, 2008. **62**(3): p. 259-266.
84. Martens H., Nielsen J.P., et Engelsen S.B., *Light scattering and light absorbance separated by extended multiplicative signal correction. Application to near-infrared transmission analysis of powder mixtures*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(3): p. 394-404.
85. Dhanoa M., Lister S., Sanderson R., et R. B., *The link between Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Standard Normal Variate (SNV) transformations of NIR spectra*. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1994. **2**: p. 43-47.
86. Barnes R.J., Dhanoa M.S., et Lister S.J., *Standard Normal Variate transformation and De-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra*. Applied Spectroscopy, 1989. **43**(5): p. 772-777.
87. Saeys Y., Inza I., et Larranaga P., *A review of feature selection techniques in bioinformatics*. Bioinformatics, 2007. **23**(19): p. 2507-2517.
88. Mehmood T., Hovde Liland K., Sniper L., et Saebo S., *A review of variable selection methods in partial least squares regression*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012. **118**: p. 62-69.
89. Leardi R., *Genetic Algorithms*, in *Comprehensive chemometrics: Chemical and biochemical data analysis*, Brown S.D., Tauler R., et Walczak B., Editors. 2009, Elsevier B.V.
90. Xiaobo Z., Jiewen Z., Povey M.J.W., Holmes M., et Hanpin M., *Variables selection methods in near-infrared spectroscopy*. Analytica Chimica Acta, 2010. **667**: p. 14-32.
91. Mallows C.L., *Some comments on Cp*. Technometrics, 1973. **15**: p. 661-675.
92. Akaike H., *A new look at the statistical model identification*. IEEE Transactions on automatic control, 1974. **AC-19**: p. 716-723.
93. Zerzucha P. et Walczak B., *Again about partial least squares and feature selection*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2012. **115**: p. 9-17.
94. Martens H. et Martens M., *Modified jack-knife estimation of parameter uncertainty in bilinear modeling (PLS R)*. Food quality preference, 2000. **11**: p. 5-16.
95. Li H., Liang Y., Xu Q., et Cao D., *Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration*. Analytica Chimica Acta, 2009. **648**: p. 77-84.

96. Valderrama P., Braga J., et Poppi R., *Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a partial least-squares regression multivariate calibration model. A case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**: p. 8331-8338.
97. Muehlethaler C., Massonnet G., et Esseiva P., *Discrimination and classification of FTIR spectra of red, blue and green spray paints using a multivariate statistical approach*. Forensic Science International, 2014. **244**: p. 170-178.
98. Pun K.-M., Buzzini P., et Margot P., *Création d'une banque de données de graffitis à des fins d'investigation: étude préliminaire*. Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique, 2006. **2**: p. 215-232.
99. Marsh L. *Some call it art: Case studies investigating the spraying of illegal graffitis in the UK*. in *Trace Evidence Symposium*, <http://projects.nfstc.org/trace/index2007.htm>. 2007. Clearwater Beach, Florida.
100. Devos O., Ruckebusch C., Durand A., Duponchel L., et Huvenne J.-P., *Support vector machines (SVM) in near infrared (NIR) spectroscopy: Focus on parameters optimization and model interpretation*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2009. **96**: p. 27-33.
101. Ratle F., Gagné C., Terrettaz-Zufferey A.-L., Kanevski M., Esseiva P., et Ribaux O., *Advanced clustering methods for mining chemical databases in forensic science*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2008. **90**(2): p. 123-131.
102. Massonnet G., Gueissaz L., et Muehlethaler C., *Paint Interpretation*, in *Wiley Encyclopedia of Forensic Sciences*, Moenssens A. et Jamieson A., Editors. 2014, John Wiley & Sons: Chichester, England.
103. Inkster J., Maynard P., Roux C., et Fergusson B. *Intrasample vs intersample variability in architectural paint*. in *Fourth European Academy of Forensic Science Meeting*. 2006. Helsinki.
104. Bell S.E.J., Fido L.A., Speers S.J., et Armstrong W.J., *Rapid forensic analysis and identification of "lilac" architectural finishes using raman spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2005. **59**(1): p. 100-108.
105. Zeichner A., Levin N., et Landau E., *A study of paint coat characteristics produced by spray paints from shaken and nonshaken spray cans*. Journal of Forensic Sciences, 1992. **37**(2): p. 542-555.
106. Muehlethaler C., Massonnet G., et Buzzini P., *Influence of the shaking time on the forensic analysis of FTIR and Raman spectra of spray paints*. Forensic Science International, 2014. **237**: p. 78-85.
107. Lemons W., *Color control in electrocoat*, in *Coatings World*. 2006.
108. Muehlethaler C., Massonnet G., Deviterne M., Bradley M., Herrero A., Diaz de Lezana I., Lauper S., Dubois D., Geyer-Lippmann J., Ketterer S., Milet S., Bertrand M., Langer W., Plage B., Gorzawski G., Lamothe V., Marsh L., et Turunen R., *Survey on batch-to-batch variation in spray paints: a collaborative study*. Forensic Science International, 2013. **229**: p. 80-91.
109. Margot P., *La trace comme vecteur fondamental de la police scientifique*, in *L'expertise en police scientifique*, Ricordel Y., Editor. 2011, Xavier Montauban SA: Paris.
110. Marin D., Berger N., Buzzini P., et Massonnet G., *Transfer, detection and in situ Raman analysis of spray paint traces on clothes*. Proceedings of the 10th ENFSI European Paint and Glass Group Meeting, Prague, 2004.
111. Krausher C.D.J., *Characteristics of aerosol paint transfer and dispersal*. Canadian Society of the Forensic Science Journal, 1994. **27**(3): p. 125-142.
112. Semple S., Brouwer D.H., Dick F., et Cherrie J.W., *A dermal model for spray painters. Part II: estimating the deposition and uptake of solvents*. The Annals of Occupational Hygiene, 2001. **45**(1): p. 25-33.
113. Brouwer D.H., Semple S., Marquart J., et Cherrie J.W., *A dermal model for spray painters. Part I: subjective exposure modelling of spray paint deposition*. The Annals of Occupational Hygiene, 2001. **45**(1): p. 15-23.
114. Carmona-Quiroga P.M., Martinez-Ramirez S., Sobrados I., et Blanco-Varela M.T., *Interaction between two anti-graffiti treatments and cement mortar (paste)*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**: p. 723-730.
115. Garcia O. et Malaga K., *Definition of the procedure to determine the suitability and durability of an anti-graffiti product for application on cultural heritage porous materials*. Journal of Cultural Heritage, 2012. **13**: p. 77-82.

116. Ashurst N., Chapman S., MacDonald S., Butlin R., et Murry M., *An investigation of sacrificial graffiti barriers for historic masonry*, in *English Heritage Research Transactions*, Fidler J., Editor. 2002, James and James.
117. Saidi S., Guittard F., et Geribaldi S., *Polymères contre graffiti*. L'actualité chimique, 2001. **240**(3): p. 3-13.
118. Rod J., *Les revêtements anti-graffiti: quels sont leurs effets sur les analyses forensiques?* 2014, Université de Lausanne: Travail de Bachelor.
119. Jones F.N., *Aspects of longevity of oils and acrylics artist paints*. Just Paint, 2004. **12**.
120. Gerlock J.L., Smith C.A., Cooper V.A., Dusbiber T.G., et Weber W.H., *On the use of fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet spectroscopy to assess the weathering performance of isolated clearcoats from different chemical families*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **62**: p. 225-234.
121. Hare C.H., *The degradation of coatings by ultraviolet light and electromagnetic radiation*. Journal of Protective Coatings & Linings, 1992.
122. Scrinzi E., Rossi S., et Deflorian F., *Influence of natural and artificial weathering on aesthetic and protective properties of organic coatings*. Corrosion Reviews, 2011. **29**: p. 275-285.
123. Domenech-Carbo M.T., Silva M., Aura-Castro E., Fuster-Loper L., Kroner S., Martinez-Bazan M., Mas-Barbera X., Mecklenburg M., Osete-Cortina L., Domenech A., Gimeno-Adelantado J., et Yusa-Marco D., *Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films*. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2011. **399**(9): p. 2921-2937.
124. Pintus V. et Schreiner M., *Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process*. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2011. **399**(9): p. 2961-2976.
125. Nevin A., Comelli D., Osticioli I., Toniolo L., Valentini G., et Cubeddu R., *Assessment of the ageing of triterpenoid paint varnishes using fluorescence, Raman and FTIR spectroscopy*. Analytical Bioanalytical Chemistry, 2009. **395**(7): p. 2139-49.
126. Gerlock J.L., Kucherov A., et Nichols M.E., *On the combined use of UVA, HALS, photooxidation, and fracture energy measurements to anticipate the long-term weathering performance of clearcoat/basecoat automotive paint systems*. Journal of Coatings Technology, 2001. **73**(918): p. 45-54.
127. Nguyen T., Martin J., et Byrd E., *Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: IV. Mode and mechanism for hydrolytic degradation of acrylic-melamine coatings exposed to water vapor in the absence of UV light*. Journal of Coatings Technology, 2003. **75**(941): p. 37-50.
128. Nguyen T., Martin J., Byrd E., et Embree N., *Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: III. Effect of relative humidity on moisture-enhanced photolysis of acrylic-melamine coatings*. Polymer Degradation and Stability, 2002. **77**: p. 1-16.
129. Larché J.F., Bussièrè P.O., et Gardette J.L., *Characterisation of accelerated ageing devices for prediction of the service life of acrylic-melamine/urethane thermosets*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(8): p. 1530-1536.
130. Larché J.F., Bussièrè P.O., et Gardette J.L., *How to reveal latent degradation of coatings provoked by UV-light*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(9): p. 1810-1817.
131. Cousins D.R., Platoni C.R., et Russell L.W., *The variation in the colour of paint on individual vehicles*. Forensic Science International, 1984. **24**: p. 197-208.
132. Chang W.T., Yu C.C., Wang C.T., et Tsai Y.Y., *A critical evaluation of spectral library searching for the application of automotive paint database*. Forensic Science Journal, 2003. **2**(47-58).
133. Curchod J., *Etude du vieillissement des peintures automobiles*. 2004, Université de Lausanne: Travail de séminaire 4ème année.
134. Jost C., *La problématique du vieillissement des peintures*. 2012, Université de Lausanne: Travail de Bachelor.
135. Perrin F.X., Irigoyen M., Aragon E., et Vernet J.L., *Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints: a micro-ATR spectroscopic study*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **70**: p. 469-475.
136. Kittel J., Celati N., Keddani M., et Takenouti H., *Influence of the coating-substrate interactions on the corrosion protection: characterisation by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating*. Progress in Organic Coatings, 2003. **46**: p. 135-147.
137. Nichols M.E., *Paint Weathering Tests*, in *Handbook of environmental degradation of materials*, Kutz M., Editor. 2012, Elsevier: Waltham.
138. Nichols M.E. et Darr C.A., *Effect of weathering on the stress distribution and the mechanical performance of automotive paint systems*. Journal of Coatings Technology, 1998. **70**: p. 141-149.

139. Whitehurst F. et Brezinski D.R. *Matches, an over inference of data? a giglio obligation? the case of paint examination*. 2012 [Accédé June 2014]; <http://www.thetruthaboutforensicscience.com/guest-blog-post-from-dr-frederic-whitehurst-phd-id-matches-an-over-inference-of-data-a-giglio-obligation-the-case-of-paint-examination/>.
140. Evett I.W. et Weir B.S., *Interpreting DNA evidence: Statistical genetics fo forensic scientists*, ed. Sinauer Associates Inc. 1998, Sunderland, Massachusetts.
141. Cook R., Evett I.W., Jackson G., Jones P.J., et Lambert J.A., *A hierarchy of propositions: deciding which level to address in casework*. *Science & Justice*, 1998. **38**(4): p. 231-239.
142. Evett I.W., Jackson G., et Lambert J.A., *More on the hierarchy of propositions: exploring the distinction between explanations and propositions*. *Science & Justice*, 2000. **40**(1): p. 3-10.
143. Taroni F., Biedermann A., Bozza S., Comte J., et Garbolino P., *Uncertainty about the true source. A note on the likelihood ratio at the activity level*. *Forensic Science International*, 2012. **220**: p. 173-179.
144. Dujourdy L., Barbati G., Taroni F., Guéniat O., Esseiva P., Anglada F., et Margot P., *Evaluation of links in heroin seizures*. *Forensic Science International*, 2003. **131**: p. 171-183.
145. Esseiva P., Gaste L., Alvarez D., et Anglada F., *Illicit drug profiling, reflection on statistical comparisons*. *Forensic Science International*, 2010. **207**(1-3): p. 27-34.
146. Taroni F., Bozza S., Biedermann A., Garbolino P., et Aitken C., *Data analysis in forensic science: A bayesian decision perspective*. 2010, Chichester, England: John Wiley and Sons.
147. Freedman D. et Diaconis P., *On the histogram as a density estimator. L2 theory*. *Probability Theory and Related Fields*, 1981. **57**(4): p. 453-476.
148. Scott D.W., *On optimal and data-based histograms*. *Biometrika*, 1979. **66**: p. 605-610.
149. Dalang R. et Conus D., *Introduction à la théorie des probabilités*. 1st ed, ed. Presses polytechniques et universitaires romandes. 2014: EPFL Press.
150. Parzen E., *On estimation of a probability density function and mode*. *The Annals of Mathematical Statistics*, 1962. **33**(3): p. 1065-1076.
151. Epanechnikov V.A., *Non-parametric estimation of a multivariate probability density*. *Theory of Probability and its Applications*, 1967. **14**(1): p. 153-158.
152. Meuwly D., *Reconnaissance de locuteurs en sciences forensiques: l'apport d'une approche automatique*. 2001, Université de Lausanne, Institut de police scientifique.