

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ALTÉRATION DES PROFILS CHROMATOGRAPHIQUES EN ANALYSE DE  
DÉBRIS D'INCENDIE

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR  
JULIE TOUPIN

AOÛT 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

J'aimerais exprimer ma plus sincère gratitude à toutes les personnes impliquées de loin ou de près dans la réalisation de ce projet, et tout particulièrement :

Catherine Dicaire et René Fournier pour leurs conseils pertinents et le temps qu'ils m'ont accordé.

André Lajeunesse pour son encadrement, son soutien et la confiance qu'il m'a témoignée.

Jean Brazeau à qui, je dois cette précieuse collaboration avec le laboratoire des sciences judiciaires et de médecine légale.

À toute l'équipe du laboratoire des sciences judiciaires et de médecine légale pour leur aide quotidienne.

Frank Crispino, Emmanuel Milot, et Roland Côté pour leur aide ponctuelle.

Au Centre International de Criminologie Comparée (CICC) pour leur soutien financier.

Et bien évidemment, à mon conjoint, Julien pour le réconfort qu'il a su m'apporter pendant ces deux dernières années.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	iii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACCRONYMES .....	vi
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
INTRODUCTION .....	1
0.1. L'investigation de scène d'incendie .....	1
0.1.1. La science du feu.....	2
0.1.2. Les étapes d'une investigation de scène d'incendie.....	5
0.1.3. Les particularités associées aux incendies criminels .....	7
0.2. L'analyse de débris d'incendie.....	8
0.2.1. Le prélèvement.....	8
0.2.2. La préparation de l'échantillon.....	9
0.2.3. L'analyse instrumentale .....	13
0.2.4. L'interprétation des données .....	20
0.3. Problématique de la recherche .....	26
CHAPITRE I : MATÉRIEL ET MÉTHODE .....	28
1.1. Réactifs, matériel et instruments.....	28

1.1.1. Réactifs .....	28
1.1.2. Matériel.....	28
1.1.3. Instruments .....	29
1.2. Méthode.....	30
1.2.1. Préparation des échantillons .....	30
1.2.2. Procédure d'extraction .....	31
1.2.3. Analyse instrumentale .....	33
1.2.4. Acquisition des données.....	33
1.2.5. Composés analysés.....	34
1.2.6. Méthode de validation et contrôle de qualité .....	36
1.2.7. Conservation des échantillons.....	36
<b>CHAPITRE II :</b>	
<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>37</b>
2.1. Évaluation de la méthode .....	37
2.1.1. Linéarité de la méthode instrumentale .....	37
2.1.2. Reproductibilité de la méthode .....	41
2.2. Effet de la concentration de gazoline .....	46
2.2.1 Approche qualitative.....	47
2.2.2 Approche quantitative .....	49
2.3. Effet de l'évaporation .....	62
2.3.1 Approche qualitative.....	66
2.3.2 Approche quantitative.....	70

CHAPITRE III : ÉVALUATION DES AVANTAGES ET LIMITATIONS DE L'UTILISATION D'UN STANDARD INTERNE EN ANALYSE DE DÉBRIS D'INCENDIE .....	77
3.1. Préambule .....	77
3.2. Résumé .....	81
3.3. Introduction .....	81
3.4. Matériel et méthode .....	84
3.4.1. Réactifs .....	84
3.4.2. Matériaux.....	84
3.4.3. Procédures.....	85
3.4.4. Conditions instrumentales.....	86
3.4.5. Tests complétés avec les standards internes (SIs).....	87
3.5. Résultats et analyse .....	88
3.5.1. Tests complétés avec les standards internes (SIs).....	89
3.6. Interprétation.....	94
3.7. Conclusion.....	96
CONCLUSION .....	98
ANNEXE A Figure parue dans l'article de Muller <i>et al.</i> , 2011	102
ANNEXE B : Article paru dans la revue <i>Spectra Analyse</i> d'octobre 2017	103
BIBLIOGRAPHIE .....	109

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACCRONYMES

%CV	Coefficient de variation relatif
ca	Courant alternatif
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>
BCA	Bandelette de charbon activé
CA	Charbon actif
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CPG-SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
CS <sub>2</sub>	Disulfure de carbone
cc	Courant continu
EA	Énergie d'activation
EP <sup>+</sup>	Ion à nombre pair d'électrons
EI	Énergie d'ionisation
CIE	Chromatogramme des ions extraits
DIF	Détecteur d'ionisation à flamme
CPG x CPG	Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle
CPG/SMRI	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse à ratio isotopique
CPG/SM-SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse en tandem
UICPA	Union International de Chimie Pure et Appliquée

NFPA	<i>National Fire Protection Association</i>
EI <sup>+</sup>	Ion à nombre impair d'électrons
SD	Standard interne de désorption
SI	Standard interne
MEPS	Microextraction sur phase solide
T <sub>R</sub>	Temps de rétention

## LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

®	Marque déposée
°C / min	Degré Celsius par minute
°C	Degré Celsius
µL	Microlitre
c	Concentration
cm	Centimètre
e <sup>-</sup>	Électron
eV	Électronvolt
f	Fréquence
g	Gramme
h	Heure
Hz	Hertz
kg	Kilogramme
m	Masse
m/z	Rapport masse sur charge
M <sup>+</sup>	Ion moléculaire
mL	Millilitre
mL/min	Millilitre par minute
φ	Potentiel électrique
ppm	Partie par million

R	Radical
R <sup>2</sup>	Coefficient de détermination
V	Tension
v/v	Concentration volume par volume
$\omega$	Pulsation

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Tétraèdre du feu : modèle conceptualisant les quatre éléments indispensables à la combustion.....	4
Figure 2 : Contenants approuvés pour le transport des débris d'incendie.....	9
Figure 3 : Imagerie produite par microscopie électronique à balayage de la surface du CA.....	12
Figure 4 :Chromatogramme de gazoline (20 µL dilués dans 1 mL de disulfure de carbone) .....	16
Figure 5 : Schéma simplifié d'un analyseur quadripolaire.....	18
Figure 6 : Spectre de masse de l'octane.....	19
Figure 7 : Ions obtenus lors de la fragmentation de l'octane.....	20
Figure 8 : Patron de distribution des aromatiques dans la gazoline .....	23
Figure 9 a): Contenant en verre utilisé pour le dépôt de gazoline dans les échantillons; b) : Dispositif utilisé pour suspendre les BCA à l'intérieur des sacs.....	30
Figure 10 : Schéma présentant les étapes suivies lors du traitement des échantillon.....	32
Figure 11 : Évaluation de la linéarité de la réponse chromatographique pour l'octane.....	39
Figure 12 : Chromatogrammes d'échantillons de gazoline de différentes concentrations extrait par BCA.....	48
Figure 13 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur les composés de bas poids moléculaires .....	50

Figure 14 : Linéarité d'un composé de bas poids moléculaire comparativement à celui d'un composé de haut poids moléculaire.....	53
Figure 15 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur les composés de plus haut poids moléculaire .....	54
Figure 16 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur les différentes familles de composés pour une plage de quantité de gazoline élargie.....	56
Figure 17 : Comparaison d'un isotherme de type I avec un des graphiques obtenus dans le cadre du test visant à évaluer les effets de la concentration de l'échantillon.....	57
Figure 18 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur l'octane pour une plage de quantité de gazoline élargie. ....	59
Figure 19 : Graphique représentant le pourcentage d'écart de masse en fonction du temps d'évaporation.....	66
Figure 20 : Évaporation de gazoline (chromatogrammes obtenus par dilution) .....	67
Figure 21 : Évaporation de gazoline (chromatogrammes obtenus par extraction par dosimètre passif) de 30 $\mu$ L de gazoline.....	69
Figure 22 : Impact de l'évaporation de la gazoline sur la réponse des différentes familles de composés présents dans la gazoline (extraction de 30 $\mu$ L de gazoline avec trois BCA) .....	72
Figure 23: Impact de l'évaporation de la gazoline sur la réponse des différentes familles de composés présents dans la gazoline (extraction de 600 $\mu$ L de gazoline avec trois BCA) .....	74
Figure 24 : Comparaison d'un chromatogramme de 30 $\mu$ L de gazoline évaporée à 73% (a) avec un chromatogramme de 600 $\mu$ L de gazoline non évaporée (b) après leur extraction par BCA .....	75
Figure 25 : Influence du substrat sur l'apparence des chromatogrammes de 600 $\mu$ L de gazoline extrait par bandelette de charbon actif .....	79

Figure 26 : Dispositif utilisé lors de l'extraction des échantillons bandelettes de charbon activé suspendues dans un pot en verre à l'aide d'un trombone métallique .....	86
Figure 27 : Chromatogramme d'un blanc de comparaison obtenu lors de l'extraction de 30 $\mu$ L de solution d'un standard interne .....	89
Figure 28 : Graphique de l'aire normalisée des standards internes en fonction du volume de gazoline extrait.....	90
Figure 29 : Comparaison du recouvrement des standards internes et de 30 $\mu$ L de gazoline extrait dans différents formats de sac « Arson ». Chromatogrammes obtenus suite à l'extraction de 30 $\mu$ L de solution de standards internes dans un sac de format petit (A), moyen (B) et grand (C).....	92
Figure 30 : Comparaison du recouvrement des standards internes en fonction de différents substrats testés. Chromatogrammes obtenus suite à l'extraction de 30 $\mu$ L de solution de standards internes et de 30 $\mu$ L de gazoline en présence de 20 mL d'eau (A), d'un tapis (B), d'un pantalon de denim ou « Jeans» (C), d'un soulier (D) et d'un morceau de bois carbonisé (E), ainsi qu'un chromatogramme produit suite à l'extraction de 30 $\mu$ L de solution de standards internes et de 600 $\mu$ L de gazoline (F) .....	94

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Familles de composés chimiques fréquemment rencontrées dans les accélérateurs ainsi que leurs ions caractéristiques .....	22
Tableau 2 : Composés typiques de la gazoline .....	25
Tableau 3 : Composés de la gazoline étudiés ainsi que certaines de leurs caractéristiques .....	35
Tableau 4 : Coefficients de détermination ( $R^2$ ) obtenus après régression linéaire de pics chromatographiques normalisés pour différents composés de gazoline en fonction de leur concentration.....	40
Tableau 5 : Moyennes des aires des pics chromatographiques normalisées et écart-type relatif ( $n = 30$ ) obtenus pour différents composés après extraction de 30 $\mu\text{L}$ et de 600 $\mu\text{L}$ de gazoline par BCA .....	45
Tableau 6: Coefficients de détermination ( $R^2$ ) obtenus après régression linéaire de pics chromatographiques normalisés pour différents composés en fonction de leur concentration après extraction sur BCA.....	52
Tableau 7 : Somme des aires de pics chromatographiques normalisées pour 36 composés de gazoline récupérés après leur adsorption avec 3 BCA pour différents volumes de gazoline.....	61
Tableau 8 : Données recueillies lors de l'évaporation de différents stades de gazoline .....	65
Tableau 9 : Ratios d'aires de pics chromatographiques de $\text{C}_3$ -alkylbenzènes de différents niveaux d'évaporation de gazoline obtenues par dilution.....	71
Tableau 10 : Ratios d'aires de pics chromatographiques de $\text{C}_3$ -alkylbenzènes de différents niveaux d'évaporation de gazoline obtenues par extraction par BCA.....	71
Tableau 11 : Aire chromatographique normalisée des standards internes en fonction du volume de gazoline extrait .....	91

## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1 : Réaction d'une combustion complète .....	3
Équation 2 : Potentiel appliqué sur les électrodes d'un analyseur quadripolaire .....	18

## RÉSUMÉ

Afin d'amorcer le feu, il n'est pas rare qu'un incendiaire ait recours à l'épandage d'un accélérateur sur les surfaces qu'il souhaite enflammer. Ainsi, lorsqu'un incendie criminel est soupçonné, les policiers peuvent effectuer un prélèvement des débris afin que des analyses de laboratoire soient effectuées en vue d'y détecter la présence de liquides inflammables. À cet effet, une des méthodes analytiques privilégiées par les laboratoires de criminalistique est l'extraction par dosimètre passif de charbon activé (AC) suivi de l'analyse du sorbat par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) (Newman R. , 2004).

De nombreux facteurs sont reconnus pour altérer l'apparence des chromatogrammes tels que la biodégradation, l'évaporation, les phénomènes d'adsorption compétitive ainsi que les effets de la saturation du dosimètre (Stauffer *et al.*, 2008). Bien que la contribution de ces facteurs soit bien établie, la plupart des données disponibles à ce jour sont essentiellement qualitatives. Par conséquent, dans le cadre de ce projet, il a été tenté de développer une méthode permettant l'objectivation de ce type de données par l'utilisation d'aires sous la courbe de pics chromatographiques. Pour ce faire, divers échantillons contenant de la gazoline ont été extraits à l'aide de trois bandelettes de charbon activé (BCA) suivi de l'analyse du sorbat par CPG-SM. La moyenne des aires des pics chromatographiques de 36 composés de la gazoline a été compilée de manière à caractériser les chromatogrammes obtenus.

En premier lieu, les performances de l'instrument et de la méthode d'extraction ont été évaluées en validant le domaine de linéarité ainsi que la capacité d'adsorption des bandelettes utilisées. Ainsi, certains de nos tests ont démontré que la saturation des trois BCA était atteinte avec 180  $\mu\text{L}$  de gazoline et que la reproductibilité de la méthode était inférieure à 25% pour la plupart des composés étudiés.

En deuxième lieu, nous avons évalué l'effet de la concentration de gazoline sur le recouvrement des différents composés formant la gazoline lors de l'extraction d'échantillons de 30  $\mu\text{L}$  à 15 000  $\mu\text{L}$ . Il a été démontré que les chromatogrammes provenant d'échantillons possédant un volume de gazoline supérieur au volume de saturation de l'adsorbant avaient l'apparence de gazoline évaporée. Également, nous avons observé, qu'en présence d'échantillon fortement concentré, l'atteinte de la pression de vapeur saturante pouvait une fois de plus altérer l'apparence des chromatogrammes résultants.

De façon générale, les résultats obtenus nous ont permis de conclure qu'une adsorption multicouche s'effectuait sur le CA au-delà du volume de saturation.

En troisième lieu, nous nous sommes intéressée aux effets du niveau d'évaporation de la gazoline sur le recouvrement des 36 composés étudiés. Visuellement, peu de différences ont pu être observées entre les chromatogrammes de gazoline évaporée entre 0% et 63%. Les ratios de l'éthyl-3-méthylbenzène, de l'éthyl-4-méthylbenzène, du 1,3,5-triméthylbenzène, de l'éthyl-2-méthylbenzène et du 1,2,4-triméthylbenzène sont demeurés comparables confirmant ainsi l'applicabilité d'un des critères de la procédure standardisée ASTM E1618-14 (ASTM International, 2014). Les données produites nous ont aussi permis de conclure que l'évaluation du niveau d'évaporation de la gazoline est difficilement praticable lorsque l'échantillon contient un volume de gazoline supérieur au volume de saturation.

En dernier lieu, à l'occasion d'un article publié en septembre 2017 dans la revue *Spectra Analyse*, nous avons discuté de la pertinence d'utiliser un standard interne afin de faciliter l'interprétation des données. Cet exercice nous a permis d'identifier plusieurs facteurs pouvant affecter le recouvrement d'un standard interne lors de son extraction par BCA tel que le type de substrat, le volume du contenant et le volume de liquide inflammable. Ultimement, il est à espérer que ces connaissances faciliteront le travail d'interprétation des chimistes œuvrant dans le domaine des analyses de débris d'incendie.

**MOTS CLÉS** : Analyse de débris d'incendie, gazoline, interprétation, CPG-SM

## INTRODUCTION

### 0.1. L'investigation de scène d'incendie

Les dommages causés par un incendie peuvent être considérables. En termes de perte de vies humaines, le ministère de la Sécurité publique du Québec estime que les incendies sont responsables d'une cinquantaine de décès accidentels chaque année lors d'incendie de bâtiments (Ministère de la sécurité publique Québec, 2016). En 2014, cet organisme a établi que les dommages matériels associés aux incendies accidentels déclarés s'élevaient à 53\$ par habitant sans compter les décès et les dommages causés par les incendies d'origine criminelle. Considérant l'ampleur de ces conséquences sur la société, il n'est pas surprenant que des mesures soient prises afin de contrer ces types de dommages. Ainsi, afin de mettre en lumière les circonstances à l'origine de tels sinistres, une investigation des scènes d'incendie est habituellement pratiquée. Cet examen indispensable permet notamment de développer des stratégies en matière de prévention des incendies. De plus, cela s'avère être un élément crucial lors de démarches visant à entreprendre des poursuites criminelles advenant l'intention volontaire. La présente section de cet ouvrage a pour but de faire connaître les principaux aspects de cette pratique, particulièrement en ce qui a trait aux investigations de scène d'incendie de nature criminelle. Dans un premier temps, les notions théoriques associées au concept de la combustion seront abordées. Puis, dans un second temps, il sera question de présenter les principales étapes d'une investigation de scène d'incendie. Enfin, la dernière partie de cette section sera dédiée aux particularités associées aux examens des scènes d'incendie criminel.

### 0.1.1. La science du feu

Afin d'être en mesure de bien comprendre les événements ayant donné lieu à l'apparition d'un incendie, il est impératif que l'investigateur appuie son raisonnement sur des connaissances théoriques. Par conséquent, cette section présente un résumé des principaux concepts inhérents à la science du feu.

Le feu résulte d'une réaction exothermique entre un matériel combustible et un oxydant se produisant assez rapidement pour produire de la chaleur et de la lumière (Martin, 2008; Stauffer *et al.*, 2008). On parle ici de deux types de combustion pouvant s'appliquer à la science du feu : soit la combustion avec flamme et celle avec incandescence. Concrètement, une flamme est issue de l'énergie thermique et rayonnante libérée lors d'une combustion vive (Stauffer *et al.*, 2008). La combustion est une réaction d'oxydoréduction qui découle de nombreux phénomènes tels que la formation de la rouille, l'apparition de la braise ainsi que des explosions. Dans ce type de réaction, le réducteur et l'oxydant sont plus spécifiquement désignés comme le combustible et le comburant (Stauffer *et al.*, 2008). Lors d'un incendie, le combustible est habituellement une matière organique et l'oxydant est l'oxygène de l'air (NFPA, 2011). Dans le cas particulier des combustions complètes avec flammes, la réaction d'oxydoréduction entraîne la formation de molécules de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et d'eau (H<sub>2</sub>O) tel que présentée dans l'Équation 1 (Stauffer *et al.*, 2008). Outre de rares occasions, les produits de départ sont présents en proportion stœchiométrique et plusieurs sous-produits de la combustion sont formés (Stauffer *et al.*, 2008). Comme d'autres réactions chimiques, la réaction de combustion nécessite une quantité d'énergie suffisante pour s'initier (i.e.

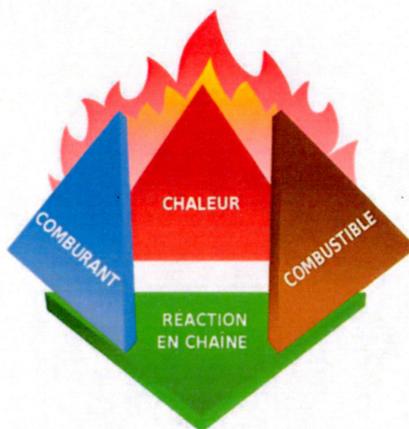
énergie d'activation ou EA). Dans le cas des incendies, l'EA est fournie par ce qui est qualifié de source d'ignition (Stauffer *et al.*, 2008).

Équation 1 : Réaction d'une combustion complète



Lorsque la réaction est amorcée, il se produit un phénomène de réactions en chaîne qui permet l'entretien de la combustion (Martin, 2008). La chaleur dégagée par cette réaction exothermique permet alors à d'autres réactifs d'atteindre l'EA nécessaire à la combustion (Martin, 2008; NFPA, 2001). D'autre part, ce type de réaction d'oxydoréduction implique la formation de radicaux chimiques hautement réactifs (Martin, 2008). Ainsi, la formation des radicaux libres et l'augmentation de la température des réactifs deviennent responsables d'un effet « d'auto-entraînement » permettant la continuité de la réaction jusqu'à ce qu'un des réactifs ait été complètement épuisé (Stauffer *et al.*, 2008). Afin de vulgariser ces principes dans la science du feu, ces paramètres sont fréquemment schématisés sous le modèle du tétraèdre du feu tel qu'illustré à la Figure 1.

Figure 1 : Tétraèdre du feu : modèle conceptualisant les quatre éléments indispensables à la combustion



[Source :  
[[https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Fire\\_tetrahedron-fr.svg](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Fire_tetrahedron-fr.svg), page consultée le 2017-07-31]

Il importe de préciser que pour que la combustion avec flamme ait lieu, les réactifs impliqués doivent tous se présenter sous le même état physique (Stauffer *et al.*, 2008). Étant donné que le principal comburant rencontré dans les cas d'incendie est l'oxygène de l'air, les molécules du combustible doivent donc se retrouver à l'état gazeux pour permettre ce type de réaction (NFPA, 2011). Ainsi, la mise à feu d'un combustible solide ou liquide nécessite généralement un phénomène de sublimation, de fusion, d'évaporation ou de pyrolyse (Stauffer *et al.*, 2008). À la différence des trois premiers, la pyrolyse n'implique pas un changement de phase. Elle est caractérisée par la décomposition d'un corps solide sous l'effet de la chaleur, en l'absence d'oxygène, et engendre la formation de molécules plus simple (NFPA, 2011). Cependant, pour ce qui est de l'incandescence, la réaction se produit plutôt entre un solide et un gaz et est habituellement causée par un déficit en oxydant (Stauffer *et al.*, 2008).

### 0.1.2. Les étapes d'une investigation de scène d'incendie

Lors de sa recherche, la personne responsable de l'investigation d'une scène d'incendie doit être en mesure d'identifier trois des principaux éléments du tétraèdre du feu, soit le combustible (le réducteur), le comburant (l'oxydant) et la source d'ignition (l'EA) (NFPA, 2001). Quant à elle, la présence d'une réaction en chaîne est en général implicitement admise dès qu'un incendie a lieu (Stauffer *et al.*, 2008). De cette manière, la méthodologie entourant l'investigation d'une scène d'incendie prend appui sur la reconnaissance de ces trois éléments et se déroule habituellement en trois grandes étapes.

La première étape de l'investigation consiste à déterminer le lieu d'origine de l'incendie. Lors de cette étape, l'enquêteur doit s'appuyer sur l'observation des différents niveaux de carbonisation ainsi que sur l'analyse des patrons de carbonisation laissés sur la scène (Almirall et Furton, 2004). Il doit être en mesure de localiser le premier combustible ayant été atteint par les flammes, qui sera alors qualifié de foyer de l'incendie (Almirall et Furton, 2004). Une fois cette zone cruciale identifiée, la seconde étape consiste à déterminer la source d'ignition de l'incendie, c'est-à-dire déterminer la source d'énergie responsable de l'allumage du premier combustible (Almirall et Furton, 2004). À cet effet, il importe d'identifier toutes les sources de chaleur qui sont adjacentes au foyer de l'incendie (NFPA, 2011). Une flamme nue ou une étincelle, la présence d'installation ou d'appareil électrique pouvant générer des arcs électriques, les sources de friction, la présence de réaction chimique exothermique en sont quelques exemples. Ensuite, par élimination il faut tenter de déterminer la source d'énergie pouvant être compatible avec l'allumage du combustible en évaluant entre autres choses les quantités d'énergie en jeu et les voies de transmission de la chaleur (conduction, radiation et convection) (Stauffer *et al.*,

2008). La dernière étape de l'investigation consiste à déterminer quelles sont les circonstances à l'origine de l'incendie. Cette dernière explication est très importante puisqu'elle doit permettre de justifier, de façon rationnelle, comment la source d'ignition est vraisemblablement responsable de l'allumage du premier combustible (Almirall et Furton, 2004). Cette hypothèse doit aussi être cohérente avec la réunion des trois principaux éléments du tétraèdre du feu.

La nature destructrice des flammes rend le travail des enquêteurs ardu dans la mesure où la scène à étudier est parfois entièrement détruite, éliminant ainsi toute trace d'indices matériels. Pour cette raison, il peut s'avérer difficile d'identifier clairement le point d'origine ou la source d'allumage d'un incendie. C'est pourquoi à l'issue de l'investigation d'une scène les enquêteurs arrivent aux conclusions qui mettent en évidence « la cause la plus probable de l'incendie » et non pas une cause qui a été établie avec certitude (NFPA, 2011). Aussi, lors de cet exercice, la plupart des investigateurs vont se référer au NFPA 921 qui est un ouvrage de référence internationalement reconnu en matière d'investigation de scène d'incendie. Cet organisme a regroupé les différentes causes d'incendies en quatre catégories : naturelles, accidentelles, volontaires et indéterminées. Les causes naturelles impliquent les feux qui n'ont pas été provoqués par une intervention humaine telle que ceux causés par de mauvaises conditions météorologiques. Les causes accidentelles et volontaires incluent quant à elles l'implication d'une personne, la seconde se distinguant de la première par la nature intentionnelle du geste. Pour terminer, la catégorie des causes indéterminées fait référence aux incendies dont il a été impossible d'établir la cause avec un niveau de certitude suffisant.

### 0.1.3. Les particularités associées aux incendies criminels

Certains indices peuvent suggérer qu'une intervention humaine volontaire soit à l'origine d'un feu et éventuellement orienter l'investigation en faveur d'un incendie de nature criminelle. La détection de foyers d'incendies multiples, de dispositifs de mise à feu avec ou sans mécanisme de délai ou d'une traînée de combustible sur la scène d'incendie sont autant de signes qui peuvent laisser présager un acte intentionnel (O'Connor, 1987; NFPA, 2011). Un liquide inflammable retrouvé dans la zone d'origine de l'incendie devrait éveiller les soupçons s'il n'y a visiblement pas de raison de croire que l'on puisse retrouver ce type de produit à cet endroit (NFPA, 2011). À cet effet, il est important de noter qu'il n'est pas rare que les incendiaires utilisent un liquide inflammable sur les lieux de leur crime afin de faciliter la mise à feu (Stauffer, 2001). Dès lors, lorsqu'un liquide inflammable a été employé dans cette intention, le terme « accélération » devient plus approprié.

Afin de détecter les accélération sur les lieux d'un incendie, l'investigateur peut avoir recours à diverses techniques telles que les détecteurs d'hydrocarbures, la détection canine et l'utilisation des lampes judiciaires (Stauffer *et al.*, 2008). Néanmoins, ces techniques sont toutes considérées comme des tests présomptifs étant donné leur propension à donner des faux positifs ainsi que des faux négatifs (Stauffer *et al.*, 2008). À cet effet, le NFPA-921 recommande que des prélèvements soient effectués à chaque endroit où l'investigateur croit qu'il peut y avoir des traces de liquides inflammables afin de confirmer leur présence (NFPA, 2011).

À la lumière de ces dernières lignes, il importe que des analyses de laboratoires soient effectuées afin de confirmer la présence d'un liquide inflammable dans les débris.

## 0.2. L'analyse de débris d'incendie

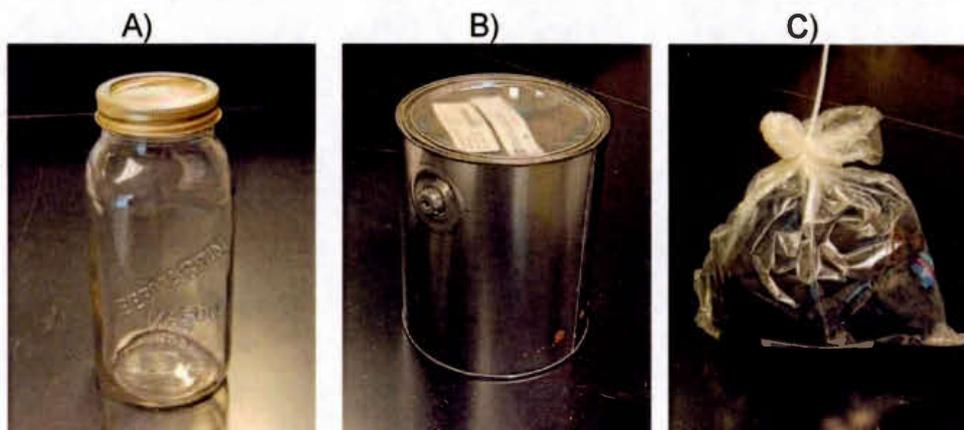
L'analyse de débris d'incendie est une étape cruciale dans le processus de recherche de cause et circonstances d'incendies. Ce processus analytique peut être divisé en quatre grandes étapes : soit le prélèvement, la préparation de l'échantillon, l'analyse instrumentale et l'interprétation des données. Le reste de ce chapitre sera exclusivement consacré à ce processus. Une revue des différentes techniques de préparation et d'analyse sera présentée. De plus pour chaque étape, une explication détaillée des méthodes contemporaines sera fournie.

### 0.2.1. Le prélèvement

Le prélèvement sur les lieux de l'incendie est habituellement exécuté par la personne qui effectue l'investigation de la scène. Cette étape consiste à recueillir une matière (substrat) suspectée de contenir des traces d'accélération pour la placer ensuite dans un contenant hermétique et étanche permettant son transport au laboratoire. Ce substrat peut être de multiple nature et de formats variables. Règle générale, les matériaux poreux éloignés des centres de carbonisation sont privilégiés puisqu'ils minimisent les effets de l'évaporation (Stauffer *et al.*, 2008; Alastair *et al.*, 2006). Dans certains cas, un liquide peut être prélevé directement à l'aide d'une seringue lorsque celui-ci est

présent en quantité suffisante (NFPA, 2011). Une fois prélevé, l'échantillon doit être immédiatement placé dans un contenant étanche permettant de garantir l'intégrité de son contenu. Ce critère est indispensable en ce sens qu'il doit prévenir l'évaporation des traces volatiles en attente d'analyse et qu'il doit empêcher la contamination de la pièce durant son transport et son entreposage. Dans cette optique, trois types de contenant sont généralement admis par les laboratoires: les pots en verre avec couvercle en métal de type pot « *Mason* », les contenants métalliques, ainsi que les sacs de plastique en nylon (sac de type « *Arson* ») (voir Figure 2) (Stauffer *et al.*, 2008; Lentini, 2012).

Figure 2 : Contenants approuvés pour le transport des débris d'incendie  
A) pot en verre avec couvercle métallique B) contenant métallique C) sac de plastique en nylon



### 0.2.2. La préparation de l'échantillon

L'étape de préparation de l'échantillon est primordiale en analyse de débris d'incendie. Elle sert à purifier l'échantillon en limitant le nombre de composés à analyser et permet le transfert des molécules d'intérêt dans une phase

appropriée pour l'instrument. Dans certains cas, cette étape permet aussi de concentrer les analytes (Stauffer *et al.*, 2008).

La technique d'extraction par solvant, ainsi que celle d'extraction par entraînement à la vapeur ont été les premières méthodes de préparation d'échantillon employées en investigation d'incendies. La première consiste simplement à laver les débris d'incendie avec un solvant approprié tel que l'éther ou l'hexane et à filtrer, puis concentrer par évaporation au besoin (ASTM International, 2015). Bien que cette technique soit très simple à réaliser, elle a pour désavantage de consommer beaucoup de solvant et de donner des échantillons fortement contaminés par des composés pouvant créer des interférences (Stauffer *et al.*, 2008). Pour sa part, l'extraction par entraînement à la vapeur nécessite un trempage des débris dans l'eau suivi du chauffage du mélange. Les vapeurs ainsi formées sont récupérées dans un ballon à l'aide d'un tube réfrigérant. La phase organique est quant à elle prélevée après décantation de la solution. Cette technique est plus efficace pour isoler les liquides inflammables que l'extraction par solvant. Toutefois, elle est aussi beaucoup plus longue à exécuter, prenant en moyenne trois à cinq heures par spécimen à analyser. De plus, il importe de mentionner que l'analyse des solvants solubles dans l'eau devient impraticable avec cette méthode.

Vers 1970 sont apparues les techniques d'extraction de type pression de tête ou « headspace »). Celles-ci consistent à prélever, via un contenant étanche, les vapeurs contenues au-dessus du spécimen. Précisons que certaines procédures privilégient un chauffage préalable du contenant renfermant les débris d'incendie (Kirk, 1969). Au tout début de cette pratique, une méthode dynamique de prélèvement HS était employée. Pour ce faire, les vapeurs étaient aspirées par une pompe, puis récupérées à l'aide d'une trappe de condensation couramment appelée « cold trap » (Lentini, 2006). Ensuite,

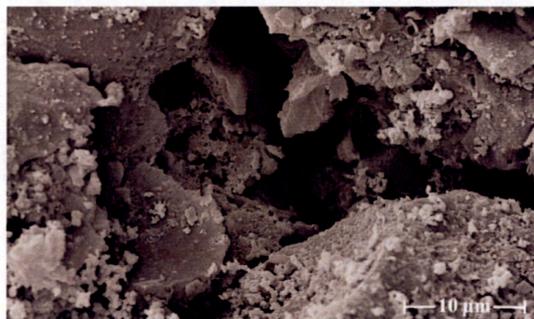
l'augmentation de la sensibilité des instruments analytiques a permis la détection de liquides inflammables à partir d'un prélèvement direct des vapeurs. À partir des années 80, des adsorbants furent utilisés pour les prélèvements passifs et dynamiques de l'HS, tel que le CA et le Tenax®. Ces derniers ont considérablement amélioré l'efficacité des méthodes d'extraction en permettant de concentrer l'échantillon, de diminuer les contaminants tout en minimisant le temps de préparation (Stauffer *et al.*, 2008). Plus récemment, soit en 1995, les microextractions sur phase solide (MEPS) ont fait leur entrée (Furton *et al.*, 1995). Cette méthode de prélèvement consiste en l'utilisation d'une fibre adsorbante rétractable placée à l'intérieur d'une aiguille qui permet de prélever et d'extraire directement sur la scène d'incendie. Très facile à utiliser et plutôt sensible, la MEPS demeure encore à ce jour une pratique marginale. Cela s'explique notamment en raison des coûts élevés associés aux aiguilles de MEPS, aux risques de contaminations et au manque de préleveurs formés.

Encore aujourd'hui, la plupart des laboratoires de criminalistiques utilisent le prélèvement passif de l'HS à l'aide de bandelette de charbon activé (BCA) (Lentini, 2012). Cette méthode non-destructive requiert simplement qu'une bandelette soit suspendue à l'intérieur du contenant renfermant les débris d'incendie à analyser. Le contenant est ensuite refermé de façon hermétique. Puis par diffusion, les molécules volatiles présentant une affinité pour le CA vont s'adsorber par physisorption à la surface de la bandelette pendant la période d'extraction (durée allant habituellement de 2 à 24h) (ASTM International, 2014). Pendant cette période de temps, l'échantillon peut être chauffé à des températures se situant entre 50°C à 80°C dépendamment des besoins de la méthode (ASTM International, 2014). Toutefois, les hautes températures sont à éviter afin de ne pas provoquer une éventuelle vaporisation de l'eau qui pourrait favoriser la pyrolyse de certains composés

(Newman *et al.*, 1996). Après cette période d'extraction, les composés adsorbés sur la bandelette sont récupérés par désorption avec un solvant organique puis analysés à l'aide de l'instrument choisi.

Les bandelettes utilisées lors de cette procédure d'adsorption sont composées d'un mélange homogène de polytétrafluoroéthylène (Téflon™) et de CA (Lentini, 2006). Ce dernier est constitué de carbones désorganisés habituellement obtenus par activation physique (Yang, 2003). Pour ce faire, une matière organique carbonisée (généralement de l'écorce de noix de coco) est soumise à l'effet d'un gaz oxydant, tel dioxyde de carbone ou de l'eau, élevée à haute température (800°C - 1000°C) (Yang, 2003). Ce processus permet d'obtenir un adsorbant hydrophobe hautement poreux (voir Figure 3).

Figure 3 : Imagerie produite par microscopie électronique à balayage de la surface du CA



Source : [[https://en.wikipedia.org/wiki/Activated\\_carbon#/media/File:Activated\\_Charcoal.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon#/media/File:Activated_Charcoal.jpg)]  
(page consultée le 2016-01-16)

L'adsorption des composés à la surface du CA est rendue possible par la présence de micropores et la formation de liaisons de nature électrostatique (Yang, 2003). De plus, la concentration relative des composés extraits est aussi proportionnelle à la concentration de ces mêmes composés en phase vapeur présent dans le contenant. Toutefois, la capacité d'adsorption du CA est limitée par la nature de la surface et le nombre de pores ou sites actifs

présents sur la bandelette (Stauffer *et al.*, 2008). Ainsi, au-delà du volume de saturation, des phénomènes de compétition se produisent à la surface et favorisent les composés présentant une plus grande affinité pour le CA (Buckleton *et al.*, 1989). Puisque l'adsorption est le produit de forces d'attraction faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat, il s'agit d'un phénomène réversible permettant la désorption des composés par simple ajout d'un solvant. (Rodriguez-Reinoso, 2002; Yang, 2003)

### 0.2.3. L'analyse instrumentale

#### 0.2.3.1. Historique

Une fois que les analytes de l'échantillon ont été extraits de la matrice, ceux-ci doivent être analysés à l'aide d'un appareil qui va permettre d'identifier les composés présents. À cet effet, plusieurs techniques peuvent être employées.

Au début du 20<sup>e</sup> siècle, les échantillons n'avaient pas besoin d'analyse instrumentale puisque ceux-ci étaient évalués par simple olfaction (Stauffer *et al.*, 2008). Les premières méthodes d'analyse instrumentale sont apparues vers 1940 et consistaient essentiellement en l'étude des caractéristiques physiques des liquides ou des vapeurs prélevés (point d'ébullition, densité relative ou indice de réfraction, etc) (Stauffer *et al.*, 2008). La spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse étaient aussi des techniques de plus en plus employées à cette époque (Stauffer *et al.*, 2008). La spectroscopie d'émission était également une option intéressante pour la détection du plomb

présent dans la gazoline avant que cet élément soit retiré de sa composition (Stauffer *et al.*, 2008).

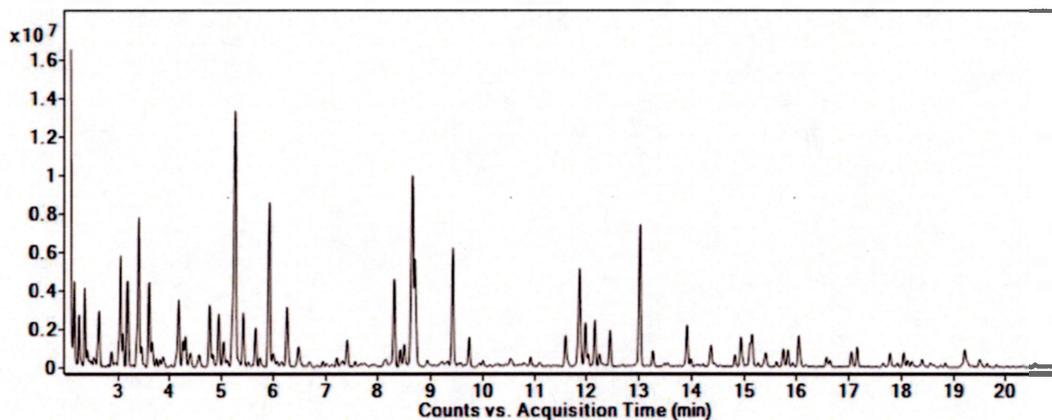
En 1960, l'apparition de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec colonnes remplies a été un point tournant dans le domaine des enquêtes d'incendies en permettant la séparation d'espèces jusqu'alors difficiles à isoler (Lentini, 2006). Par la suite, les méthodes instrumentales n'ont cessé de s'améliorer. Ainsi, l'apparition des colonnes capillaires en 1972 a permis d'améliorer la résolution chromatographique (Stauffer *et al.*, 2008). Cinq ans plus tard sont apparues les CPG couplées à un détecteur de spectromètre de masse (CPG-SM) qui permirent d'augmenter la spécificité des analyses alors que les détecteurs utilisés avant cette période fonctionnaient majoritairement par ionisation à flamme (DIF) (Stauffer *et al.*, 2008). D'autres méthodes analytiques instrumentales ont été développées depuis les dernières années en vue d'optimiser la détection des liquides inflammables. La chromatographie gazeuse bidimensionnelle (CPG x CPG), la CPG couplée à un spectromètre de masse en tandem (CPG-SM/SM) ou à un spectromètre de masse à ratio isotopique (CPG-SMRI) sont quelques exemples de techniques récemment développées (Stauffer *et al.*, 2008). Toutefois, la CPG-SM demeure de loin la technique la plus répandue dans le domaine des analyses de débris d'incendie à l'heure actuelle (Lentini, 2012).

#### 0.2.3.2. La chromatographie en phase gazeuse (Mc Nair et Miller)

La CPG est un appareil qui effectue la séparation des différentes molécules présentes dans un échantillon gazeux en fonction de leur point d'ébullition, leur pression de vapeur et leur polarité grâce aux différentes interactions

qu'entretennent ces molécules avec une phase solide (chromatographie de partage). Lors d'une analyse, une aiguille introduit un volume de liquide de l'ordre du microlitre à l'intérieur de l'injecteur via un port d'injection qui est fermé hermétiquement à l'aide d'un septum. Cet extrait liquide, alors confiné dans un espace en verre appelé « liner » est chauffé afin de permettre la vaporisation instantanée des molécules. Le mélange gazeux ainsi obtenu est par la suite propulsé via un gaz inerte (gaz vecteur) à l'intérieur de la colonne chromatographique jusqu'à sa sortie. La paroi interne de la colonne est tapissée de groupements fonctionnels et constitue la phase stationnaire avec laquelle les molécules pourront interagir lors de leur élution. Ainsi, les molécules possédant un plus faible point d'ébullition vont circuler plus rapidement au travers de la colonne que les molécules chimiquement compatibles avec les groupements fonctionnels de la colonne. De cette façon, le temps de passage (temps de rétention noté  $T_R$ ) des différents composés à l'intérieur de la colonne chromatographique sera affecté par leur nature chimique créant ainsi une séparation des espèces. À la fin de cette étape de séparation, un détecteur placé en aval de la colonne chromatographique permet de générer un signal électrique proportionnel à la quantité de matière détectée. Les résultats sont transposés sous forme de graphique appelé chromatogramme (voir Figure 4). Celui-ci définit l'intensité du signal en fonction du temps de rétention. Puisque la colonne est placée à l'intérieur d'un four, il est possible de modifier les temps de rétention par gradient de température et par le fait même influencer la séparation des différents composés.

Figure 4 :Chromatogramme de gazoline (20  $\mu$ L dilués dans 1 mL de disulfure de carbone)



#### 0.2.3.3. La spectrométrie de masse (Gross, 2004)

Le détecteur utilisé est un spectromètre de masse, il permet l'identification des molécules par reconnaissance de leurs fragments caractéristiques obtenus suite à leur fractionnement en condition contrôlée. L'échantillon doit tout d'abord être introduit dans le spectromètre de masse via une ligne de transfert chauffée. La détection dans un spectromètre de masse s'effectue en trois étapes. D'abord l'appareil ionise le composé qui va ensuite générer des ions fragments. Après cette étape, les ions fragments sont séparés en fonction de leur ratio masse sur charge ( $m/z$ ). Enfin, tous les ions possédant un  $m/z$  identique sont détectés et un signal proportionnel à leur quantité est produit.

Lors de la première étape, l'ionisation est produite par un faisceau d'électrons créé par un filament de tungstène. Ces électrons sont projetés à une vitesse précise sur les molécules gazeuses dès leur sortie de la ligne de transfert. L'énergie cinétique acquise par ces électrons (habituellement de 70 eV) fournit

une énergie suffisante pour arracher un électron aux molécules éluées par CPG, créant ainsi un radical cation (ion moléculaire, identifié  $M^+$ ).



Étant donné l'énergie d'ionisation (EI) de la plupart des molécules organiques qui est rarement supérieure à 15 eV, une partie de l'énergie excédentaire transmise peut être dissipée par l'ion moléculaire lors d'une rupture de liaison. Ainsi, cette fragmentation peut donner lieu à deux scénarios :

- 1- La formation d'un radical ( $R^\cdot$ ) et d'un fragment ionisé à nombre pair d'électron ( $EP^+$ ).

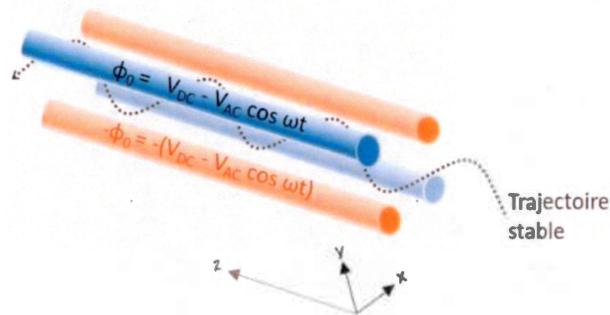


- 2- La formation d'une molécule neutre (N) et d'un fragment à nombre impair d'électron ( $EI^+$ ), soit un second radical cation



Une fois générés, les ions sont acheminés dans un analyseur de type quadripolaire dédié au focus et à la séparation des ions en fonction de leur rapport  $m/z$ . Physiquement, le quadripôle possède quatre électrodes, de section sphérique ou hyperbolique alignées et parallèles, au travers desquelles les ions sont entraînés (voir Figure 5).

Figure 5 : Schéma simplifié d'un analyseur quadripolaire



Une différence de potentiel (ou tension) appliquée aux extrémités du quadripôle dirige les ions vers la sortie. Toutefois, un courant alternatif (ca) et un courant continu (cc) sont appliqués sur les électrodes et contribuent à influencer la trajectoire de ces derniers. Le potentiel ( $\Phi$ ) généré par la combinaison de ces deux types de courant est défini par la fonction suivante :

Équation 2 : Potentiel appliqué sur les électrodes d'un analyseur quadripolaire

$$\Phi_0 = ( V_{CC} + V_{ca} \cos \omega t)$$

où  $V$  est la tension (V),  $\omega$  la pulsation (rad/s),  $f$  la fréquence (Hz ou  $s^{-1}$ ) puisque  $\omega = 2\pi f$

Ainsi, une différence de potentiel identique est appliquée sur les quatre électrodes. Cependant, les électrodes adjacentes sont portées à une tension de voltage opposé de façon à générer un champ électrique quadripolaire.

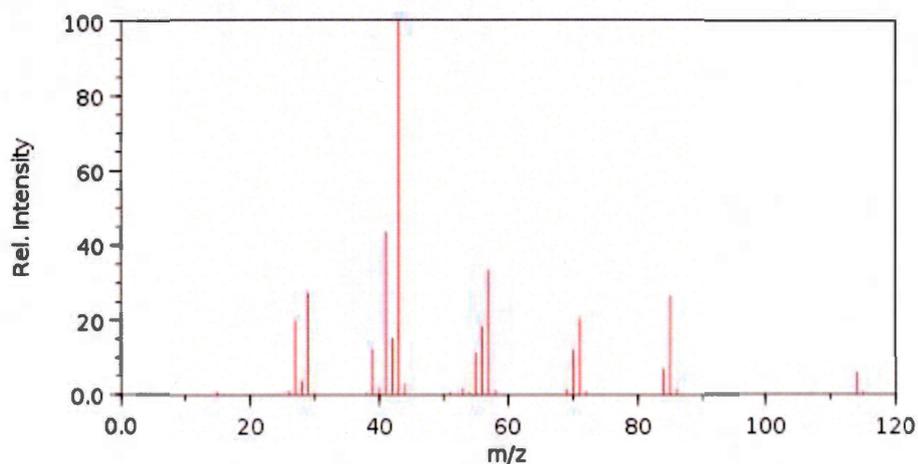
Considérant le fait que les ions circulant au travers de l'analyseur seront successivement attirés puis repoussés par le courant alternatif appliqué sur les électrodes opposées, ceux-ci oscilleront de façon périodique. Si l'amplitude du

mouvement d'un ion est supérieure à la distance séparant deux électrodes, celui-ci percutera une paroi de l'analyseur et ne pourra atteindre le détecteur. Par contre, les ions circulant selon une trajectoire ne dépassant pas cette amplitude posséderont une trajectoire stable et seront alors en mesure d'atteindre la sortie de l'analyseur.

Ainsi, il est possible de déterminer les zones de stabilité pour lesquels les valeurs  $V_{cc}$  et  $V_{ca}$  permettront à un ion de charge et de masse précise d'atteindre la sortie de l'analyseur. De cette façon, il est possible de contrôler de manière spécifique les ions  $m/z$  atteignant la sortie de l'analyseur.

Une fois passés dans l'analyseur, les ions produiront un signal électrique proportionnel à la quantité d'ions détectés grâce à un multiplicateur d'électrons qui va amplifier les signaux obtenus. Les résultats sont transposés sous la forme d'un spectre qui définit un pic pour chaque ion  $m/z$  détecté (Figure 6).

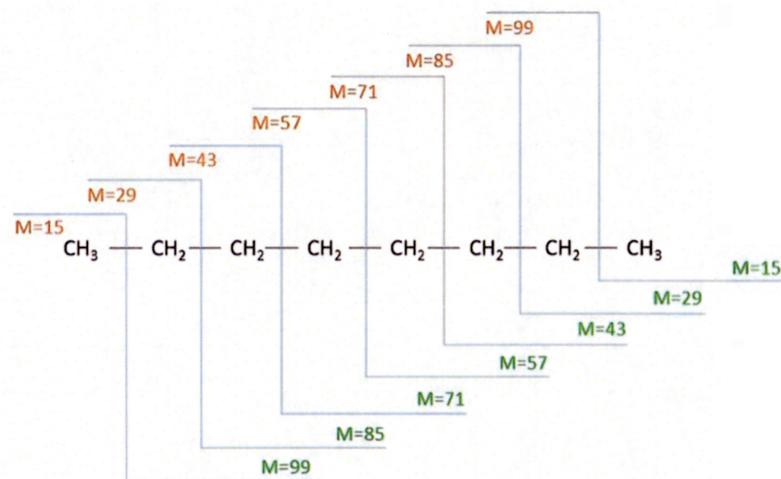
Figure 6 : Spectre de masse de l'octane



Source : [<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C111659&Mask=200>]  
(page consultée le 2018-08-01)

Bien qu'il existe divers mécanismes de fragmentation possibles, ces derniers sont reproductibles et indicatifs de la structure de la molécule. À titre d'exemple, la fragmentation des alcanes linéaires se traduit par la production d'ions  $m/z$  correspondant à la fragmentation de liaison carbone-carbone tel que présenté sur la Figure 7.

Figure 7 : Ions obtenus lors de la fragmentation de l'octane



De plus, sachant que les ions  $m/z$  les plus intenses correspondent aux fragments les plus stables, l'étude d'un spectre de masse est suffisamment spécifique pour permettre l'identification des composés lorsque l'énergie utilisée pour l'ionisation est fixée à 70eV.

#### 0.2.4. L'interprétation des données

L'interprétation des données est une étape cruciale du processus analytique car elle consiste à donner un sens aux résultats obtenus en tenant compte des nombreuses contraintes associées aux scènes d'incendie. D'abord, il importe

de mentionner que les accélérateurs, particulièrement les dérivés de pétrole, contiennent de nombreux composés et que l'utilisation de certains d'entre eux est largement répandue. Pour identifier un liquide inflammable, il est important d'identifier tous les composés susceptibles d'appartenir à cette catégorie pour procéder à l'identification de l'accélérateur (Stauffer *et al.*, 2008). Ensuite, il faut évaluer si les composés mis en évidence peuvent se retrouver légitimement dans l'échantillon (Stauffer *et al.*, 2008). L'interprétation des données doit donc intégrer certains critères d'identification et doit tenir compte des différents facteurs pouvant contribuer à faire varier les données.

#### 0.2.4.1. La méthodologie ASTM

Afin d'uniformiser cette pratique, l'American Society and Testing Material (ASTM) qui est un organisme mondialement reconnu, publie tous les quatre ans un document désigné sous l'appellation ASTM E1618. Il s'agit d'un protocole qui renferme des normes de pratique en matière de méthodologie d'identification des liquides inflammables lors de l'analyse de débris d'incendie. La procédure suggère de débiter l'analyse par une comparaison visuelle avec des chromatogrammes de comparaison de différents accélérateurs selon les mêmes conditions que l'échantillon analysé (ASTM International, 2014). Ensuite, l'analyste est invité à caractériser les des principaux composés considérés. Il doit définir la plage d'alcane linéaires qui permet de couvrir leur étendue afin d'obtenir une estimation du point d'ébullition du mélange (ASTM International, 2014). Par la suite, une analyse approfondie peut être effectuée par l'étude de chromatogramme des ions extraits (CIE) en utilisant les ions caractéristiques de différentes familles de composés fréquemment rencontrés dans les accélérateurs (Stauffer *et al.*, 2008). Le Tableau 1 présente les ions des

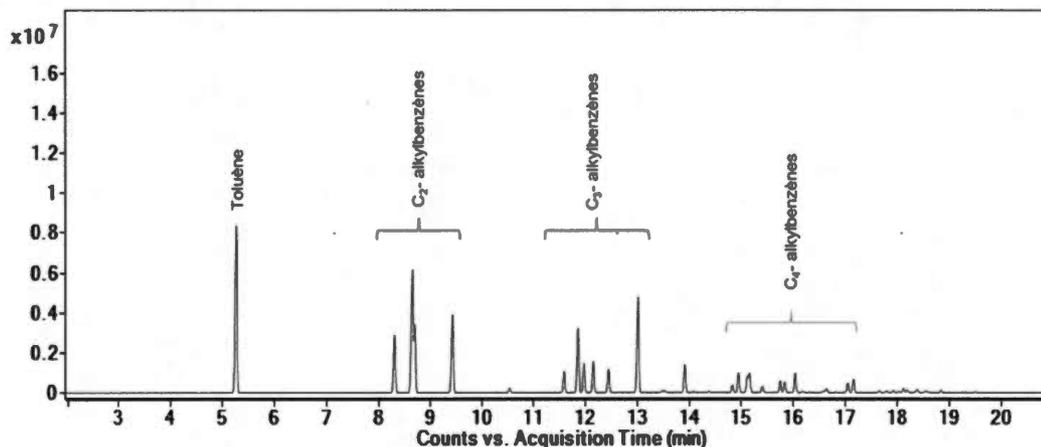
principales familles de composés chimiques étudiées lors d'analyse de débris d'incendie.

Tableau 1 : Familles de composés chimiques fréquemment rencontrées dans les accélérateurs ainsi que leurs ions caractéristiques

Composé	Ions m/z
Alcanes	43, 57, 71, 85, 99
Aromatiques et alkylbenzènes	91, 92, 105, 106, 119, 120, 134
Indanes	117, 118, 131, 132
Alkylnaphtalènes	128, 142, 156, 170

L'obtention d'un profil d'ions extraits obtenu en additionnant les signaux des ions sélectionnés permet d'augmenter le signal par rapport au bruit de fond tout en facilitant la détection des pics chromatographiques en diminuant les interférences créées par les contaminants (Stauffer *et al.*, 2008). Une fois de plus, une comparaison visuelle est effectuée entre les CIEs de l'échantillon et ceux obtenus avec des liquides inflammables de référence (Stauffer *et al.*, 2008). Dans l'exécution de cette tâche, l'analyste est encouragé à identifier les composés constituant les accélérateurs par correspondance entre les temps de rétention et les spectres de masse d'un échantillon de référence (ASTM International, 2014). De plus, une attention particulière doit être portée aux patrons de distribution affichés par les pics chromatographiques des CIEs qui doivent eux aussi démontrer une concordance avec l'échantillon de référence (voir Figure 8) (ASTM International, 2014).

Figure 8 : Patron de distribution des aromatiques dans la gazoline



Lorsque la présence d'un liquide inflammable est avérée, la méthode ASTM recommande que celui-ci soit identifié par un système de classification qui regroupe huit catégories de liquides : la gazoline, les distillats de pétrole, les produits isoparaffiniques, les produits aromatiques, les produits paraffiniques / naphténiques, les produits d'alcane linéaires, les solvants oxygénés, les particuliers / singuliers.

Chacune de ces catégories de liquides est définies par différents critères caractérisant leur composition. De plus, à l'exception de la gazoline, des sous-catégories peuvent être employées pour spécifier l'écart de point d'ébullition du liquide inflammable (produit léger C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>, produit moyen C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, produit lourd C<sub>9</sub>-C<sub>20+</sub>). Exceptionnellement, des catégories intermédiaires peuvent être employées afin de mieux décrire le produit tel qu'un produit léger-moyen ou un produit moyen-lourd.

#### 0.2.4.1.1. Critères d'identification de la gazoline (ASTM International, 2014)

La norme ASTM 1618-14 définit la gazoline comme un mélange constitué essentiellement d'aromatiques présentant un patron spécifique. Précisément, le 1-méthyl-3-éthylbenzène, le 1-méthyl-4-éthylbenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, le 1-méthyl-2-éthylbenzène et le 1,2,4-triméthylbenzène doivent être présents, et ce dans des proportions relatives comparables à ce qui est obtenu avec un échantillon de référence. Il en va de même pour les noyaux aromatiques condensés. La norme ASTM stipule par ailleurs que le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène, le 2-méthyl-naphthalène, l'indane ainsi que les méthylindanes sont présents mais peuvent toutefois être absents dans certaines gazolines. Des alcanes doivent toutefois être présents. De plus, des cycloalcanes peuvent se retrouver en faible quantité. Toujours selon les normes établies par ASTM, l'identification de la gazoline peut être facilitée par la reconnaissance de 15 composés caractéristiques : ceux-ci sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Composés typiques de la gazoline

	Composé	# CAS
1	1,3,5-Triméthylbenzène	108-67-8
2	1,2,4-Triméthylbenzène	95-36-3
3	1,2,3-Triméthylbenzène	526-73-8
4	Indane	496-11-7
5	1,2,4,5- Tétraméthylbenzène	95-93-2
6	1,2,3,5- Tétraméthylbenzène	527-53-7
7	5-Méthylindane	874-35-1
8	4-Méthylindane	824-22-6
9	Dodécane	112-40-3
10	4,7-Diméthylindane	6682-71-9
11	2-Méthylnaphtalène	91-57-6
12	1-Méthylnaphtalène	90-12-0
13	Éthylnaphtalènes (mélange)	1127-76-0
14	1,3-Diméthylnaphtalène	575-41-7
15	2,3-Diméthylnaphtalène	581-40-8

#### 0.2.4.2. Facteurs à considérer lors de l'interprétation des données

La comparaison des données CPG-SM d'un échantillon avec ceux d'un standard de référence donne rarement un résultat sans équivoque car plusieurs facteurs peuvent contribuer à altérer l'apparence des profils chromatographiques. Parmi ceux-ci, on retrouve principalement :

- Les produits de pyrolyse et les contaminants produits par la matrice ou par les produits d'extinction du feu peuvent générer des molécules interférant dans l'interprétation de patron de distribution (Stauffer *et al.*, 2008; Lentini *et al.*, 2000).

- L'évaporation qui provoque une diminution de la concentration en composés les plus volatils et une augmentation de la concentration des composés les moins volatils (Stauffer *et al.*, 2008)
- La présence de certaines bactéries dans la terre provoquant la biodégradation de certains composés, particulièrement les alcanes linéaires et les alkylbenzènes mono-substitués (Turner *et al.*, 2015; Chalmers *et al.*, 2001)).
- La saturation du dosimètre pouvant un phénomène de compétition pour les sites d'adsorption du CA. L'adsorption est alors favorisée pour les composés de plus haut poids moléculaire ce qui peut se traduire par une distorsion du profil chromatographique vers la droite (Newman *et al.*, 1996).
- Des phénomènes d'adsorption des molécules d'intérêt par un substrat carbonisé peuvent aussi entrer en compétition avec l'adsorption de ces derniers pour le CA (Stauffer *et al.*, 2008; Rankin et Petraco, 2014).

### 0.3. Problématique de la recherche

Comme mentionné précédemment, de nombreux facteurs sont reconnus pour altérer l'apparence des chromatogrammes d'accélérateurs, ce qui contribue à complexifier l'interprétation des données obtenues. Bien que ces points aient été maintes fois présentés dans la littérature, la plupart des données disponibles demeurent à ce jour essentiellement qualitatives donc difficilement comparables entres-elles. L'impact de ces différents facteurs est rarement

mesuré. De plus la méthode d'interprétation qui est préconisée dans ce domaine s'appuie sur une approche qui se traduit par une certaine subjectivité puisqu'elle implique de procéder à une comparaison visuelle avec des chromatogrammes de référence.

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, nous espérons faire avancer le niveau de connaissance des différents éléments pouvant affecter l'apparence des chromatogrammes lors d'une analyse de débris d'incendie. Pour ce faire, nous étudierons les performances d'une méthode choisie en évaluant le domaine de linéarité du CA, ainsi que sa reproductibilité. Ensuite, nous recueillerons des données numériques (aires chromatographiques normalisées provenant des analyse CPG-SM) qui permettront d'objectiver les variations observées sur les chromatogrammes de gazoline lorsque les échantillons sont soumis à différentes conditions. Ainsi, les paramètres qui seront étudiés seront les effets de volume du contenant ainsi que le niveau d'évaporation de la gazoline. Finalement, nous nous intéresserons, de manière qualitative, à l'utilisation de standard interne en analyse de débris d'incendie. Ultimement, cet exercice permettra de mieux définir les limites de la méthode d'interprétation utilisée en analyse de débris d'incendie et d'améliorer notre habileté à interpréter des données issues de cette pratique.

## CHAPITRE I : MATÉRIEL ET MÉTHODE

### 1.1. Réactifs, matériel et instruments

#### 1.1.1. Réactifs

Les tests ont été effectués avec de la gazoline régulière provenant d'une station d'essence locale (Esso, Montréal, Canada). Le toluène- $d_8$  (# CAS 2037-26-5, pureté 99,6%) et le naphthalène- $d_8$  (# CAS 1146-65-2, pureté 99%) utilisé comme standard interne d'extraction, ainsi que le 2-hexanone (# CAS 591-78-6, pureté 98%) utilisé comme standard interne dans le solvant de désorption (SD) proviennent de chez Sigma-Aldrich (Bellefonte, PA, É.-U.), tout comme le standard de calibration Supelco ASTM D3710. Le disulfure de carbone ( $CS_2$ ) (# CAS 754-15-0, grade ACS) qui a été utilisé comme solvant de désorption et l'acétone (# CAS 67-64-1, grade ACS) pour le nettoyage des pots en verre proviennent de la compagnie VWR (Montréal, QC, Canada). L'éther diéthylique (# CAS 60-29-7, grade pesticide) qui a servi de solvant de rinçage pour l'injecteur du CPG-SM a été acheté chez Fisher Scientific (Ottawa, ON, Canada). L'hélium (pureté 99,9995%) provenant de la compagnie Linde Canada (Mississauga, ON, Canada) a été utilisé comme gaz vecteur pour la CPG.

#### 1.1.2. Matériel

Des BCA (9,5 mm x 20,5 mm x 0,6 mm d'épaisseur) ont été achetées de la compagnie Albrayco Technologies Inc. (Cromwell, CT, É.-U.). Trois formats de

sacs de type « Arson », enduits à l'intérieur d'un film de nylon, ont été employés (31 cm x 23 cm, 31 cm x 46 cm et 91 cm x 61 cm). Ceux-ci provenaient de la compagnie Invitro Science Inc. (Fonthill, ON, Canada).

Les différents substrats étudiés étaient composés d'un tapis de polyester et de caoutchouc recyclé de 59 cm par 40 cm (magasin Dollarama, Montréal, QC, Canada), de souliers de course de marque Athletic Works (magasin Walmart, Montréal, QC, Canada), d'un pantalon de denim, d'une bûche de bois (essence d'érable) carbonisée, ainsi que de l'eau potable.

### 1.1.3. Instruments

Une balance analytique Explorer Pro EP64 de marque Ohaus (Pine Brook, NJ, USA), une étuve Yamato Scientific America Inc. modèle DKN810 (Santa Clara, CA, É.-U.), des micropipettes et des pipettes graduées ont été employées pour la préparation et les extractions lors de nos tests. L'eau utilisée était filtrée par un système de purification ROpure Infinity D8961 (Barnstead / Thermolyne).

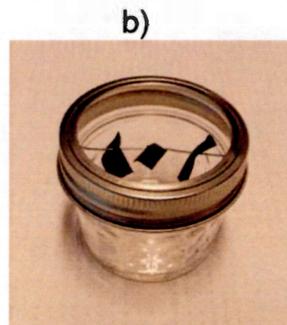
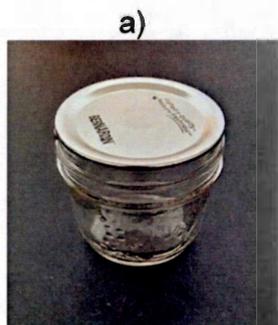
Pour l'analyse de nos extraits, le chromatographe employé était un Agilent 7890B GC (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, É.-U.) équipé d'une colonne Agilent DB-5ms de 30 m de longueur x 250 µm de diamètre interne avec un film de 0,25 µm et d'un auto-échantillonneur Agilent 7693. Le détecteur utilisé était un spectromètre de masse quadripolaire Agilent 5977B. L'acquisition et le traitement des données ont été faits avec le logiciel ChemStation E.02.02.1431.

## 1.2. Méthode

### 1.2.1. Préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été préparés selon le même procédé en respectant les normes recommandées par la méthode ASTM E1412-16. En premier lieu, lorsqu'un échantillon requérait de la gazoline, celle-ci était délivrée dans un pot en verre (de type pot « *Mason* ») sur lequel un couvercle de métal neuf était déposé afin de prévenir l'évaporation (Figure 9 a). Une fois préparé, ce pot en verre était placé immédiatement dans un sac de type « *Arson* » où trois BCA étaient suspendues à l'intérieur d'un pot en verre à l'aide d'un trombone et d'un anneau de métal (voir Figure 9 b). Par la suite, le sac était refermé hermétiquement à l'aide d'une scelleuse thermique à proximité de l'ouverture de façon à obtenir un volume d'espace de tête « *headspace* » constant entre les échantillons. Sauf indication contraire, les sacs utilisés pour les tests étaient tous de format moyen (31 x 46 cm).

Figure 9 a): Contenant en verre utilisé pour le dépôt de gazoline dans les échantillons; b) : Dispositif utilisé pour suspendre les BCA à l'intérieur des sacs.



Une fois le sac fermé, le couvercle placé au-dessus du pot contenant la gazoline était déplacé afin de libérer les vapeurs produites par le liquide à l'intérieur du sac.

### 1.2.2. Procédure d'extraction

Pour l'étape d'extraction suivante, tous les sacs de nylon contenant les échantillons ont été placés dans une étuve chauffée à 60°C pendant 5 heures. Après une période de refroidissement de 30 minutes, les BCA furent retirées du sac de nylon pour ensuite être désorbées individuellement dans un vial ambré de 1,5 mL en ajoutant 1 mL de CS<sub>2</sub> contenant le standard interne de désorption (SD) (2-hexanone à 1‰ v/v). Le CS<sub>2</sub> a été choisi comme solvant d'extraction car ce dernier possède une grande adsorptivité pour le CA (Stauffer *et al.*, 2008). Ces conditions d'extraction, qui respecte les normes recommandées par la méthode ASTM E1412-16, ont été choisies afin d'obtenir une extraction maximale, ainsi qu'un temps d'opération optimal. Ces deux paramètres ont été déterminés lors de tests préalables. La Figure 10 résume les principales étapes qui ont été suivies pour le traitement des échantillons.

Figure 10 : Schéma présentant les étapes suivies lors du traitement des échantillon

a) Préparation des échantillons



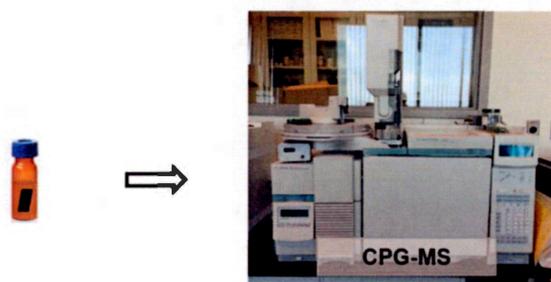
b) Extraction



c) Désorption



d) Analyse instrumentale



### 1.2.3. Analyse instrumentale

Pour la CPG, un appareil Agilent 5977B-GC (Agilent Technologies, Palo Alto, Californie, États-Unis) fût utilisé. Les conditions instrumentales pour l'analyse des extraits furent les suivantes : le volume d'injection était de 1  $\mu$ L en mode de division de débit « split » 20 : 1, le débit du gaz vecteur constant était ajusté à 0,9 mL/min. La température de l'injecteur a été fixée à 280°C. Le programme de température du four était le suivant : température initiale de 40°C maintenue pendant 4 minutes; augmentation de 5°C / min jusqu'à 260°C, suivi du maintien de cette température pendant 1 minute (temps d'analyse total de 51 min).

Le spectromètre de masse Agilent modèle 5977B-MSD ((Agilent Technologies, Palo Alto, Californie, États-Unis) quant à lui, a été opéré en mode de balayage des masses « *full scan* » dans l'intervalle de  $m/z$  de 25 à 400. L'ionisation a été exécutée en mode impact électronique à 70 eV. Les températures étaient respectivement de 230°C pour la source, 150°C pour le quadripôle et 280°C pour la ligne de transfert. Les conditions d'opération des instruments respectaient les normes recommandées par la méthode ASTM E1618-14,

### 1.2.4. Acquisition des données

Pour l'acquisition des données, l'aire sous la courbe des pics chromatographiques a été déterminée de façon semi-automatisée grâce à une application du logiciel ChemStation™. Celle-ci permettait la détection systématique des pics chromatographiques en tenant compte des temps de rétention ainsi que de l'abondance relative de 4 ions majoritaires pour chaque

composé. L'intégration d'un pic chromatographique était quant à elle complétée à partir de l'ion majoritaire, la limite de détection étant fixé à 3 fois le rapport signal / bruit de fond (Guideline ICH Harmonised Tripartite, 2005). Cependant, pour le 2-hexanone, l'aire sous la courbe de ce composé a été mesurée à partir d'un ion non majoritaire (i.e. signal m/z 100) en raison de composés inhérents à la gazoline qui coélueraient avec le 2-hexanone et produisaient des signaux m/z 43 et 58.

Après chaque analyse, une révision des résultats a été effectuée afin de s'assurer que l'intégration des pics était adéquate. Les résultats non conformes étaient alors traités de façon manuelle.

De cette façon, les aires des pics chromatographiques de différents composés de la gazoline ont été systématiquement compilées pour tous les échantillons obtenus, puis ensuite normalisées à l'aide de l'aire sous la courbe obtenue pour le standard de désorption 2-hexanone contenu dans le solvant de désorption (CS<sub>2</sub>).

#### 1.2.5. Composés analysés

Le Tableau 3 présente les 36 composés de la gazoline et le SD qui ont été étudiés dans le cadre de ce projet, ainsi que les temps de rétention et les ions ayant servi à l'intégration.

Tableau 3 : Composés de la gazoline étudiés ainsi que certaines de leurs caractéristiques

Composé	Poids moléculaire (g/mol)	# CAS	T <sub>R</sub> (min)	Ion d'intégration
2-Hexanone (SI)	100,16	591-78-6	5.935	100
1 Toluène	92,14	108-88-3	5.265	91
2 Octane (C <sub>8</sub> )	114,23	111-65-9	6.304	43
3 Éthylbenzène	106,17	100-41-4	8.322	91
4 m-p-Xylènes	106,16 <sup>1</sup>	108-38-3; 106-42-3	8.642	91
5 o-Xylène	106,16	95-47-6	9.426	91
6 Nonane (C <sub>9</sub> )	128,25	111-84-2	9.784	43
7 Propylbenzène	120,20	103-65-1	11.606	91
8 Éthyl-3-méthylbenzène	120,19	620-14-4	11.873	105
9 Éthyl-4-Méthylbenzène	120,19	622-96-8	11.983	105
10 1,3,5-Triméthylbenzène	120,20	108-67-8	12.169	105
11 Éthyl-2-Méthylbenzène	120,19	611-14-3	12.459	105
12 1,2,4-Triméthylbenzène	120,19	95-63-6	13.016	105
13 Décane (C <sub>10</sub> )	142,28	124-18-5	13.301	43
14 1,2,3-Triméthylbenzène	120,19	526-73-8	13.926	105
15 Indane	118,18	496-11-7	14.371	117
16 1,3,Diéthylbenzène	134,22	141-93-5	14.833	105
17 Méthyl-3-Propylbenzène	134,22	1074-43-7	14.949	105
18 Méthylpropylbenzène #1	134,22	-	15.407	105
19 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #1	-	-	15.755	119
20 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #2	-	-	15.842	119
21 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #3	-	-	16.040	119
22 Undécane (C <sub>11</sub> )	156,31	1120-21-4	16.603	57
23 1,2,4,5-Tétraméthylbenz.	134,22	202-465-7	17.055	119
24 1,2,3,5-Tétraméthylbenz.	134,22	527-53-7	17.160	119
25 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #1	-	-	17.662	119
26 5-Méthylindane	132,21	874-35-1	17.778	117
27 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #2	-	-	17.931	119
28 4-Méthylindane	132,2	824-22-6	18.037	117
29 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #3	-	-	18.123	119
30 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #4	-	-	18.843	119
31 Naphtalène	128,17	91-20-3	19.203	128
32 Dodécane (C <sub>12</sub> )	170,33	112-40-3	19.675	57
33 4,7-Diméthylindane	146,23	6682-71-9	20.565	117
34 2-Méthylnaphtalène	142,20	91-57-6	22.514	142
35 Tridécane (C <sub>13</sub> )	184,36	629-50-5	22.542	57
36 1-Méthylnaphtalène	142,20	90-12-0	22.888	142

<sup>1</sup> Poids moléculaire d'un seul xylène.

Ces 36 composés ont été choisis afin de couvrir une large étendue de volatilité de composés ( $C_8$  à  $C_{13}$ ). De plus, la norme ASTM E1618-14 qui recommande de retrouver 15 composés afin de faciliter la reconnaissance de la gazoline a été respectée dans cette étude. Parmi les composés recommandés par ASTM, seuls l'éthylnaphtalène, le 1,3-diméthylnaphtalène et le 2,3-diméthylnaphtalène n'ont pas été conservés parce que ceux-ci n'offraient pas une bonne résolution chromatographique.

#### 1.2.6. Méthode de validation et contrôle de qualité

Une analyse d'un échantillon ne contenant pas de gazoline ni de substrat (analyse de blanc) opérée avant chaque séquence d'analyse a permis d'assurer l'intégrité des pots en verre et des BCA lors des tests.

Pour chaque séquence d'analyse, des injections d'un même vial de standard de calibration Supelco ont été faites avant, pendant et après chaque séquence d'analyse. Les aires sous la courbe des composés contenus dans ce standard de calibration étaient alors compilées, puis comparées entre elles afin de s'assurer de la performance instrumentale. Des écarts-types inférieurs à 6% pour chaque séquence d'analyse ont été obtenus pour cette étude.

#### 1.2.7. Conservation des échantillons

Le solvant de désorption  $CS_2$  contenant le SD 2-hexanone a été conservé au réfrigérateur à 4°C. Entre les tests, la gazoline était conservée dans un bidon d'essence prévu à cet effet et entreposé à température de la pièce.

## CHAPITRE II : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans le cadre de ce projet et leur analyse. L'applicabilité de la méthode expérimentale a été testée en vérifiant la linéarité et la reproductibilité instrumentale. Cette section est abordée dans la sous-section 3.1. Les résultats des tests qui ont été complétés sont présentés dans les sous-sections 3.2, et 3.3. Précisément, la sous-section 3.2 aborde les effets de la concentration de gazoline lors de l'extraction alors que la sous-section 3.3 s'intéresse aux effets du niveau d'évaporation de la gazoline sur le recouvrement des composés.

### 2.1. Évaluation de la méthode

#### 2.1.1. Linéarité de la méthode instrumentale

Afin de s'assurer que la réponse instrumentale est bien proportionnelle à la concentration en analyte injecté, et ce pour tous les composés d'intérêt, une évaluation de la linéarité instrumentale a été effectuée. Pour ce faire, des dilutions de gazoline dans le  $CS_2$  ont été préparées aux concentrations suivantes : 1‰, 5‰, 10‰, 30‰ et 80‰ v/v. Ces concentrations ont été préparées dans le but d'obtenir des aires de pics chromatographiques comparables à celles des tests subséquents. Ces solutions ont été injectées en triplicata sur le CPG-SM et les données ont été analysées conformément à la procédure décrite au chapitre 2. Les moyennes des trois répliques des ratios d'aires chromatographiques de chaque composé ont pu ainsi être transposées sur un graphique présentant les concentrations de gazoline en abscisse et

l'aire du pic chromatographique en ordonnée tel que présenté sur le graphique de la Figure 11. Précisons toutefois que les données provenant de la solution de 1‰ v/v de gazoline n'ont pas permis d'atteindre le seuil de détection (établi à trois fois la hauteur du bruit de fond) pour le dodécane et le tridécane.

Une régression linéaire a été calculée pour tous les composés d'intérêt afin d'obtenir une droite dont l'équation est de type  $y = mx + b$  permettant de modéliser la relation existante entre la concentration de gazoline et le signal de l'instrument. Un coefficient de détermination ( $R^2$ ) a aussi été calculé par le logiciel Excel afin d'obtenir une indication de la corrélation existante entre le modèle théorique et les données empiriques. Ainsi, un coefficient de détermination de 1 indique que le modèle fourni par la régression linéaire explique parfaitement le lien entre les variables  $x$  et les valeurs  $y$  mesurées. À l'inverse, un coefficient de 0 révèle que le modèle ne parvient aucunement à expliquer l'influence des variables  $x$  sur les valeurs dépendantes  $y$ . Dans le cadre de ces tests de linéarité, les coefficients de détermination des 36 composés étudiés ont été calculés et sont présentés dans le Tableau 4. Ainsi, un coefficient de corrélation moyen de 0,9989 a été obtenu. Ces valeurs témoignent clairement de la relation de proportionnalité existante entre le signal produit par le détecteur et la concentration en analyte mesurée dans la gazoline.

Figure 11 : Évaluation de la linéarité de la réponse chromatographique pour l'octane

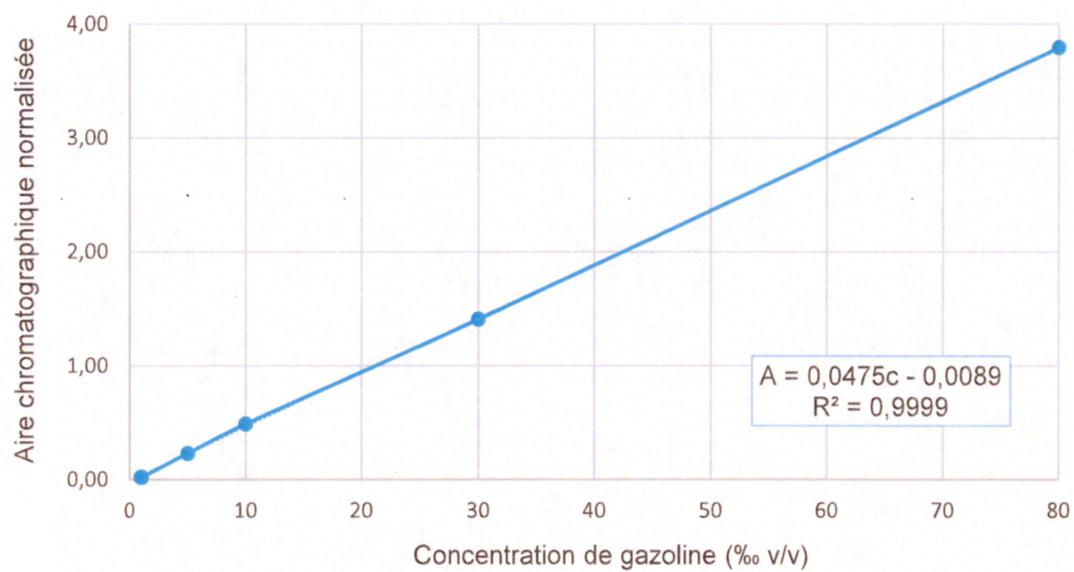


Tableau 4 : Coefficients de détermination ( $R^2$ )<sup>2</sup> obtenus après régression linéaire de pics chromatographiques normalisés pour différents composés de gazoline en fonction de leur concentration

Composé	$R^2$
1 Toluène	0,9991
2 Octane (C <sub>8</sub> )	0,9999
3 Éthylbenzène	0,9999
4 m-p-Xylènes	1,0000
5 o-Xylène	1,0000
6 Nonane (C <sub>9</sub> )	0,9998
7 Propylbenzène	0,9998
8 Éthyl-3-méthylbenzène	0,9998
9 Éthyl-4-Méthylbenzène	0,9998
10 1,3,5-Triméthylbenzène	0,9998
11 Éthyl-2-Méthylbenzène	0,9997
12 1,2,4-Triméthylbenzène	0,9999
13 Décane (C <sub>10</sub> )	0,9995
14 1,2,3-Triméthylbenzène	0,9997
15 Indane	0,9996
16 1-3-Diéthylbenzène	0,9993
17 Méthyl-3-Propylbenzène	0,9995
18 Méthylpropylbenzène #1	0,9995
19 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #1	0,9994
20 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #2	0,9995
21 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #3	0,9995
22 Undécane (C <sub>11</sub> )	0,9942
23 1, 2,4,5-Tétraméthylbenz.	0,9992
24 1,2,3,5-Tétraméthylbenz.	0,9996
25 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #1	0,9996
26 5-Méthylindane	0,9991
27 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #2	0,9985
28 4-Méthylindane	0,9994
29 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #3	0,9991
30 C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #4	0,9989
31 Naphtalène	0,9993
32 Dodécane (C <sub>12</sub> )	0,9983
33 4,7-Diméthylindane	0,9998
34 2-Méthylnaphtalène	0,9987
35 Tridécane (C <sub>13</sub> )	0,9855
36 1-Méthylnaphtalène	0,9990

<sup>2</sup> Évalués à partir de 5 valeurs de concentration allant de 1% à 80% v/v, hormis pour le dodécane et le tridécane pour lesquels le coefficient de régression linéaire a été évaluée à partir de 4 valeurs de concentration allant de 5%, à 80% v/v.

### 2.1.2. Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité donne une indication de l'aptitude d'une méthode à fournir des résultats identiques lorsqu'un paramètre expérimental est légèrement modifié par exemple en changeant l'opérateur ou lorsque la méthode est appliquée lors de journées différentes. Donc, ces mesures renseignent sur la variabilité des résultats pouvant être attendus avec la méthode expérimentale testée.

Dans la littérature associée aux analyses de débris d'incendie, il existe peu d'auteurs qui se sont intéressés à la reproductibilité de la méthode d'extraction avec dosimètre passif (BCA). Toutefois, le peu de données disponibles à ce sujet suggère que les données issues de ces analyses pourraient avoir une variabilité non négligeable. Montani et ses collaborateurs (Montani *et al.*, 2010) ont évalué la reproductibilité ( $n = 3$ ) d'une méthode de prélèvement de liquide inflammable sur les mains d'un suspect à l'aide de BCA. Dans cette étude, des coefficients de variation allant de 7 à 35% ont été rapportés dépendamment des types de gants qui ont été utilisés par un même participant. Dans une autre étude similaire, Muller et coauteurs ont obtenu des écarts-type relatifs ( $n = 3$ ) supérieurs à 30%<sup>3</sup> (Muller *et al.*, 2011). Puisque ces derniers ont effectué leurs tests sur des participants différents, ils ont attribué ce manque de reproductibilité à des différences de peaux des volontaires.

Puisque peu de publications ont fait la réelle démonstration d'une reproductibilité de méthode, cette observation préoccupante laisse présager une incidence certaine sur la qualité des données produites qui pourraient engendrer des erreurs d'interprétation. À titre d'exemple, l'équipe de Salgueiro

---

<sup>3</sup> Valeur estimée à partir du graphique de la figure 5 de l'article en référence (voir annexe A).

a suggéré une méthode de validation s'appuyant sur l'ajout de standards internes lors de l'analyse de débris d'incendie. Globalement, leurs critères de validation reposaient sur l'obtention d'un ratio d'aires de pics chromatographiques de standards internes se situant à l'intérieur d'un intervalle de confiance défini à partir du coefficient de variation de différentes mesures sur ce ratio (Salgueiro *et al.*, 2012). Or, il est important de souligner que ce calcul ne tenait pas compte des écarts-type relatifs importants qui ont été obtenus sur les aires chromatographiques des standards internes qui s'élevaient à plus de 45%. Ainsi, force est d'admettre que si cette considération était intégrée au calcul, cela affecterait considérablement les critères d'acceptabilité de cette méthode de validation. Un autre exemple de la pertinence d'évaluer la reproductibilité de méthode d'extraction par BCA a pu être observé dans une autre étude menée par Graham Rankin et Petraco. Dans leurs travaux visant à évaluer le meilleur site de prélèvement sur un patron de déversement, les auteurs ont utilisé les aires sous la courbe du 1,2,4-triméthylbenzène normalisés par un standard interne afin d'obtenir une mesure de la quantité de gazoline présente sur le substrat (Graham Rankin et Petraco, 2014). Dans le document, aucune valeur n'a été rapportée quant à la reproductibilité de leur méthode. Pourtant, cette information aurait vraisemblablement pu justifier les différences observées entre les données provenant des divers points de prélèvement.

Dans l'optique d'augmenter notre compréhension des méthodes d'extraction avec BCA, mais également dans le but d'évaluer les limites de notre méthode, nous avons évalué la reproductibilité de celle-ci. Pour ce faire, nous avons effectué une séquence d'extraction de 10 échantillons (réplicas) de 30  $\mu\text{L}$  de gazoline pour lequel chaque échantillon contenait 3 BCA. Après la séquence d'extraction, les bandelettes ont été désorbées individuellement tel que détaillé au chapitre 2. Les trois sorbats issus de chaque échantillon ont ensuite été

analysés lors de journées distinctes. De cette façon, 10 bandelettes ont été analysées chaque jour pendant 3 jours consécutifs. Cette procédure a ensuite été répétée avec une séquence de 10 échantillons de 600  $\mu\text{L}$  de gazoline. Cette façon de procéder a permis d'obtenir une bonne estimation de la reproductibilité de la méthode puisqu'elle tenait compte de la répétabilité et de la reproductibilité instrumentale, des incertitudes attribuables à la préparation des échantillons, ainsi que de la variabilité associée à la capacité d'adsorption des BCA.

Les aires des pics chromatographiques normalisées de tous les chromatogrammes ont été compilées pour l'ensemble des composés à l'étude. À partir de ces valeurs, l'aire moyenne normalisée du pic chromatographique ainsi que l'écart-type relatif ont été calculés sur l'ensemble des 30 données répertoriées (3 bandelettes par échantillon x 10 échantillons) pour les 36 composés à l'étude et pour les deux volumes de gazoline utilisés. L'écart-type relatif étant évalué en divisant l'écart-type obtenu sur les 30 mesures divisé par leur moyenne. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 5.

À la lumière de ces informations, il a été possible de constater que les écarts-types relatifs se situaient entre 14 et 52% pour les échantillons de 30  $\mu\text{L}$  et entre 6 et 38% pour les échantillons de 600  $\mu\text{L}$  avec des médianes respectives de 21% et 12%. Toutefois, fait important à souligner, ce sont seulement le méthylnaphtalène, le 2-méthylnaphtalène ainsi que le m-p-xylènes qui ont obtenu des écarts-types relatifs supérieurs à 25%. Pour les deux premiers composés, il faut considérer le fait que ces molécules sont parmi les moins concentrées dans la gazoline (Stauffer *et al.*, 2008). Par conséquent, il s'est avéré difficile de savoir si l'augmentation de la variabilité était attribuable à la composition chimique de ces molécules. Dans cette même perspective, nous

avons observé que dans les échantillons de 30  $\mu\text{L}$  de gazoline, le m-xylène et le p-xylène ont obtenu un écart-type relatif appréciable de 31%.

Cette valeur pourrait s'expliquer par le fait que le pic correspondait en fait à la coélution du méta-xylène et du para-xylène ce qui aurait pu causer une addition des deux incertitudes associées à chaque composé. Un écart-type relatif beaucoup plus faible (8%) a été obtenu pour ces composés pour les échantillons de 600  $\mu\text{L}$  vraisemblablement parce que ces incertitudes sont moins significatives par rapport aux volumes adsorbés. De plus, on observe globalement qu'une meilleure reproductibilité est obtenue pour les composés de plus bas poids moléculaire. Ce phénomène pourrait indiquer que l'équilibre entre le passage des molécules en phase vapeur et celles adsorbées sur les BCA n'ait pas été atteint pour les composés plus lourds. En somme, les résultats de ce test, de même que ceux de Montani et ses collaborateurs, ainsi que Muller et son équipe mettent en évidence la variabilité associée au BCA. Le manque d'uniformité de la surface de cet adsorbant (Babaa, 2004) en est probablement la principale cause. Les données provenant des extractions effectuées sur les échantillons de 600  $\mu\text{L}$  ont suggéré que la méthode offre une meilleure reproductibilité avec des échantillons plus concentrés. En effet, les composés extraits avec 600  $\mu\text{L}$  de gazoline obtiennent un écart-type relatif moyen de 12% comparativement à 21% pour les échantillons extraits avec 30  $\mu\text{L}$  de gazoline. Les effets du volume de gazoline sur l'adsorption des composés seront davantage discutés dans la section 3.3 du présent chapitre.

Tableau 5 : Moyennes des aires des pics chromatographiques normalisées et écart-type relatif (n = 30) obtenus pour différents composés après extraction de 30 µL et de 600 µL de gazoline par BCA

Composé	30 µL		600 µL	
	Aire normalisée moyenne	Écart-type relatif	Aire normalisée moyenne	Écart-type relatif
1 Toluène	3,9075	14%	8,4992	15%
2 Octane	0,5456	14%	0,6430	23%
3 Éthylbenzène	1,6628	18%	5,4937	9%
4 m-p-Xylènes	4,3802	31%	20,8998	8%
5 o-Xylène	2,0102	17%	11,6782	7%
6 Nonane	0,2989	18%	0,8449	12%
7 Propylbenzène	0,7095	18%	4,1823	6%
8 Éthyl-3-méthylbenzène	2,0886	19%	11,5438	6%
9 Éthyl-4-méthylbenzène	0,8627	20%	5,1409	7%
10 1-3-5-triméthylbenzène	0,8516	19%	6,4281	6%
11 Éthyl-2-méthylbenzène	0,7325	20%	5,9523	6%
12 1,2,4-Triméthylbenzène	2,7170	20%	23,1677	6%
13 Décane	0,1505	22%	0,7618	13%
14 1,2,3-Triméthylbenzène	0,6666	21%	7,5211	6%
15 Indane	0,3061	19%	2,7622	6%
16 1,3-Diéthylbenzène	0,1336	19%	0,9934	8%
17 Méthyl-3-Propylbenzène	0,6227	19%	5,4092	7%
18 Méthylpropylbenzène #2	0,2287	20%	2,5562	7%
19 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #1	0,3472	20%	4,1465	8%
20 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #2	0,3551	20%	3,9598	7%
21 C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #3	0,5782	19%	5,9629	7%
22 Undécane	0,0780	19%	0,6463	13%
23 1,2,4,5-Tétraméthylbenzène	0,2368	20%	3,6148	10%
24 1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	0,3542	20%	5,1034	10%
25 C <sub>4</sub> /C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #1	0,0720	21%	0,8315	8%
26 5-Méthylindane	0,1575	22%	2,1333	9%
27 C <sub>4</sub> /C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #2	0,0746	23%	0,9350	9%
28 4-Méthylindane	0,1993	22%	2,9570	11%
29 C <sub>4</sub> /C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #3	0,1058	23%	1,7141	13%
30 C <sub>4</sub> /C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #4	0,0932	22%	1,3188	12%
31 Naphtalène	0,1559	25%	3,7489	23%
32 Dodécane	0,0388	20%	0,4756	12%
33 4,7-Diméthylindane	0,0373	23%	0,5836	17%
34 2-Méthylnaphtalène	0,0505	29%	1,3609	37%
35 Tridécane	0,0178	22%	0,2844	23%
36 1-Méthylnaphtalène	0,0282	52%	0,6215	38%

## 2.2. Effet de la concentration de gazoline

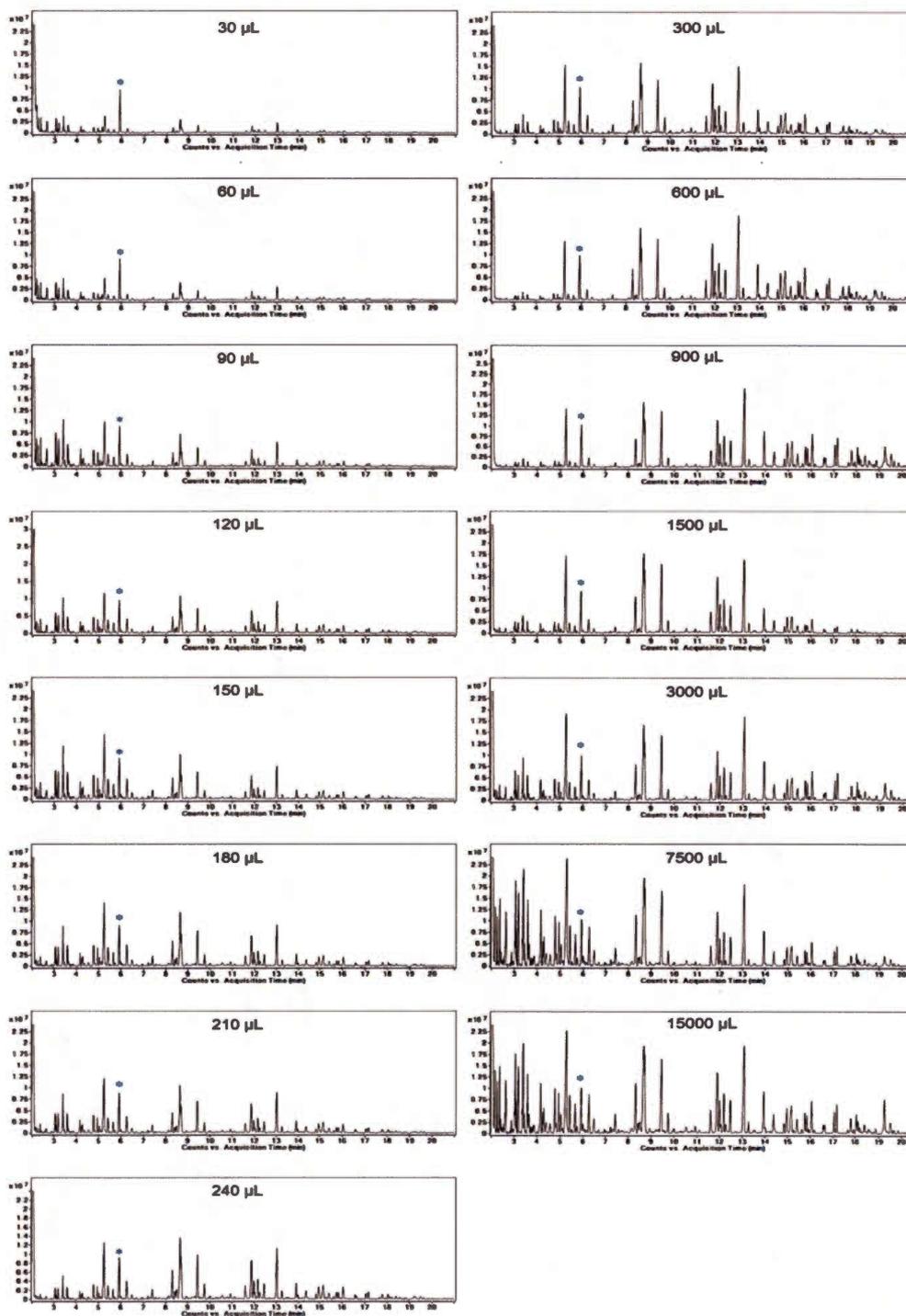
Tel que discuté précédemment, les BCA possèdent une capacité d'adsorption maximale qui est circonscrite par le nombre de pores disponibles à la surface du matériel. En conséquence, lorsque le volume de saturation d'une bandelette a été atteint il se produit une compétition des analytes pour les sites d'adsorption. Cet état dynamique va alors favoriser l'adsorption de composés ayant une plus grande affinité pour l'adsorbant. Puisque les molécules de haut poids moléculaire ont la possibilité d'effectuer un plus grand nombre de liaisons hydrophobes que leurs homologues de bas poids moléculaire, l'adsorption de ces composés est donc avantagée. Dès lors, la surreprésentation des composés les moins volatils se traduit par un déplacement du chromatogramme vers la droite pouvant donner l'apparence d'un liquide inflammable évaporé (Newman *et al.*, 1996). Ce phénomène est par ailleurs connu depuis de nombreuses années et plusieurs auteurs en font mention dans leur publication (Demers-Kohls *et al.*, 1994; Michelle et Games, 2012). Cependant, aucune de ces études n'a évalué la portée de ce phénomène de façon exhaustive. Tel que soulevé précédemment, il existe peu de données qui permettent d'obtenir des valeurs objectives du recouvrement des composés adsorbés puisque la nature des analyses effectuées jusqu'à maintenant est essentiellement qualitative. Pour sa part, la méthode ASTM E1618-14, mentionne qu'un recouvrement préférentiel des composés plus légers ou plus lourds peut se produire avec certaines techniques de préparation se traduisant par la perte de la partie opposée sur le chromatogramme (ASTM International, 2014). Ainsi, avec les connaissances actuelles sur le sujet, il est difficile d'évaluer concrètement la portée de ce phénomène sur les résultats chromatographiques.

### 2.2.1 Approche qualitative

Dans le but d'étudier de façon détaillée les effets de la concentration de l'échantillon sur le recouvrement des divers composés de la gazoline, des échantillons de différentes concentrations ont été préparés. Ainsi, des échantillons de 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 600, 900, 1 500, 3 000, 7 500 et 15 000  $\mu\text{L}$  de gazoline ont été extraits selon la méthode détaillée au chapitre 2. La Figure 12 présente les chromatogrammes des courants ioniques totaux (communément appelé TIC pour *total ion current*) produits par ces différents échantillons. Il est à noter que le pic apparaissant à 5,94 minutes correspond au standard interne du solvant de désorption, le 2-hexanone.

Dans un premier temps, il a été permis de constater que pour les échantillons les moins concentrés, les composés les plus volatils (éluant avant 6 minutes) ont été majoritaires. Dans un deuxième temps, lorsque l'on s'est intéressé au chromatogramme de 300  $\mu\text{L}$  de gazoline, on a remarqué que les pics du toluène (5,16 min), du m et du p-xylène (8,64 min) et du 1,2,4-triméthylbnzène (13,02 min) avaient une hauteur équivalente. De plus, ce chromatogramme était accompagné d'une diminution marquée des composés éluant avant 5 minutes. Concernant les échantillons de 600  $\mu\text{L}$  et de 900  $\mu\text{L}$  de gazoline, ceux-ci ont affiché des chromatogrammes ayant l'aspect de gazoline évaporée se caractérisant par une plus grande proportion de composés moins volatils (voir chromatogramme de gazoline évaporée Figure 21). Cependant, les échantillons hautement concentrés en gazoline, soit ceux de 7500  $\mu\text{L}$  et 15000  $\mu\text{L}$ , ont affiché un chromatogramme où le recouvrement des composés les plus légers devenait substantiellement plus important, redonnant ainsi l'apparence d'un chromatogramme de gazoline non évaporée. De surcroit, une augmenta-

Figure 12 : Chromatogrammes d'échantillons de gazoline de différentes concentrations extrait par BCA



tion du signal total était globalement visualisée pour l'ensemble de ces deux chromatogrammes.

## 2.2.2 Approche quantitative

Afin d'étudier les variations attribuables aux effets de la concentration de manière plus objective, les données cumulées ont été représentées à l'aide de graphiques rapportant l'aire des pics chromatographiques par rapport au volume de gazoline présent dans l'échantillon pour chaque composé. Afin de faciliter l'interprétation de ces données, une étude des tendances générales se dégageant des graphiques pour de faibles concentrations de gazoline a d'abord été abordée. Ensuite, une étude plus globale des graphiques couvrant l'ensemble des concentrations testées a été abordée.

### 2.2.2.1 Adsorption de faibles volumes de gazoline

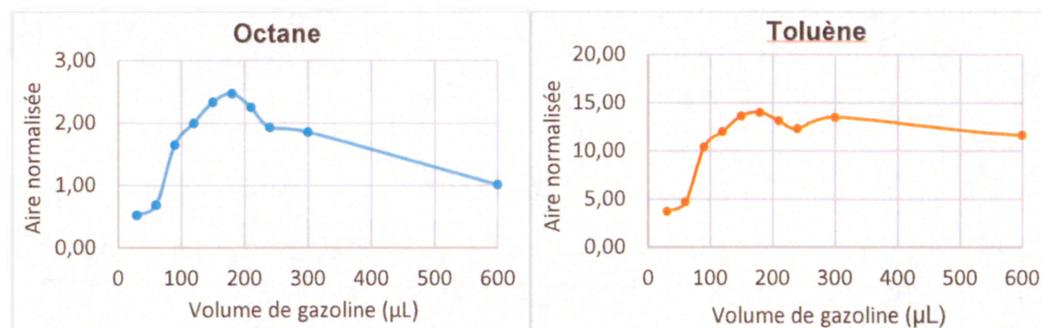
Au début de l'étude des variations observables à de faibles concentrations, il s'est avéré intéressant de se pencher sur le volume nécessaire pour atteindre la saturation des BCA. Demers-Kohls et ses collaborateurs ont indiqué que la capacité maximale d'une bandelette DFLEX<sup>4</sup> était de 25 à 30  $\mu\text{L}$  (Demers-Kohls, et al., 1994). Pour leur part, Williams et coauteurs ont évalué que la saturation d'une BCA de 99,0  $\text{mm}^2$  était atteinte avec 24  $\mu\text{L}$  d'une solution d'hydrocarbures extraite dans un contenant d'un litre pendant de 16 à 24h à 66°C (Williams *et al.*, 2005).

---

<sup>4</sup> De l'acronyme "*Diffusive Flammable Liquid Extraction*", est un dispositif constitué d'une BCA qui est placée à l'intérieur d'un étui en métal qui facilite la suspension de la bandelette. Ce type de dispositif n'est actuellement plus disponible commercialement.

Tel que mentionné, l'influence de la concentration de l'échantillon sur le recouvrement des 36 composés a été étudiée à partir de graphiques rapportant l'aire du pic chromatographique normalisée en fonction du volume de gazoline. Concernant la détermination du volume de gazoline nécessaire pour atteindre la saturation des BCA, l'analyse s'est appuyée essentiellement sur les graphiques produits par l'octane et le toluène qui sont représentés à la Figure 13.

Figure 13 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur les composés de bas poids moléculaires



L'utilisation de ces composés se justifiait par le fait que ces deux espèces étaient les plus légères parmi les composés étudiés et elles étaient par conséquent les plus susceptibles d'être affectées par la saturation de l'adsorbant. En effet, l'octane et le toluène ont affiché une diminution perceptible de leur adsorption aux concentrations les plus faibles. Sur les courbes de ces graphiques, un point d'inflexion a été visualisé à 180 µL témoignant ainsi de la capacité d'adsorption maximale des bandelettes a été atteinte. Considérant le fait que trois BCA par contenant ont été employées lors de l'extraction d'un échantillon, il fut raisonnable de convenir grossièrement que le volume de saturation d'une seule bandelette était approximativement de 60 µL. De ce fait, le volume de saturation évalué dans le cadre de ce projet a

semblé être, à tout le moins, deux fois plus élevé que la valeur répertoriée dans la littérature. Cette déviation pourrait être attribuable au fait que plusieurs BCA aient été utilisées dans chaque contenant, puisque des tests préliminaires effectués en utilisant une seule bandelette avaient permis d'estimer le volume de saturation à 35  $\mu\text{L}$ . Cet écart par rapport aux valeurs attendues pourrait aussi s'expliquer par la variabilité de la méthode ainsi que par le fait que le CA possèdent une surface très hétérogène (Babaa, 2004). Néanmoins, les résultats qui ont été obtenus soutiennent clairement qu'il existe une relation de proportionnalité directe entre l'aire chromatographique des composés et la quantité de gazoline extraite lorsque les volumes sont inférieurs à 180  $\mu\text{L}$ .

Afin de soutenir ce propos, le Tableau 6 présente tous les coefficients de détermination qui ont été obtenus par les graphiques de tous les composés étudiés pour le domaine de linéarité des bandelettes, c'est-à-dire entre 30 et 180  $\mu\text{L}$ . À cet égard, il s'avère que les meilleurs coefficients de régression linéaire ont été produits par les composés les plus lourds et que l'octane et le toluène ont été les composés ayant affiché la moins bonne linéarité<sup>5</sup>.

Afin de mieux illustrer ce fait, la Figure 14 a servi à comparer les droites du toluène et du tridécane. Des observations cohérentes ont démontré que les composés plus lourds étaient adsorbés préférentiellement sur les bandelettes en raison de leur affinité pour le CA, ce qui les a rendu plus susceptibles d'être entièrement adsorbés sur les BCA. Ainsi, à la lumière des informations qui ont été cumulées jusqu'à présent, on a pu conclure que la méthode d'extraction par BCA est plus sélective pour les méthylnaphtalènes que pour l'octane et le

---

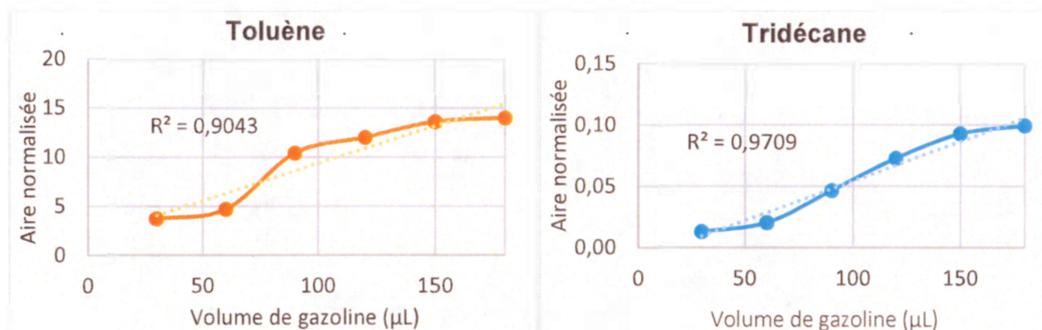
<sup>5</sup> À l'exception de l'undécane qui obtient un coefficient de détermination clairement différents des autres composés.

Tableau 6: Coefficients de détermination ( $R^2$ ) obtenus après régression linéaire de pics chromatographiques normalisés pour différents composés en fonction de leur concentration après extraction sur BCA

Composé	$R^2$
Toluène	0,9043
Octane	0,9340
Éthylbenzène	0,9553
m-p-Xylènes	0,9595
o-Xylène	0,9640
Nonane	0,9677
Propylbenzène	0,9667
Éthyl-3-méthylbenzène	0,9616
Éthyl-4-Méthylbenzène	0,9637
1,3,5-Triméthylbenzène	0,9644
Éthyl-2-Méthylbenzène	0,9659
1,2,4-Triméthylbenzène	0,9627
Décane	0,9716
1,2,3-Triméthylbenzène	0,9658
Indane	0,9638
1,3-Diéthylbenzène	0,9659
Méthyl-3-Propylbenzène	0,9649
Méthylpropylbenzène #1	0,9658
C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #1	0,9656
C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #2	0,9639
C <sub>4</sub> -Alkylbenzène #3	0,9630
Undécane	0,7337
1,2,4,5-Tétraméthylbenz.	0,9668
1,2,3,5-Tétraméthylbenz.	0,9653
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #1	0,9667
5-Méthylindane	0,9627
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #2	0,9648
4-Méthylindane	0,9648
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #3	0,9686
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -Alkylbenzène #4	0,9683
Naphtalène	0,9790
Dodécane	0,9784
4,7-Diméthylindane	0,9724
2-Méthylnaphtalène	0,9720
Tridécane	0,9709
1-Méthylnaphtalène	0,9699
Moyenne:	0,9573
Minimum:	0,7337
Maximum:	0,9790

toluène. De plus, il a été constaté que la méthode offre une moins bonne précision pour ces composés.

Figure 14 : Linéarité d'un composé de bas poids moléculaire comparativement à celui d'un composé de haut poids moléculaire

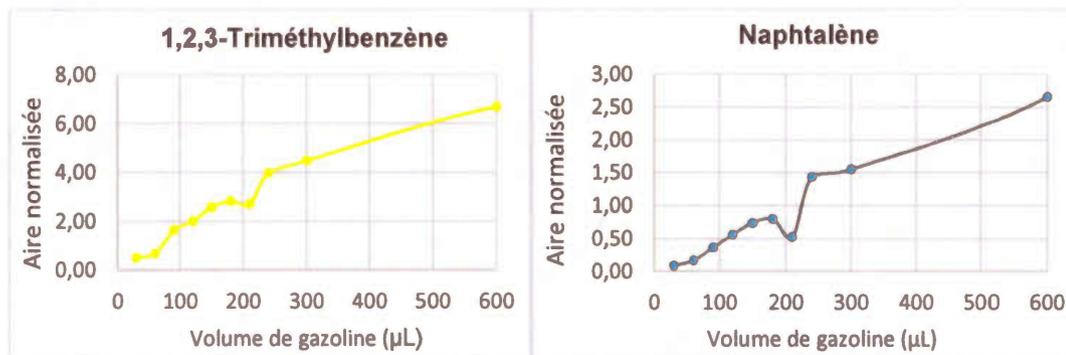


#### 2.2.2.2 Adsorption au-delà du volume de saturation

Sur les graphiques de la Figure 13, on a aussi observé, qu'au-delà de 180 µL, il se produit une diminution progressive de l'adsorption de l'octane sur les BCA. Cependant, le même constat n'a pu être fait pour le toluène. En effet, la pente définie par l'intervalle allant de 180 à 600 µL de gazoline s'est montrée pratiquement deux fois plus accentuée pour l'octane que pour le toluène bien que ce dernier soit le plus volatil. Ce fait a démontré que contrairement à l'octane, le toluène ne cédait pas sa place aux autres composés présents dans l'atmosphère de l'échantillon. Cette particularité serait attribuable au fait que les aromatiques auraient une plus grande affinité pour le CA que les aliphatiques (Buckleton *et al.*, 1989). De plus, il est important de souligner que la pression de vapeur saturante du toluène (3,8 kPa à 25°C) est largement supérieure à celle de l'octane (1,33 kPa à 20°C) (International Labour Organization).

Parallèlement à cela, les graphiques du 1,2,3-triméthylbenzène et du naphthalène (Figure 15) ont démontré les tendances qui ont été globalement observées pour les composés de haut poids moléculaire pour des concentrations allant de 30 à 600  $\mu\text{L}$ . Le fait que ces graphiques ont affiché une pente continuellement ascendante sur cet intervalle a prouvé que ces composés continuaient d'être adsorbés malgré la saturation des sites d'adsorption des bandelettes. Ainsi, l'ensemble de ces graphiques a mis en évidence les phénomènes de compétition qui s'opèrent au sein des échantillons possédant une concentration supérieure au volume de saturation des BCA.

Figure 15 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur les composés de plus haut poids moléculaire



Les dernières observations ont été faites à partir d'échantillons de gazoline qui n'excédaient pas 600  $\mu\text{L}$ . Dans le but d'obtenir une vision plus élargie des effets de la concentration sur le recouvrement des composés de la gazoline, il fut aussi pertinent d'évaluer cet effet pour des échantillons fortement concentrés. Conséquemment, la Figure 16 présente les tendances qui furent observées en étudiant la relation entre l'aire du pic chromatographique normalisée en fonction de volume de gazoline extrait sur un intervalle de

concentration plus importante. Par souci de simplicité, les différents graphiques ont été regroupés par « familles » de composés chimiques.

Certaines observations générales ont pu être mises en évidence à partir de ces graphiques. D'abord, hormis pour les n-alcanes, on remarque que les courbes ont adopté une tendance similaire qui se distinguait par une pente ascendante dans le domaine des faibles concentrations, puis par l'atteinte d'un plateau aux environs de 900  $\mu\text{L}$ . Ces tendances rappellent ainsi les courbes visualisées sur les isothermes de type I établis selon la classification de l'IUPAC<sup>6</sup>. Un exemple de ce type de graphique est présenté à la Figure 17 en comparaison avec un graphique qui a été obtenu dans le cadre de ce projet. Les isothermes d'adsorption correspondant aux graphiques ayant été obtenus lorsque l'on a étudié la quantité adsorbée en fonction de la pression (température constante) sont fréquemment utilisés pour l'étude des matières adsorbantes. Les isothermes de type I correspondent plus spécifiquement au type de graphiques qui sont obtenus avec des adsorbants possédant des micropores (< 2nm), tel que les CA : et qui n'impliquent pas de processus de physisorption multicouches (Schüth *et al.*, 2002 ; Slasli, 2003) (Schüth, Sing, & Weitkamp, 2002; Slasli, 2003).

---

<sup>6</sup> Classification Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) inspirée de celle qui a été initialement proposée par Stephen Brunauer, Paul Emmett et Edward Teller.

Figure 16 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur les différentes familles de composés pour une plage de quantité de gazoline élargie.

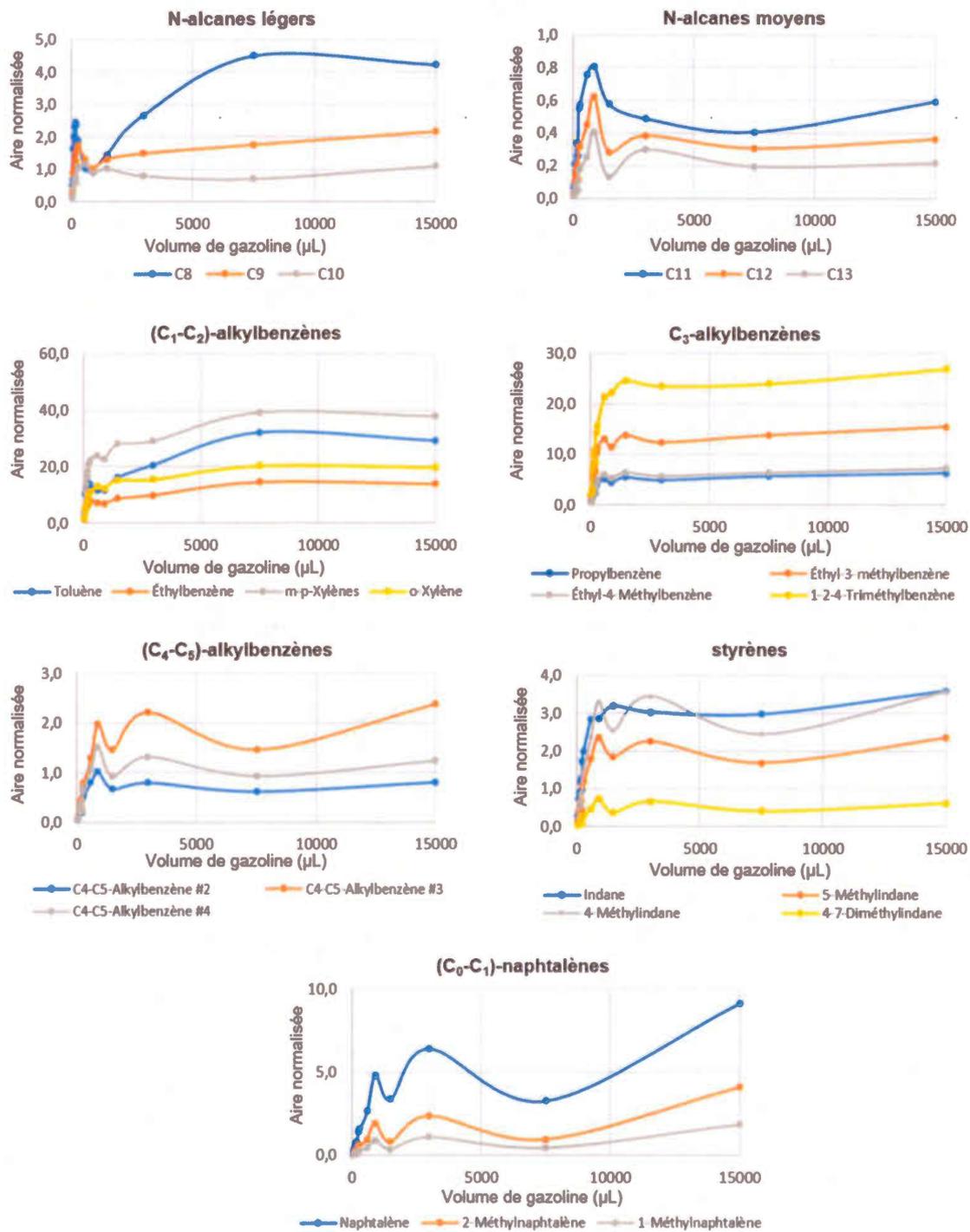
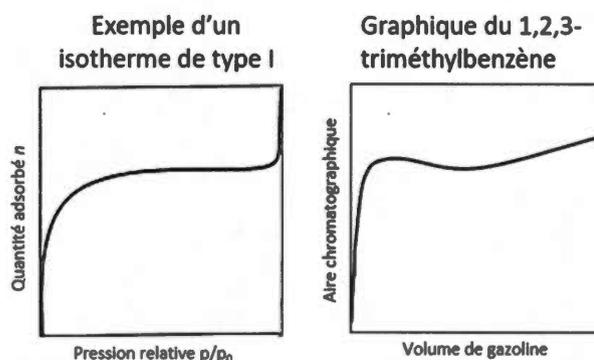


Figure 17 : Comparaison d'un isotherme de type I avec un des graphiques obtenus dans le cadre du test visant à évaluer les effets de la concentration de l'échantillon



De même, on a remarqué que la courbe d'un isotherme de type I présente elle aussi une pente ascendante suivie d'un plateau pour lequel sa fin correspondait à l'atteinte de la pression de vapeur saturante (Babaa, 2004). Néanmoins, il importe de rappeler que les courbes qui ont été obtenues dans le cadre de ce projet ont été produites à partir d'un mélange de nombreux composés. Dans une telle situation, l'adsorption d'un composé sur un adsorbant devient essentiellement fonction de sa pression partielle et de sa constante d'adsorption et de désorption (Atkins et Paula, 2009). De ce fait, il est raisonnable de croire que les déviations du comportement des courbes par rapport à ce modèle pourraient être attribuables aux différents effets de compétition qui se sont produits à la surface des BCA.

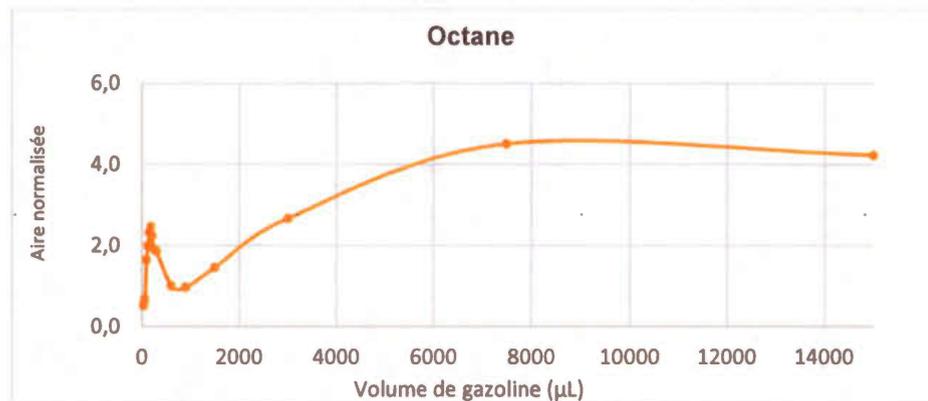
En s'attardant un peu plus aux écarts observables, on a pu observer dans un premier temps que les composés les plus lourds ( $C_4$ - $C_5$ -alkylbenzène et les indanes ramifiés, entres autres) ont affichés un plateau affecté par de nombreuses fluctuations. Entre autres, on a observé une augmentation croissante de l'adsorption de ces composés jusqu'à l'extraction de 900  $\mu$ L de

gazoline. Au-delà de ce volume, les valeurs ont semblé osciller autour d'une valeur seuil. Le naphthalène et les méthyl-naphthalènes ont démontré quant à eux un comportement encore plus aléatoire. Ces observations se sont avérées intéressantes considérant que ces derniers composés possédaient une plus grande affinité pour le CA que leurs homologues de bas poids moléculaire, et donc une meilleure constante d'adsorption. Cette constatation fut d'autant plus surprenante que, comme il a été mentionné précédemment, les composés les plus lourds étaient ceux qui avaient obtenu les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) les plus élevés aux faibles concentrations. Toutefois, il a aussi été mentionné que les méthyl-naphthalènes étaient les composés qui obtenaient la moins bonne reproductibilité.

Dans un deuxième temps, on a remarqué que les alcanes linéaires démontraient un profil sensiblement différent de ce qui a été observé sur un isotherme de type I. Sur ces graphiques on a remarqué qu'un maximum est observé pour des volumes de gazoline inférieurs à 1500  $\mu\text{L}$ . Rappelons que, parmi les composés à l'étude, les alcanes linéaires se sont distingués des autres composés à l'étude par le fait qu'ils sont les seuls à ne pas posséder de liaisons  $\pi$ , ce qui diminue les interactions possibles avec le CA constitué de « carbones regroupés en feuillets aromatiques » (Slasli, 2003).

Dans un troisième temps, on a pu s'intéresser aux composés les plus légers (octane, toluène et  $\text{C}_2$ -alkylbenzènes). Ainsi, on a remarqué que la tendance de ces composés se démarquait particulièrement des autres par une augmentation croissante de leur adsorption lors de l'extraction de volume de gazoline supérieur à 900  $\mu\text{L}$ . Afin de permettre une meilleure visualisation de cet effet, le graphique de l'octane a été repris individuellement à la Figure 18.

Figure 18 : Effet de la quantité de gazoline extraite sur l'octane pour une plage de quantité de gazoline élargie.



Selon toute vraisemblance, les déviations de tendance par rapport à un isotherme de type I ont pu s'expliquer en fonction des volumes de gazoline présent dans l'échantillon. Le premier segment concerne le domaine de linéarité de la méthode d'extraction, c'est-à-dire lorsque les BCA n'ont pas encore atteint leur saturation. Dans cet intervalle, l'adsorption moyenne d'un composé sur une BCA activé a crû proportionnellement avec sa concentration dans la phase vapeur. Le deuxième segment des graphiques est apparu à partir de 180 µL de gazoline. Ce volume marque en quelque sorte l'atteinte de la saturation des sites d'adsorption des trois BCA. À partir de ce volume (180 µL), l'augmentation des volumes de gazoline extraits a créé un effet de compétition entre les différentes espèces pour les sites d'adsorption du CA. Les composés les plus légers se sont alors progressivement fait remplacer par des composés plus lourds puisque ceux-ci possèdent une plus grande affinité pour l'adsorbant. À cet effet, on a constaté effectivement que les courbes du graphique des alcanes linéaires légers étaient marquées par une diminution de leurs adsorptions à partir de 180 µL de gazoline. On a aussi remarqué que l'adsorption des autres composés continuait de se faire, mais ne se produisait plus de façon linéaire à partir de 180 µL de gazoline. Enfin, le dernier segment des graphiques est apparu après l'extraction de 900 µL de gazoline, volume

qui pourrait correspondre au volume marquant l'atteinte de la pression de vapeur saturante de plusieurs composés. Ainsi, avec l'augmentation croissante des volumes de gazoline, les composés qui n'avaient pas encore atteint leur pression de vapeur saturante ont continué d'enrichir l'atmosphère du contenant. À l'inverse, le recouvrement des composés ayant atteint leur pression de vapeur saturante n'a aucunement été influencé par une augmentation des volumes de gazoline extraits. Le graphique de l'octane à la Figure 18 a montré en effet une augmentation de l'adsorption de ce composé à partir de 900  $\mu\text{L}$  de gazoline, reflétant la nouvelle composition de la phase vapeur. Ce dernier phénomène est d'ailleurs responsable de la réapparition des ratios caractéristiques de la gazoline non évaporée qui furent observés sur les chromatogrammes de 7500  $\mu\text{L}$  et 15000  $\mu\text{L}$  de la Figure 12.

En dernier lieu, les aires des pics chromatographiques de tous les composés recensés ont permis de valider qu'une augmentation significative de la quantité de matière adsorbée sur les CA apparaissait avec une augmentation croissante du volume de gazoline présent dans l'échantillon, et ce, même lorsque le volume de saturation avait été atteint. Le Tableau 7 a comptabilisé la somme des aires chromatographiques des composés à l'étude pour tous les chromatogrammes. Sur ce dernier, on a constaté effectivement qu'une augmentation du recouvrement général des composés est objectivée avec une augmentation croissante du volume de gazoline extrait. Cette constatation entre en contradiction avec ce qui a été observé par Williams et ses co-auteurs qui rapportent que le nombre de moles d'hydrocarbures adsorbées par gramme de CA variait peu lorsque les quantités extraites dépassaient le volume de saturation (Williams *et al.*, 2005).

Tableau 7 : Somme des aires de pics chromatographiques normalisées pour 36 composés de gazoline récupérés après leur adsorption avec 3 BCA pour différents volumes de gazoline

Volume extrait de gazoline $\mu\text{L}$	Somme des aires chromatographiques normalisées
30	$21 \pm 8$
60	$28 \pm 6$
90	$65 \pm 17$
120	$78 \pm 14$
150	$96 \pm 8$
180	$105 \pm 2$
210	$99 \pm 5$
240	$128 \pm 10$
300	$140 \pm 4$
600	$170 \pm 6$
900	$177 \pm 2$
1500	$192 \pm 27$
3000	$205 \pm 17$
7500	$228 \pm 5$
15000	$255 \pm 8$

Ainsi, l'augmentation des aires chromatographiques totales pourrait suggérer qu'une adsorption multicouche se produirait à la surface du CA pour des concentrations élevées. Ce constat pourrait être par le fait même, lui aussi responsable des déviations observables sur les graphiques de la Figure 17 par rapport aux modèles d'adsorption. À ce stade de notre recherche, nous ne pouvons pas confirmer ou infirmer ces hypothèses avancées. En résumé, il est devenu extrêmement difficile d'expliquer avec grande certitude le comportement des courbes expérimentales qui ont été obtenues puisque les conditions testées s'éloignaient considérablement des modèles théoriques. Pour des futurs projets, il serait intéressant d'établir des critères basés sur une somme d'aires chromatographiques qui permettrait de valider la présence

d'une grande quantité de gazoline dans un échantillon. Bien qu'une quantification des liquides inflammables soit impossible en analyse de débris d'incendie, il n'en demeure pas moins que ce type de démonstration pourrait avoir un certain intérêt pour ébranler la défense de la présence légitime de liquide inflammable sur les lieux d'un incendie. Dans certaines situations, il pourrait être difficile d'évoquer une contamination lorsque le liquide inflammable récupéré dans un échantillon se retrouve dans des proportions largement supérieures à ce qui est raisonnablement acceptable de retrouver dans une situation normale.

### 2.3. Effet de l'évaporation

La gazoline est constituée de dizaines de composés possédant des points d'ébullition variables. Lors de son évaporation, les composés les plus volatils sont vaporisés à une vitesse plus rapide que les composés possédant un point d'ébullition plus élevé ce qui augmente la concentration relative de ces derniers. Les chromatogrammes de gazoline évaporée peuvent donc être substantiellement différents de ceux de la gazoline fraîche et cet élément doit être pris en considération lors de l'analyse de débris d'incendie. Puisque la chaleur intense qui est dégagée lors d'un feu est susceptible de provoquer l'évaporation accélérée de la gazoline, il devient évident que ce sujet présente un grand intérêt dans l'interprétation des données provenant de débris d'incendie. À cet effet, de nombreux auteurs soulignent l'importance de détenir une bibliothèque de chromatogrammes de liquides inflammables de références comprenant des différents stades d'évaporation (Lennard *et al.*, 1995; Keto et Wineman, 1991; ASTM International, 2014; Stauffer *et al.*, 2008).

Certains auteurs ont tenté d'établir une méthode permettant d'estimer le niveau d'évaporation de la gazoline à partir de données chromatographiques en appliquant différents traitements de données chimiométriques (Zorzetti et Harynuk, 2011; Zorzetti *et al.*, 2011). Prather et ses co-auteurs ont appliqué des modèles chimiométriques sur des données chromatographiques, mais cette fois-ci en vue de discriminer des échantillons entre eux (Prather *et al.*, 2012). Vergeer et ses associés ont pour leur part tenté de discriminer différents stades de gazoline évaporée, toutefois leur approche s'appuie sur l'utilisation de ratios de vraisemblances (Vergeer *et al.*, 2014). Toutes ces études ont fait valoir l'applicabilité de leurs résultats au domaine de la criminalistique. Néanmoins, ces dernières ne tiennent pas compte de tous les facteurs associés aux analyses de débris d'incendie parce qu'elles n'ont pas été réalisées en impliquant des extractions au CA ou parce qu'elles ne tiennent pas compte des particularités associées à cette méthode.

D'autre part, il importe de mentionner qu'une distorsion des profils chromatographiques peut se produire lorsque des températures d'extraction élevées sont appliquées ou lorsque le CA a atteint sa saturation (Newman *et al.*, 1996). Ce dernier sujet a par ailleurs été abordé plus en détail au chapitre précédent. De telles modifications se traduisent elles aussi par une diminution des composés les plus volatils et une augmentation de l'aire relative des composés de plus haut poids moléculaire. À notre connaissance, il n'existe aucun critère permettant de distinguer les modifications associées aux chromatogrammes de gazoline évaporée aux effets des conditions d'extraction. Ainsi, dans le but d'augmenter notre compréhension globale des facteurs altérant l'apparence des chromatogrammes de gazoline en analyse de débris d'incendie, il a été tenté d'évaluer l'influence de l'évaporation sur le recouvrement des différents composés lors de leur adsorption sur BCA.

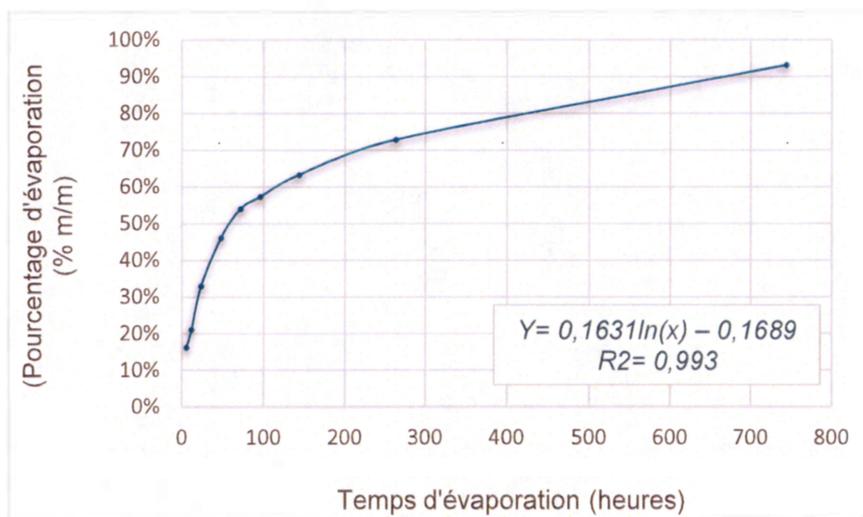
Pour obtenir différents stades de gazoline évaporée, douze éprouvettes en verre contenant chacune 5 mL de gazoline fraîche ont été placées sous une hotte aspirante. Une éprouvette a ensuite été refermée après 0 h, 8 h, 12 h, 1 jour, 2 jours, 3 jours, 4 jours, 6 jours et 11 jours. Le contenu des trois éprouvettes restantes a été recueilli après 1 mois puis mélangé dans un même contenant afin d'obtenir un volume de gazoline supérieur à 0,5 mL. Le pourcentage d'évaporation a été évalué en calculant le pourcentage d'écart entre la masse initiale et la masse finale (% poids/poids) de gazoline. Cette procédure a ainsi permis d'obtenir de la gazoline évaporée à 0%, 16%, 21%, 33%, 46%, 54%, 57%, 63%, 73% et 93%. Les données prélevées dans l'exécution de cette tâche sont affichées dans le Tableau 8. Des dilutions de 20 µL de gazoline dans 1 mL de CS<sub>2</sub> contenant du 2-hexanone 1 :1000 v/v ont été effectuées pour chaque stade d'évaporation et ont été analysées par CPG-SM. Pour terminer, des échantillons de 30 µL et de 600 µL de gazoline ont été extraits selon la procédure mentionnée au chapitre 2, et ce, pour tous les niveaux d'évaporation.

Tableau 8 : Données recueillies lors de l'évaporation de différents stades de gazoline

Éprouvette	Temps d'évaporation	Masse initiale avant évaporation (g)	Masse finale après évaporation (g)	Volume restant (mL)	Taux d'évaporation (% m/m)
0	0h	3,4055	3,4055	5,0	0%
1	8h	3,6831	3,0853	4,4	16%
2	12h	3,6770	2,9031	4,1	21%
3	1j	3,6774	2,4676	3,4	33%
4	2j	3,6883	1,9886	2,8	46%
5	3j	3,6851	1,6968	2,3	54%
6	4j	3,6922	1,5774	2,1	57%
7	6j	3,6998	1,3605	1,7	63%
8	11j	3,7085	1,0091	1,3	73%
9	1 mois	3,6919	0,2543	<0,5	93%
10	1mois	3,7068	0,3066	<0,5	92%
11	1 mois	3,7135	0,2400	<0,5	94%

Afin de comprendre le phénomène d'évaporation de la gazoline s'étant produit lors de l'expérimentation, un graphique présentant la relation existante entre le pourcentage d'évaporation (% masse/masse) et le temps a été produit (voir Figure 19). La courbe qui est ainsi obtenue nous apprend que la tendance prend la forme d'une fonction logarithme naturel telle qu'observée par Zhu et ses collaborateurs lors de leur étude sur le processus d'évaporation de la gazoline (Zhy *et al.*, 2012). Tel que mentionné par ces derniers, puisque le taux d'évaporation d'un composé unique demeure constant à une température donnée, la courbe d'évaporation produite par celui-ci se traduit sous la forme d'une droite linéaire. Dans le cas de la gazoline, la fonction logarithmique affichée sur le graphique de la Figure 19, est le résultat de la combinaison des droites linéaires produites par l'ensemble de ces constituants qui possèdent des volatilités différentes (Zhy *et al.*, 2012).

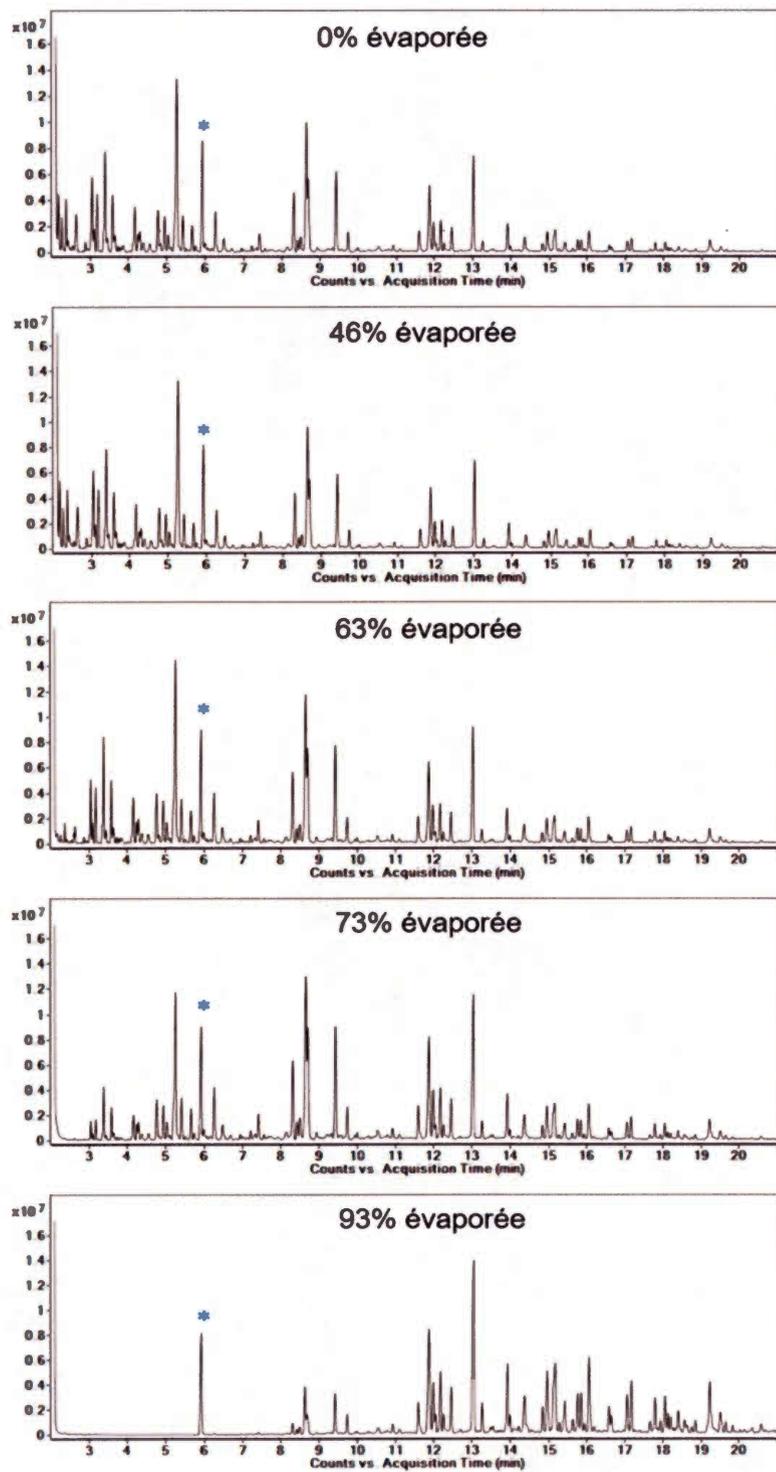
Figure 19 : Graphique représentant le pourcentage d'écart de masse en fonction du temps d'évaporation



### 2.3.1 Approche qualitative

Dans la même foulée, afin d'approfondir notre connaissance des phénomènes d'évaporation de la gazoline, il fût intéressant de s'attarder aux chromatogrammes de gazoline diluée, c'est-à-dire ceux qui n'ont pas été soumis aux effets de la méthode d'extraction. Pour s'assurer d'utiliser les données les plus significatives, seuls cinq niveaux d'évaporation ont été analysés; soit 0, 46, 63, 73 et 93%. Ces concentrations ont été choisis afin d'obtenir la meilleure représentativité des différents niveaux d'évaporation testés. Ces chromatogrammes sont présentés à la Figure 20.

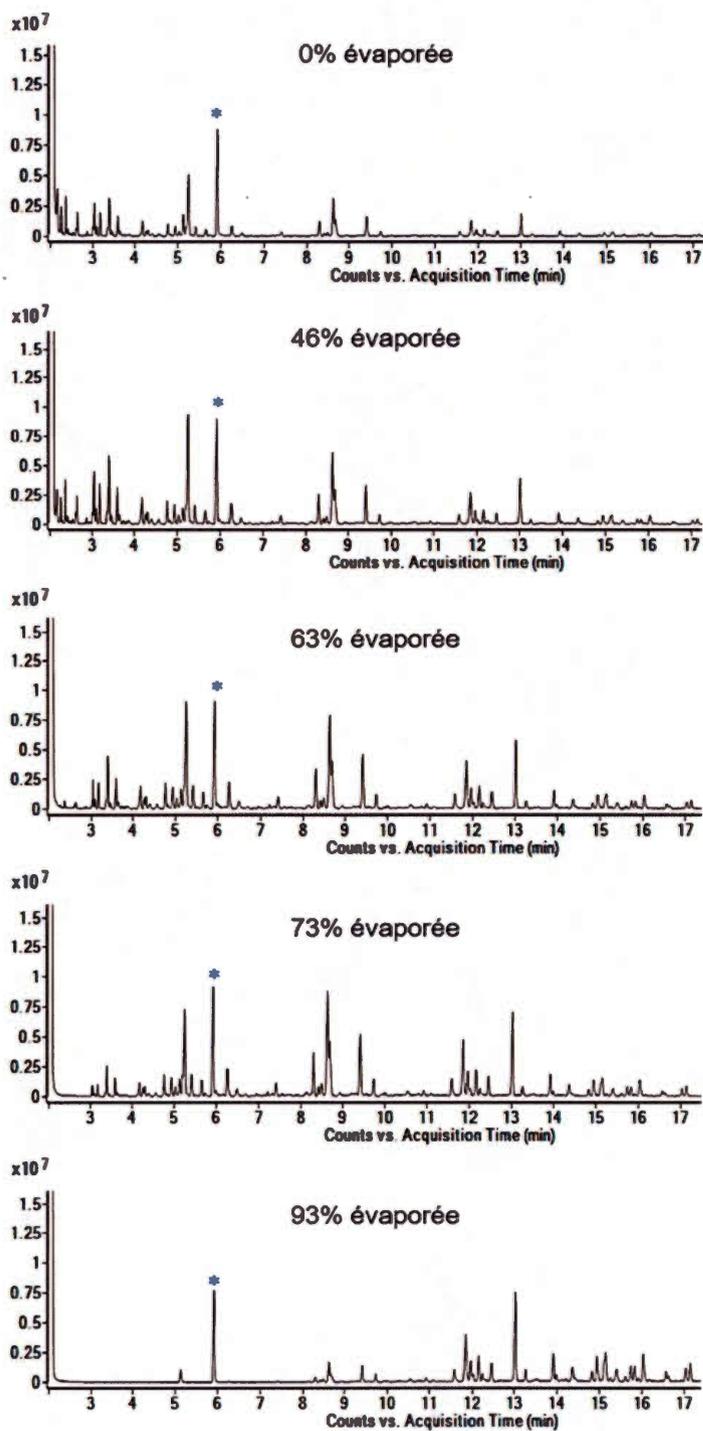
Figure 20 : Évaporation de gazoline (chromatogrammes obtenus par dilution)



Visuellement, on remarque que les chromatogrammes de gazoline évaporée de 0 à 63% sont similaires. Ceux-ci sont dominés par le toluène (5,9 min), le m-p-xylène (8,6 min) et le 1,2,4-triméthylbenzène (13,0 min) et on note que ces trois composés se présentent dans un ordre décroissant. D'autre part, le chromatogramme de gazoline évaporée à 73% se distingue essentiellement par une diminution substantielle des composés les plus volatils (<4 min) et par le fait que la proportion des trois composés (toluène, m-p-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène) a changé et que les trois sont maintenant pratiquement d'intensité équivalente. Parmi les cinq chromatogrammes présentés à la Figure 20, les différences les plus évidentes sont observées sur le chromatogramme de gazoline évaporée à 93%. En effet, on observe que les trois composés majoritaires sont des C<sub>3</sub>-alkylbenzènes, soit l'éthyl-3-méthylbenzène (11,9 min), le 1,2,4-triméthylbenzène (13,0 min) et le 1,2,3-triméthylbenzène (13,9 min). De plus, on dénote une quasi-absence de composés éluant en moins de 8 minutes en raison de l'importante évaporation des composés les plus volatils.

La Figure 21 présente les chromatogrammes de gazoline évaporée produits suite à l'extraction, par BCA, de 30µL de gazoline déposée dans un pot « *Mason* ». Sur cette figure, on observe que le signal des aromatiques a été amplifié par rapport aux signaux totaux grâce à la méthode d'extraction. Néanmoins, l'étude de ces chromatogrammes nous permet de tirer les mêmes conclusions générales que celles qui ont été établies pour les chromatogrammes de gazoline évaporée obtenus par dilution, soit que le toluène, le méta/para-xylène et le 1,2,4-triméthylbenzène sont les composés prédominants des chromatogrammes de gazoline évaporée de 0 à 73% et que l'éthyl-3-méthylbenzène, le 1,2,4-triméthylbenzène et le 1,2,3-triméthylbenzène deviennent les composés majoritaires du chromatogramme de gazoline évaporée à 93%.

Figure 21 : Évaporation de gazoline (chromatogrammes obtenus par extraction par dosimètre passif) de 30  $\mu\text{L}$  de gazoline



Aussi, sur le chromatogramme de gazoline évaporée à 93%, on observe une quasi absence de composés éluant en moins de 8 minutes, tout comme le chromatogramme de l'échantillon obtenu par dilution.

### 2.3.2 Approche quantitative

Comme pour les tests précédents, les aires normalisées des pics chromatographiques ont été recueillies afin d'étudier de manière plus objective l'impact du niveau d'évaporation sur le recouvrement des différents composés à l'étude. D'abord, soulignons que l'éthyl-3-méthylbenzène (11,9 min), l'éthyl-4-méthylbenzène (12,0 min), le 1,3,5-triméthylbenzène (12,2 min), l'éthyl-2-méthylbenzène (12,5 min) et le 1,2,4-triméthylbenzène (13,0 min) se présentent dans des proportions relatives comparables peu importe le niveau d'évaporation de la gazoline. Le Tableau 9 et 10 présente les valeurs des aires normalisées des pics chromatographiques de ces composés lorsque ceux-ci sont rapportés par rapport à l'aire de l'éthyl-2-méthylbenzène et ce, pour les chromatogrammes obtenus par dilution de la gazoline et ceux obtenus par extraction au CA. Ainsi, on constate que les ratios définis par ces composés demeurent similaires à différents stades d'évaporation de la gazoline. Ce point est très important puisqu'il fait partie des critères d'identification de la gazoline établis par l'ASTM. Le fait que ces composés possèdent des points d'ébullition très rapprochés permet en effet de s'assurer que le patron profilé par ces composés demeure équivalent.

Tableau 9 : Ratios d'aires de pics chromatographiques de C<sub>3</sub>-alkylbenzènes de différents niveaux d'évaporation de gazoline obtenues par dilution

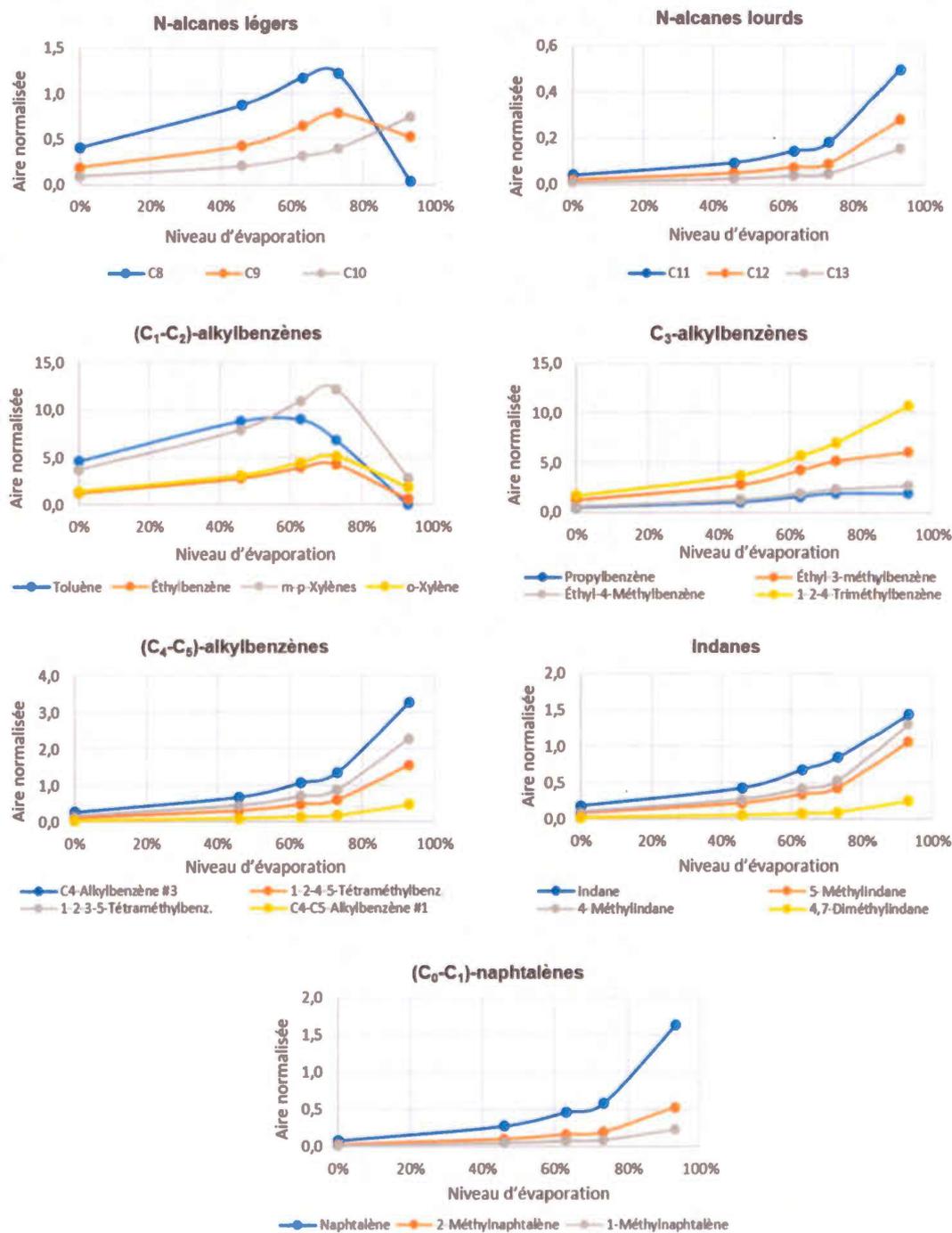
Composé	Taux d'évaporation (% m/m)					Moyenne	Écart-type
	0%	46%	63%	73%	93%		
10 Éthyl-3-méthylbenzène	2,78	2,76	2,71	2,64	2,35	2,65	7%
11 Éthyl-4-méthylbenzène	1,24	1,24	1,23	1,21	1,07	1,20	6%
12 1,3,5-Triméthylbenzène	1,13	1,12	1,12	1,12	1,17	1,13	2%
13 Éthyl-2-méthylbenzène	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0%
14 1,2,4-Triméthylbenzène	4,09	3,80	3,73	3,65	4,05	3,86	5%

Tableau 10 : Ratios d'aires de pics chromatographiques de C<sub>3</sub>-alkylbenzènes de différents niveaux d'évaporation de gazoline obtenues par extraction par BCA

Composé	Taux d'évaporation (% m/m)					Moyenne	Écart-type
	0%	46%	63%	73%	93%		
10 Éthyl-3-méthylbenzène	2,93	2,89	2,83	2,80	2,47	2,78	7%
11 Éthyl-4-méthylbenzène	1,29	1,28	1,26	1,26	1,10	1,24	6%
12 1,3,5-Triméthylbenzène	1,14	1,14	1,13	1,13	1,18	1,15	2%
13 Éthyl-2-méthylbenzène	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0%
14 1,2,4-Triméthylbenzène	3,93	3,90	3,80	3,80	4,35	3,96	6%

Dans le même ordre d'idée, des graphiques ont été créés en rapportant l'aire normalisée du pic chromatographique en fonction du taux d'évaporation (voir Figure 22). Une fois de plus, les composés ont été regroupés par famille de composés. D'abord, on peut constater que la plupart des courbes des composés affichent une augmentation croissante de l'aire de leur pic chromatographique avec l'avancement de l'évaporation. Ces tendances permettent ainsi de visualiser que l'évaporation plus rapide des composés les plus volatils a créé un effet de concentration chez les espèces plus lourdes.

Figure 22 : Impact de l'évaporation de la gazoline sur la réponse des différentes familles de composés présents dans la gazoline (extraction de 30  $\mu$ L de gazoline avec trois BCA)

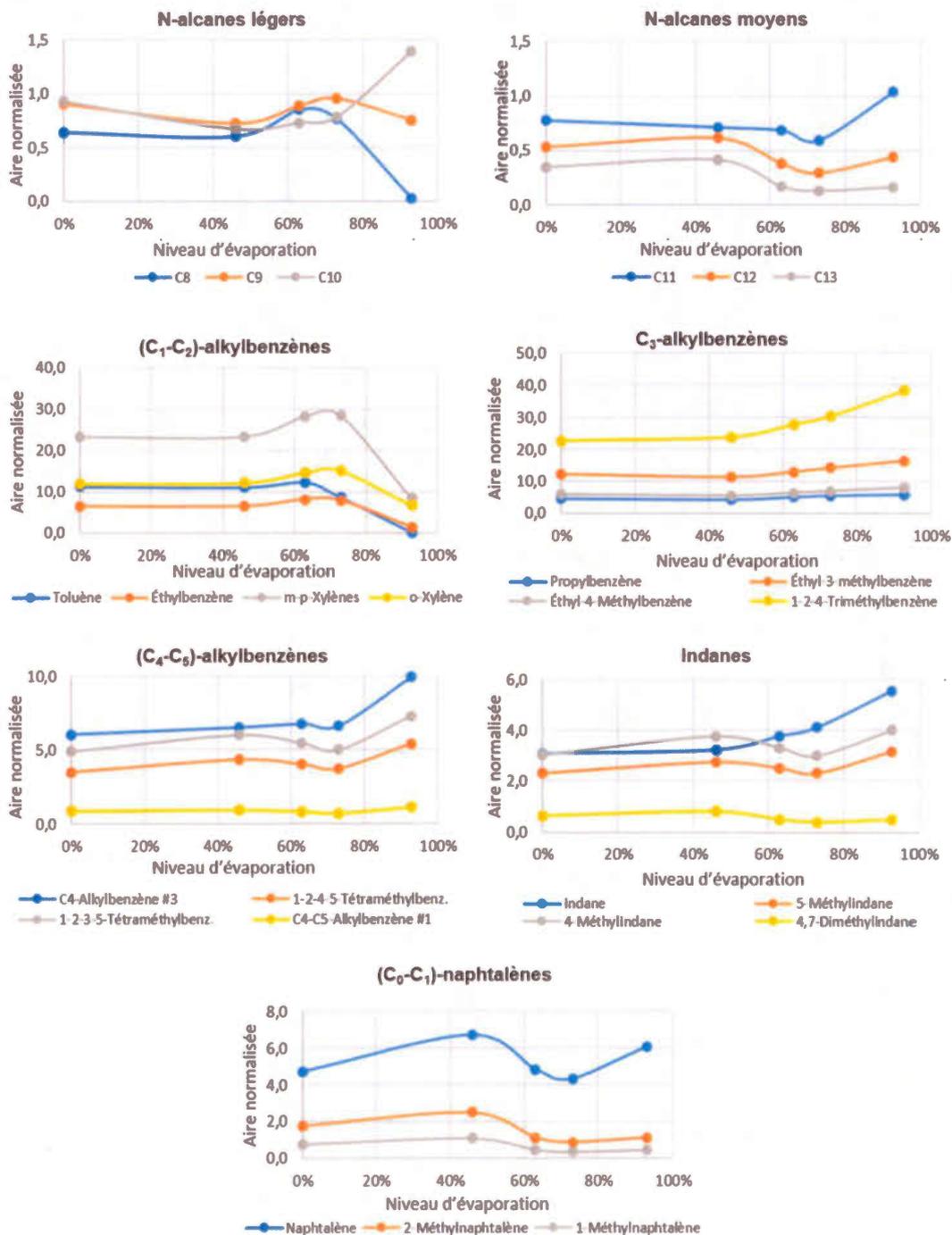


Au terme de cette expérience, on remarque que les courbes des graphiques des composés les plus légers, soit l'octane, le nonane et les C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkylbenzènes atteignent un maximum suivi d'une diminution marquée de leur adsorption. Il semble que la pente positive affichée sur ces graphiques correspond à l'effet de concentration créé par l'évaporation des molécules les plus légères en solution. Aussi, l'inversion de la pente de ces graphiques nous indique qu'un changement important dans la concentration relative de ces composés est survenu. En effet, à ce niveau on comprend qu'avec la disparition des composés les plus volatils, l'octane, le nonane et les C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkylbenzènes sont désormais les composés s'évaporant le plus rapidement parmi les composés restant dans la solution. Par conséquent, leur évaporation se traduit maintenant par une diminution de leur concentration dans le mélange et est responsable de l'inversion de la pente de certains graphiques de la Figure 22. De façon plus générale, les graphiques nous permettent de conclure que les changements les plus marqués sont observés après un niveau d'évaporation de 73% puisque c'est à partir de ce taux que des points d'inflexion sont observés pour les composés plus légers et que les pentes des graphiques sont plus accentuées pour les composés plus lourds.

#### 2.3.2.1. Effet de la saturation sur le recouvrement de gazoline évaporée

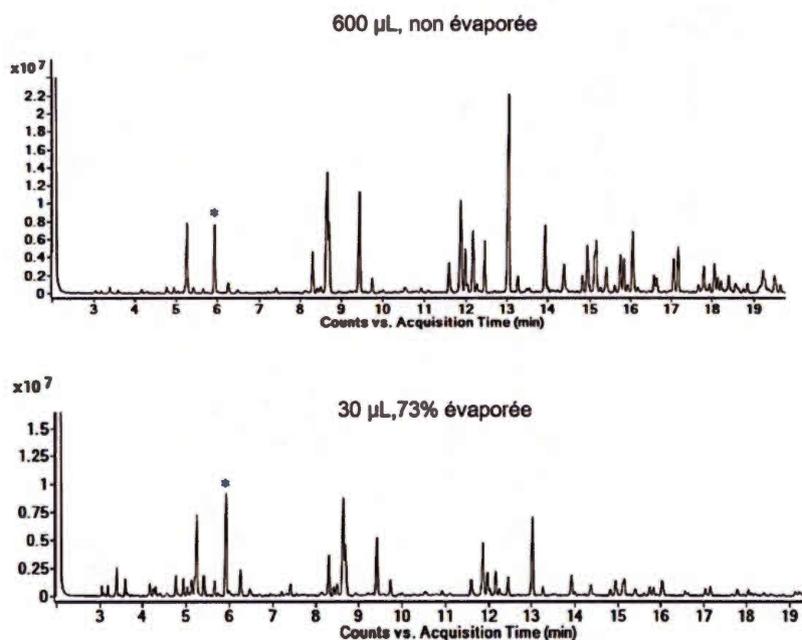
D'autre part, il s'avère pertinent d'étudier l'effet de la saturation des BCA sur le recouvrement des composés de la gazoline évaporée. Dans cette optique, des échantillons de 600 $\mu$ L ont été extraits de la même manière que les échantillons précédents c'est-à-dire en utilisant la gazoline évaporée à 0, 46, 63, 73 et 93%. Les données, reportées sous la forme de graphiques, sont présentées à la Figure 23. Sur ces graphiques, on constate que lorsque les BCA ont atteint leur saturation, les valeurs des aires des pics chromatographiques varient peu.

Figure 23: Impact de l'évaporation de la gazoline sur la réponse des différentes familles de composés présents dans la gazoline (extraction de 600  $\mu$ L de gazoline avec trois BCA)



On remarque que le signal produit par ces derniers se maintient sensiblement autour des mêmes valeurs que ce qui a été observé lors de l'extraction de 30  $\mu\text{L}$  de gazoline évaporée à 73% ou à 93%. Par conséquent, cela démontre qu'en présence d'un échantillon fortement concentré le niveau d'évaporation a une faible incidence sur le recouvrement des composés. À cet effet, la Figure 24 confirme la ressemblance existante entre les deux types de chromatogrammes.

Figure 24 : Comparaison d'un chromatogramme de 30  $\mu\text{L}$  de gazoline évaporée à 73% (a) avec un chromatogramme de 600  $\mu\text{L}$  de gazoline non évaporée (b) après leur extraction par BCA



Par ailleurs, il est intéressant de souligner que, tel qu'indiqué sur les Figures 22 et 23, les proportions relatives de l'octane, du nonane et du décane ont changées en fonction de la quantité de gazoline présente dans l'échantillon. Lorsque 30  $\mu\text{L}$  est extrait (Figure 22), l'aire sous la courbe de l'octane est plus importante que celle du nonane, qui elle est plus importante que celle du décane, et ce hormis pour l'échantillon de gazoline évaporée à 93%. Par contre, on peut voir sur la Figure 23 qu'un volume de 600  $\mu\text{L}$  est extrait, ces proportions deviennent différentes puisque l'aire du pic chromatographique de l'octane n'est désormais plus le plus important

des trois. De façon similaire, on remarque que l'éthylbenzène et l'o-xylène maintiennent une aire sous la courbe pratiquement équivalente pour tous les niveaux d'évaporation lorsque le volume de gazoline extrait est de 30  $\mu\text{L}$  tandis que l'aire du pic de l'o-xylène devient approximativement le double de l'éthylbenzène lorsqu'un volume de 600  $\mu\text{L}$  est extrait. D'autre part, il est à noter que le naphthalène obtient une aire de pic chromatographique normalisée supérieure à 4 pour les échantillons de 600  $\mu\text{L}$  tandis que les échantillons de 30  $\mu\text{L}$  obtiennent une aire inférieure à 2 pour tous les niveaux d'évaporation. Bien que ces éléments ne permettent pas de distinguer le niveau d'évaporation de la gazoline, ils pourraient néanmoins devenir des critères permettant d'estimer le niveau de concentration de gazoline présent dans un échantillon. Toutefois, il devient impératif que des tests supplémentaires puissent être accomplis en vue de valider l'universalité de tels critères.

Dans l'ensemble, les données suggèrent donc qu'il est possible de discriminer le niveau d'évaporation de la gazoline uniquement pour des chromatogrammes provenant d'échantillons peu concentrés. Toutefois, elles indiquent aussi qu'il est pratiquement impossible de discriminer le niveau d'évaporation de la gazoline lorsqu'un échantillon est fortement concentré. De plus, rappelons que seulement 3 jours ont été nécessaires pour diminuer le volume de gazoline de moitié selon les paramètres testés lors de cette étude à température ambiante. Puisque les échantillons fortement concentrés peuvent produire des chromatogrammes donnant l'apparence de gazoline évaporée, cela amène donc à réfléchir sur la pertinence d'utiliser le terme "évaporée" pour caractériser un liquide inflammable lors de l'analyse de débris d'incendie tel que suggéré par la méthode ASTM E-1618-14 (ASTM International, 2014).

## CHAPITRE III : ÉVALUATION DES AVANTAGES ET LIMITATIONS DE L'UTILISATION D'UN STANDARD INTERNE EN ANALYSE DE DÉBRIS D'INCENDIE

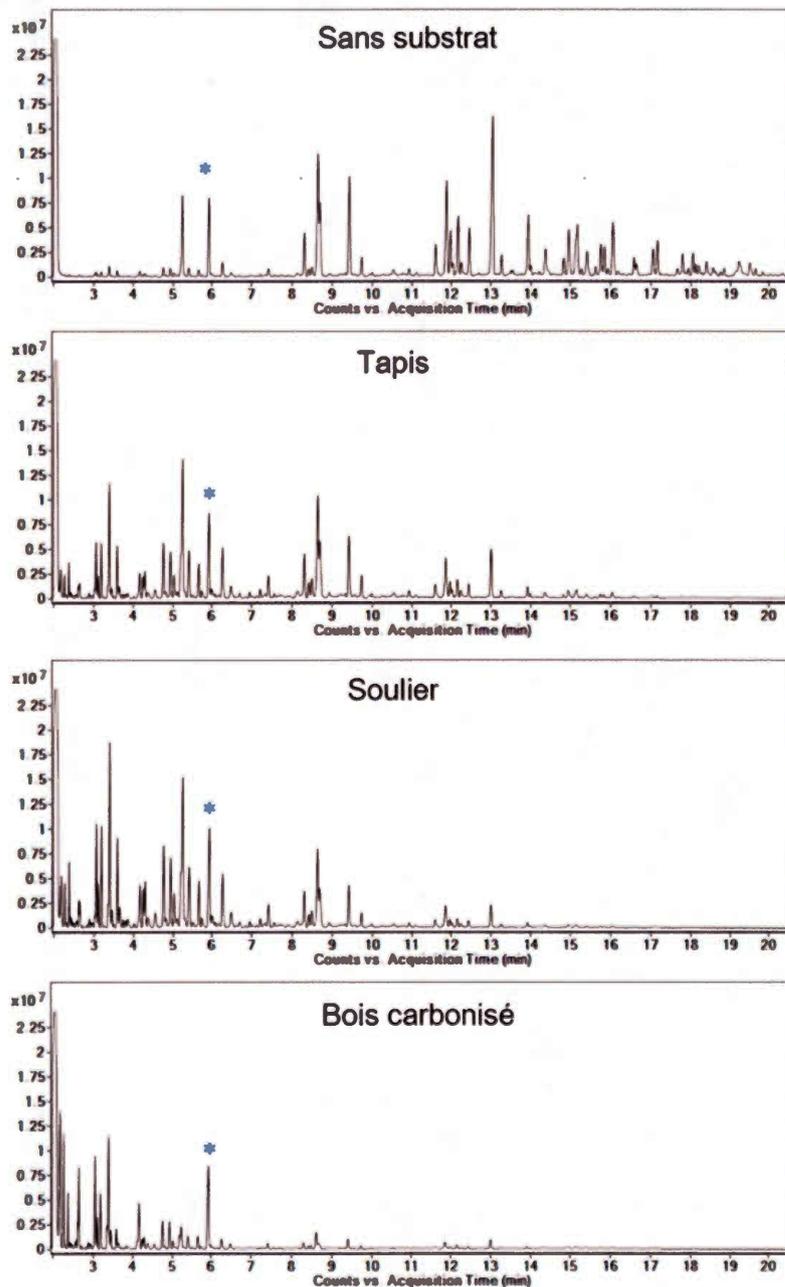
### 3.1. Préambule

Dans la littérature, la lecture de travaux s'intéressant aux analyses de débris d'incendie a soulevé, au sein de notre groupe de recherche, certaines interrogations quant à l'utilisation de standards internes (SI). Ainsi, parallèlement aux expérimentations discutées précédemment, des tests ont été réalisés en vue d'étudier les avantages et les limitations de l'utilisation de standards internes en analyse de débris d'incendie. Les résultats obtenus au laboratoire ont fait l'objet d'un article publié en octobre 2017 dans la revue *Spectra Analyse* à l'occasion d'un dossier spécial portant sur la criminalistique. Cet article est rapporté dans son intégralité à la suite de cette présente section et est présenté sous sa forme de parution à l'Annexe B.

Les échantillons analysés pendant l'étude ont aussi permis de démontrer à quel point la nature du substrat pouvait avoir une incidence sur l'apparence globale du chromatogramme récupéré. Certains matériaux ont clairement démontré un fort pouvoir de sorption pouvant interférer lors de l'interprétation des données. Par exemple, il a été observé que lorsque la gazoline était présente sur un tapis, une semelle de souliers ou du bois carbonisé, les chromatogrammes de gazoline étaient sensiblement altérés comparativement à un volume équivalent de gazoline extrait en l'absence de substrat (voir Figure 25). Effectivement, ces trois substrats ont présenté des chromatogrammes déplacés par la gauche comparativement au chromatogramme de

comparaison (600 µL de gazoline sans substrat). De plus, le chromatogramme de l'échantillon contenant le bois carbonisé n'a pas permis d'identifier la gazoline. À notre avis, l'absorption des hydrocarbures de la gazoline par le tapis et le soulier a été facilitée par la présence de polymères entrant dans la fabrication de ces derniers. Pour sa part, la carbonisation du bois a provoqué l'apparition de sites d'adsorption sur ce substrat générant ainsi un phénomène d'adsorption compétitive. Bien que de nombreuses études se soit intéressées à étudier les diverses sources d'interférences rencontrées en analyse de débris d'incendie (Prather *et al.*, 2012; Stauffer, 2003; Lentini *et al.*, 2000) ou à étudier la persistance d'un accélérateur sur une surface (Coulson et Morgan, 2000; Montani *et al.*, 2010; Cavanagh-Steer *et al.*, 2005; Darrer *et al.*, 2008; Folkman *et al.*, 1990; Li *et al.*, 2014), cet exercice nous a permis de constater, qu'au meilleur de notre connaissance, il n'existait aucune publication dédiée aux phénomènes d'adsorption ou d'absorption spécifique créés par des matériaux de diverses natures. À la lumière des résultats obtenus, nous croyons qu'il serait souhaitable dans un projet futur d'étudier l'impact qu'auraient différents substrats sur le recouvrement des composés constituant la gazoline. Cela pourrait notamment donner des renseignements pertinents quant aux choix de matière qu'il est préférable de prélever.

Figure 25 : Influence du substrat sur l'apparence des chromatogrammes de 600  $\mu$ L de gazoline extrait par bandelette de charbon actif



Article tel que publié dans Spectra Analyse, volume 46 numéro 317 (septembre-octobre 2017), p. 72-77.

Accepté le 28 août 2017.

Julie TOUPIN<sup>1</sup>, Catherine DICAIRE<sup>2</sup>, René Fournier<sup>2</sup>, André Lajeunesse<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Université du Québec à Trois-Rivières, département de chimie, biochimie et physique, 3351 boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières (Québec), Canada, G9A 5H7.

<sup>2</sup> Laboratoire des sciences judiciaires et de médecine légale, 1702 rue Parthenais, 12<sup>e</sup> étage, Montréal (Québec), Canada, H2K 3S7.

<sup>3</sup> Université du Québec à Trois-Rivières, Laboratoire de recherche en criminalistique, 3351 boulevard des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières (Québec), Canada, G9A 5H7.

### 3.2. Résumé

Lors d'incendies de nature criminelle, certains débris sont récupérés afin d'y vérifier la présence de liquides inflammables ayant pu servir d'accélérateur. Les composés volatils se retrouvant dans l'espace de tête de ces spécimens sont extraits à l'aide d'une bandelette de charbon activé puis analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Afin de vérifier l'efficacité du procédé d'extraction, certains laboratoires de criminalistique privilégient l'ajout d'un standard interne dans leur protocole. Bien que cette procédure semble répandue, aucune méthode d'interprétation n'est réellement proposée dans la littérature. Dans le cadre de cette étude, trois principaux facteurs pouvant influencer le recouvrement des standards internes ont été étudiés : la quantité de liquide inflammable dans l'échantillon, le volume du contenant et la nature du substrat prélevé. Les résultats obtenus révèlent qu'une utilisation de standard interne en analyse de débris d'incendie comporte des limitations qui requièrent une bonne interprétation des données produites

**Mots-clés :** Analyse de débris d'incendie, standard interne, interprétation, criminalistique, accélérateurs

### 3.3. Introduction

La détection d'un liquide inflammable sur les lieux d'un incendie peut parfois révéler le caractère intentionnel d'un sinistre. Afin de faciliter l'allumage et la propagation du feu, il n'est pas rare que les incendiaires procèdent à l'épandage d'un accélérateur sur les lieux de leur crime. Ainsi, lors de

l'investigation d'une scène d'incendie, des prélèvements sont régulièrement faits sur les débris afin que des analyses de laboratoire soient opérées en complément. Dans l'ordre des opérations, une extraction des composés volatils présents dans l'espace de tête s'effectue à l'aide d'une bandelette de charbon activé, suivi d'une désorption avec un solvant organique et d'une analyse du sorbat par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-MS). Afin d'assurer un contrôle sur la qualité des analyses, certains laboratoires de sciences criminelles procèdent à l'ajout systématique d'un standard interne (SI) avant de procéder à l'extraction (Chasteen, 2004). Ce procédé est par ailleurs suggéré lors d'une analyse de débris d'incendie par la méthode ASTM-1412-16 (ASTM International, 2016), qui propose l'utilisation de 3-phényltoluène ou de diphénylméthane comme SI.

Contrairement à l'usage habituel, l'emploi d'un SI dans un contexte d'analyse d'accélération ne vise pas à normaliser quantitativement les données. Considérant le fait que ces analyses soient strictement qualitatives (Michelle et Games, 2012), l'obtention de ratios d'aires sous les pics chromatographiques présente peu d'intérêt dans le domaine. Selon la littérature, l'utilisation d'un SI est plutôt destinée à évaluer l'efficacité des extractions (Stauffer *et al.*, 2008) et peut servir à juger de la ténacité d'un échantillon (Lentini J. J., 2012). Effectivement, cela peut servir à signaler l'existence de phénomènes d'adsorption compétitive produits par la présence d'un substrat carbonisé possédant ses propres sites d'adsorption. Tel que rapporté par Chasteen (Chasteen, 2004), un SI peut fournir des mesures de référence permettant de valider la réponse instrumentale. Malgré cette pratique répandue, il existe peu d'informations disponibles quant aux modalités d'interprétation des données qualitatives générées par l'usage d'un SI en analyse de débris d'incendie. Qui plus est, les différents facteurs pouvant influencer l'extraction et limiter la

portée des résultats générés à l'aide d'un SI sont malheureusement peu étudiés.

Locke *et al.* ont évalué le potentiel de huit composés pouvant être utilisés comme SIs en analyse de débris d'incendie, en s'appuyant sur une mesure de l'efficacité d'extraction de chaque composé, et ce en présence de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) afin de reproduire les effets d'un produit volatil d'interférence (Locke *et al.*, 2009). Dans cette étude, les auteurs précisent que la présence d'autres composés volatils dans les débris d'incendie peut avoir un effet sur la quantité de SI qui sera récupérée sur le charbon activé. En effet, l'adsorbant est reconnu pour favoriser l'adsorption des composés volatils apolaires de plus haut poids moléculaire lorsque ce dernier atteint son état de saturation (Newman *et al.*, 1996). Pour leur part, Salgueiro *et al.* proposent une méthode de validation adaptée aux analyses de débris d'incendie, basée sur l'addition de plusieurs SIs à différentes étapes du processus analytique (Salgueiro *et al.*, 2012). À leur tour, ces auteurs reconnaissent une certaine limitation associée à ces mêmes phénomènes d'adsorption compétitive sur le charbon activé. Ainsi, la quantité de SI qui est adsorbée sur le charbon activé dépend de la quantité des autres composés qui adhèrent au charbon actif. Ce phénomène bien connu cause de grandes variabilités dans les résultats obtenus. Il est à noter que la procédure suggérée par Salgueiro n'a jamais été évaluée en présence d'autres matrices ou substrats, et ce, pour différents volumes d'accélérateurs prélevés.

En dépit de nombreuses recommandations, peu d'études se sont intéressées aux réels facteurs influençant le recouvrement des SIs, ainsi qu'aux modalités d'interprétation de ce type de données dans un contexte d'analyse de débris d'incendie. Afin de mieux comprendre ce phénomène d'absorption compétitive, différents paramètres ont été testés en laboratoire avec de la gazoline.

Précisément, la concentration de gazoline, le volume du contenant, ainsi que l'influence de différents substrats ou matrice sur le recouvrement de deux SIs (toluène- $d_8$ , naphthalène- $d_8$ ) ont donc été vérifiés. Dans le cadre de cette étude, la précision de la méthode d'extraction a aussi été évaluée.

### 3.4. Matériel et méthode

#### 3.4.1. Réactifs

La gazoline (régulière) provient d'une station d'essence Esso (Montréal, Québec, Canada). Le toluène- $d_8$  (CAS #2037-26-5, pureté 99,6%), le naphthalène- $d_8$  (CAS # 1146-65-2, pureté 99%) et le 2-hexanone (CAS #591-78-6, pureté 98%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario, Canada). Le disulfure de carbone ( $CS_2$ ) (CAS# 754-15-0, grade ACS) provient lui de la compagnie VWR (Montréal, Québec, Canada).

#### 3.4.2. Matériaux

Les bandelettes de charbon activé (activated charcoal strip / ACS, 0,90 cm x 2,00 cm), quant à elles, ont été achetées de la compagnie Albrayco Technologies Inc. (Cromwell, Connecticut, États-Unis.). Les sacs plastiques avec film en nylon de type « Arson » utilisés (23 x 31 cm, 31 x 46 cm, 61 x 91 cm) proviennent de la compagnie Invitro Science Inc. (Fonthill, Ontario, Canada). Les différents substrats étudiés étaient composés d'un tapis de polyester et de caoutchouc recyclé (magasin Dollarama, Montréal, Québec, Canada), de souliers de course de marque Athletic Works (magasin Walmart,

Montréal, Québec, Canada), d'un vieux pantalon en toile de denim, d'une bûche de bois (essence d'érable) carbonisée, ainsi que d'eau potable.

### 3.4.3. Procédures

#### 3.4.3.1 Préparation des solutions de standard interne (SI)

Une solution de SI, constituée de 10 mg/mL de toluène- $d_8$  et 5 mg/mL de naphthalène- $d_8$  a été préparée dans du  $CS_2$ . Une solution de  $CS_2$  / 2-hexanone 1 ‰ v/v a servi de solvant de désorption pour les bandelettes de charbon activé. Le 2-hexanone a été employé comme standard de désorption (SD). Les solutions ont été conservées au réfrigérateur (à 4°C) entre les expérimentations.

#### 3.4.3.2. Protocole d'extraction

Chaque spécimen a été placé dans un sac « Arson » contenant trois bandelettes de charbon activé suspendues à l'intérieur d'un pot en verre à l'aide d'un trombone et d'un anneau métallique (voir Figure 26). Les sacs contenant les échantillons ont par la suite été scellés. Pendant l'extraction, ceux-ci étaient placés à l'intérieur d'une étuve maintenue à 60°C pendant 5 heures. Après une période de refroidissement de 30 min., les bandelettes de charbon activé furent retirées des sacs « Arson » pour ensuite être résorbées individuellement dans un vial contenant 1 mL de la solution de désorption. Les extraits obtenus ont été analysés par CG-SM. Les échantillons ont été

préparés en respectant les normes recommandées par la méthode ASTM 1412-16 et 1618-16.

Figure 26 : Dispositif utilisé lors de l'extraction des échantillons : bandelettes de charbon activé suspendues dans un pot en verre à l'aide d'un trombone métallique



#### 3.4.4. Conditions instrumentales

Pour la chromatographie gazeuse, l'appareil employé fut un Agilent 5977B-GC (Agilent Technologies, Palo Alto, Californie, États-Unis) équipé d'une colonne DB-5 ms (30 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ ) et d'un auto-échantillonneur Agilent 7693. Le gaz vecteur était de l'hélium (pureté 99,9995%) propulsé à un débit d'environ 0,9 mL/min. Les injections (1  $\mu\text{L}$ ) ont été opérées en mode division de débit « split » 20 :1. La température de l'injecteur était de 280°C. Le programme de température du four était le suivant : température initiale de 40°C maintenue pendant 4 min. ; augmentation de 5°C pendant 44 min. jusqu'à 260°C, suivi du maintien de cette température pendant 1 min.

Le spectromètre de masse, Agilent 5977B-MSD, quant à lui a été opéré en mode de balayage des masses « full scan » dans l'intervalle de  $m/z$  25 - 400.

L'ionisation a été exécutée en mode impact électronique « EI » à 70 eV. Les températures étaient respectivement de 230°C pour la source, 150°C pour le quadripôle et 280°C pour la ligne de transfert. L'acquisition des données fut rendue possible grâce à l'utilisation du logiciel ChemStation E.02.02.1431.

Pour le traitement des données, l'aire sous la courbe des pics chromatographiques produits par le fragment majoritaire des composés analysés a été compilée, la limite de détection étant fixée à 3 fois le rapport signal / bruit de fond. Ainsi, pour le toluène- $d_8$  et le naphthalène- $d_8$ , les ratios  $m/z$  utilisés étaient respectivement de 98 et 136. Pour le 2-hexanone, l'aire sous la courbe de ce composé fut mesurée à partir du signal  $m/z$  100, en raison de composés inhérents à la gazoline qui coéluèrent avec le 2-hexanone et produisaient un signal  $m/z$  43 et 58. De cette façon, les aires des pics chromatographiques ont été systématiquement compilées pour tous les échantillons obtenus et normalisées par le SD 2-hexanone contenu dans le solvant de désorption.

### 3.4.5. Tests complétés avec les standards internes (SIs)

#### 3.4.5.1 Précision de la méthode d'extraction

Afin d'évaluer la précision de la méthode d'extraction, 10 échantillons de 30  $\mu$ L de la solution de SI ont été produits dans des sacs de format moyen. Ces échantillons sont aussi employés comme blanc de comparaison.

#### 3.4.5.2. Effet de la concentration

Des échantillons de 0,03 mL, 0,15 mL, 0,60 mL, 0,90 mL, 1,50 mL, 3 mL, 7,50 mL et 15 mL de gazoline ont été préparés dans des sacs « *Arson* » de format moyen, chacun contenant 30  $\mu$ L de la solution de SI.

#### 3.4.5.3. Effet du volume du contenant

Des échantillons de 30  $\mu$ L de gazoline et de 30  $\mu$ L de solution de SI sont produits en utilisant des sacs « *Arson* » de petit, moyen et grand format.

#### 3.4.5.4. Effet du substrat

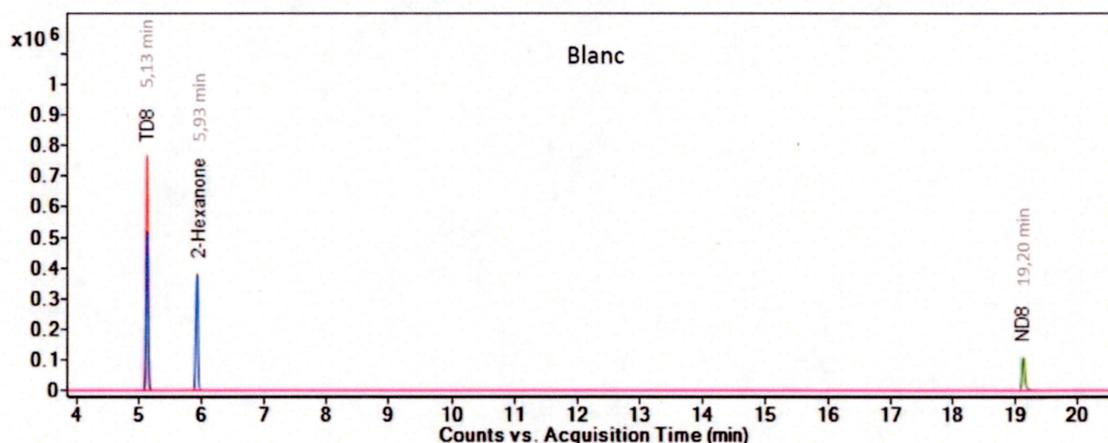
Des échantillons de 30  $\mu$ L de gazoline et de 30  $\mu$ L de solution de SI sont versés directement sur tous les substrats, puis placés dans des sacs « *Arson* » de format moyen. Les différents substrats utilisés étaient un tapis de 590 cm<sup>2</sup>, un soulier, la moitié d'un pantalon en denim « *Jeans* », une bûche de bois et 20 mL d'eau.

### 3.5. Résultats et analyse

La Figure 27 représente un chromatogramme d'ions extraits « EIC » des deux SIs et du SD ( $m/z$  98, 100 et 136) obtenu lors de l'extraction de 30  $\mu$ L de solution de standards interne dans un échantillon exempt de matrice (blanc de

comparaison). Les SIs d'extraction, le toluène- $d_8$  (TD8) et le naphthalène- $d_8$  (ND8) éluent respectivement à 5,13 min. et 19,12 min., alors que le standard de désorption 2-hexanone élue quant à lui à 5,93 min.

Figure 27 : Chromatogramme d'un blanc de comparaison obtenu lors de l'extraction de 30  $\mu$ L de solution d'un standard interne



### 3.5.1. Tests complétés avec les standards internes (SIs)

#### 3.5.1.1 Précision de la méthode d'extraction

L'évaluation de la précision de la méthode conclut à un coefficient de variation (% CV) de  $\pm 9\%$  pour le toluène- $d_8$  et  $\pm 34\%$  pour le naphthalène- $d_8$  ( $n = 10$ ). Sous les conditions instrumentales choisies, le toluène- $d_8$ , présente une meilleure précision d'extraction que l'autre SI à cause de sa plus grande volatilité et de sa plus grande concentration dans l'atmosphère du contenant, ce qui facilite sa diffusion. Par ailleurs, des tests complémentaires effectués dans le cadre d'un autre projet permettent d'appuyer cette hypothèse.

### 3.5.1.2. Effet de la concentration

Le graphique de la Figure 28 et le tableau 11 expriment les tendances observées lorsqu'on étudie la réponse des SI (aire du pic chromatographique normalisée avec le 2-hexanone) en fonction du volume de gazoline extrait. Le tracé du toluène- $d_8$  démontre qu'une augmentation de la concentration de gazoline dans l'échantillon extrait diminue significativement l'adsorption de ce SI, témoignant ainsi de la compétition à la surface du charbon activé. Ce graphique illustre bien la diminution de la disponibilité des sites d'adsorption sur le charbon activé pour le toluène- $d_8$  en fonction de l'accroissement du nombre de molécules dans l'échantillon.

Figure 28 : Graphique de l'aire normalisée des standards internes en fonction du volume de gazoline extrait

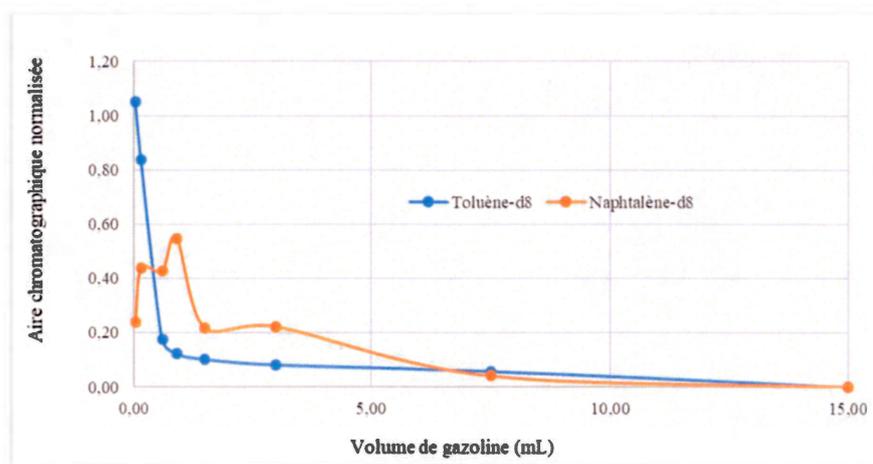


Tableau 11 : Aire chromatographique normalisée des standards internes en fonction du volume de gazoline extrait

Volume de gazoline (mL)	Toluène-d <sub>8</sub>	Naphtalène-d <sub>8</sub>
0,03	1,05	0,24
0,15	0,84	0,44
0,60	0,18	0,43
0,90	0,12	0,55
1,50	0,10	0,22
3,00	0,08	0,22
7,50	0,06	0,04
15,00	0,00	0,00

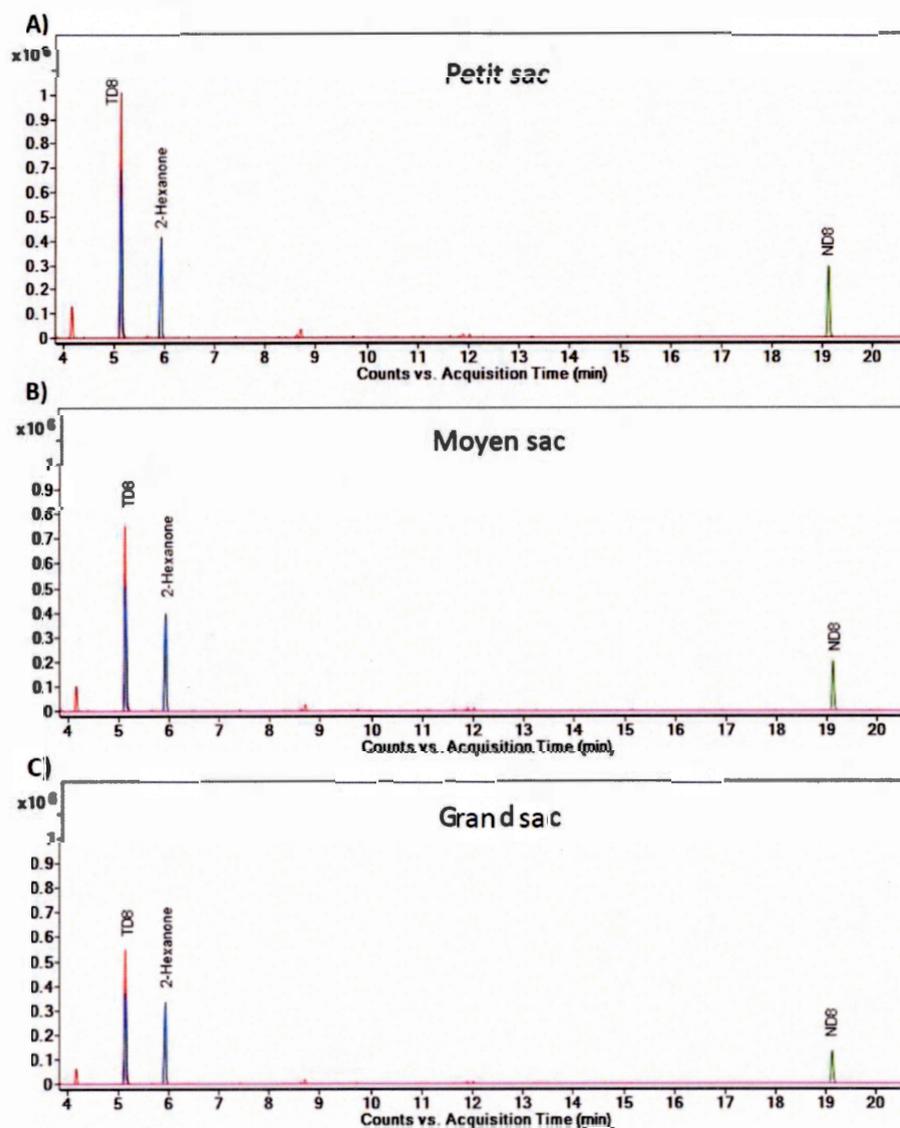
Pour le second SI étudié, un comportement différent est observé. Lorsque le volume de gazoline est inférieur à 3 mL, les aires chromatographiques normalisées du naphtalène-d<sub>8</sub> semblent moins affectées par le volume d'accélérateur présent dans l'échantillon que celles du toluène-d<sub>8</sub>. Toutefois, au-delà de ce volume, une diminution graduelle de l'adsorption devient perceptible. Fait à rapporter, aucun SI n'est détecté dans l'échantillon pour des volumes plus grand que 15 mL en gazoline.

### 3.5.1.3. Effet du volume du contenant

Concernant les formats de contenant, nous observons sur la Figure 29 que le sac de plus petit format permet une plus grande adsorption des deux SIs. À l'inverse, plus le volume du sac « Arson » est grand, plus les molécules gazeuses sont dispersées créant ainsi une diminution de la pression de vapeur

interne avec moins de molécules de SI adsorbées par les bandelettes de charbon activé.

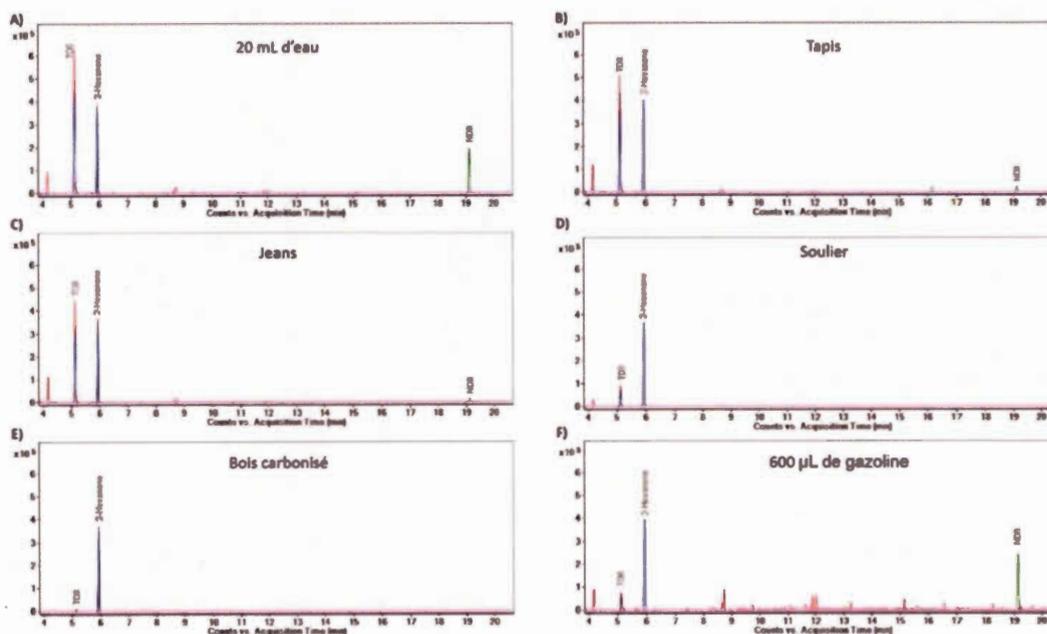
Figure 29 : Comparaison du recouvrement des standards internes et de 30  $\mu\text{L}$  de gazoline extrait dans différents formats de sac « Arson ». Chromatogrammes obtenus suite à l'extraction de 30  $\mu\text{L}$  de solution de standards internes dans un sac de format petit (A), moyen (B) et grand (C)



#### 3.5.1.4. Effet du substrat

La Figure 30 représente les chromatogrammes de différents substrats sur lesquels on a ajouté une quantité identique de SIs et de gazoline. Les résultats démontrent des différences marquées entre les différents substrats : les ratios de SI toluène- $d_8$  (TD8) / 2-hexanone sont différents pour chaque substrat (voir même inversés pour les souliers et le bois carbonisé), alors que le naphthalène- $d_8$  (ND8) a complètement disparu dans ces deux échantillons. Faits également à souligner, l'extrait de bois carbonisé n'a pas permis de détecter la gazoline ajoutée et l'extrait de soulier n'a pas permis de détecter les composés au-delà de C10 (résultats non illustrés).

Figure 30 : Comparaison du recouvrement des standards internes en fonction de différents substrats testés. Chromatogrammes obtenus suite à l'extraction de 30  $\mu$ L de solution de standards internes et de 30  $\mu$ L de gazoline en présence de 20 mL d'eau (A), d'un tapis (B), d'un pantalon de denim ou « Jeans » (C), d'un soulier (D) et d'un morceau de bois carbonisé (E), ainsi qu'un chromatogramme produit suite à l'extraction de 30  $\mu$ L de solution de standards internes et de 600  $\mu$ L de gazoline (F)



### 3.6. Interprétation

Les résultats de cette étude mettent en évidence quatre facteurs pouvant affecter le taux de récupération d'un SI lors de son extraction par dosimètre passif : la compétition pour les sites actifs de l'adsorbant, le volume d'accélérateur, le volume du contenant et la nature du substrat ou matrice (phénomènes d'absorption par le substrat). Les résultats soulèvent d'importantes réflexions quant au choix de SI et à la quantité utilisée. En effet, étant donné leur grande affinité pour le charbon activé, l'utilisation d'un SI de

haut poids moléculaire (i.e. naphthalène- $d_8$ , diphénylméthane ou 3-phényltoluène) pourrait représenter une belle alternative pour vérifier la qualité du processus d'extraction. Toutefois, ces composés reflètent moins bien l'efficacité d'extraction de composés de bas poids moléculaires. Aussi, la quantité de SI ajoutée doit être assez élevée pour permettre une détection adéquate en présence de contaminants tout en évitant de nuire à l'adsorption des composés d'intérêts (phénomène de compétition pour les sites limités d'absorbant).

À la lumière de ces informations, il est possible d'établir certaines limitations quant à l'utilisation de SI en débris d'incendie. Un standard de désorption devrait idéalement être utilisé. Ce dernier permettrait de faciliter la comparaison des données qui peuvent être influencées par la sensibilité instrumentale, ainsi que par l'évaporation du solvant de désorption. En aucun cas, le signal d'un SI d'extraction ne devrait servir à valider la réponse instrumentale ou le recouvrement d'une extraction. En présence d'un spécimen positif, l'absence de signal du SI d'extraction pourrait indiquer qu'une grande quantité d'accélérateur est présent. Pour un spécimen négatif, lorsque le SI d'extraction se retrouve en quantité comparable à un blanc de référence, nous pourrions conclure qu'aucun composé en quantité détectable possédant des propriétés similaires à ce standard n'est présent dans l'échantillon. Toujours pour un spécimen négatif, lorsque le signal du SI est diminué par rapport au blanc de référence, l'analyse devrait être considérée suspecte et certaines analyses devraient être complétées pour investiguer la situation (par exemple, en procédant à une seconde analyse avec une méthode d'extraction différente). Si ce n'est le cas, les résultats devraient être considérés « indéterminés ».

La variabilité associée à l'extraction (% CV) ajoute un degré de difficulté quant à la détermination de critères précis d'identification. Aussi, il est à souligner qu'une baisse du signal du SI ne permet pas de faire la distinction entre une fuite du contenant, un phénomène d'adsorption compétitive ou une absorption par le substrat.

En raison de la grande variété de matériaux et de volume de substrat qu'il est possible de prélever sur une scène d'incendie, les effets sur le recouvrement d'un SI sont difficiles à prévoir. L'extraction d'un substrat de référence pourrait s'avérer utile dans l'interprétation des données advenant sa disponibilité. En effet, un substrat de référence permettrait d'apporter des précisions importantes quant à la composition chimique dudit substrat, et par conséquent quant à sa propension à absorber différents SI ou accélérateur. Cependant, l'ajout d'un SI peut compromettre l'intégrité des débris à analyser en augmentant le temps de manipulation. Concrètement, ce dernier élément non négligeable peut se traduire par l'évaporation de molécules volatiles dans un accélérateur prélevé sur une scène d'incendie.

### 3.7. Conclusion

En pratique, l'emploi d'un SI lors d'une extraction de débris d'incendie comporte de nombreuses limitations qui méritent d'être prises en considération lors de l'interprétation des résultats. Un standard de désorption devrait être utilisé comme témoin pour vérifier la performance instrumentale, alors qu'un SI d'extraction deviendrait davantage utile à l'interprétation de données. Dans cette dernière perspective, les différents facteurs influençant la réponse d'un SI d'extraction doivent être bien compris afin d'émettre les bonnes conclusions.

La compétition pour les sites actifs du charbon activé, le volume du contenant et d'accélérateur, ainsi que la nature du débris (substrat) sont autant d'éléments susceptibles d'influencer le recouvrement d'un SI d'extraction. Afin de faciliter l'interprétation des données, l'emploi de deux SIs différents pourrait s'avérer utile, dans la mesure où ceux-ci permettraient d'étudier l'adsorption de composés possédant des points d'ébullition différents. Dans un avenir proche, il serait intéressant d'entamer d'autres études sur le sujet afin d'approfondir notre compréhension de ces phénomènes cruciaux en analyse de débris d'incendie.

## CONCLUSION

Dans ce projet de maîtrise, nous avons d'abord évalué la performance de la méthode instrumentale d'analyse par CPG-SM. Ainsi la linéarité de la méthode analytique a été démontrée pour un intervalle de concentrations allant de 1 à 80‰ (% masse / masse) de gazoline dans du CS<sub>2</sub> pour les 36 composés étudiés. Les aires des pics chromatographiques obtenues lors des tests subséquents se situaient à l'intérieur du domaine de linéarité visé, ce qui a permis de vérifier que le détecteur n'avait pas été saturé par des échantillons trop concentrés. La limite de détection a quant à elle été fixée à trois fois la hauteur du bruit de fond.

D'autre part, la reproductibilité de la méthode d'extraction employée a été évaluée en utilisant trois BCA par échantillon. L'analyse respective de 10 répliques de 30 µL de gazoline et l'analyse de 10 répliques de 600 µL de gazoline ont permis de constater que cette méthode permettait d'obtenir des %CV inférieur à 25% à l'exception du méthylnaphtalène, du 2-méthylnaphtalène et du méta et para-xylène qui ont atteint jusqu'à 52% de %CV. Ces valeurs se sont avérées comparables à ce qui a été observées pour des études utilisant une seule BCA par contenant. Globalement, les données ont indiqué qu'une meilleure reproductibilité pouvait être obtenue avec les échantillons contenant 600 µL de gazoline.

Ensuite, nous nous sommes intéressée aux effets du volume de gazoline extrait sur le recouvrement des différents composés en produisant des échantillons pour lesquels la quantité de gazoline extraite variant 30 µL et 15 000 µL en gazoline. L'analyse visuelle de ces chromatogrammes nous a

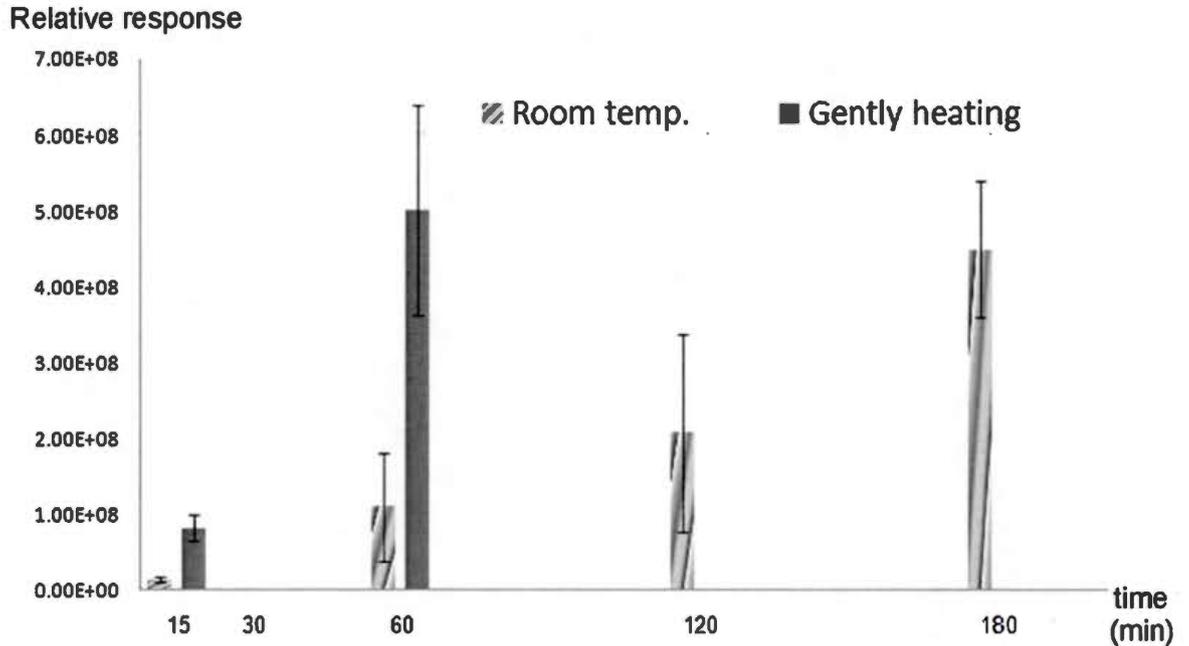
démontré que les chromatogrammes correspondant aux échantillons contenant moins de 180  $\mu\text{L}$  de gazoline étaient principalement dominés par des composés élués avant 6 minutes. Les échantillons contenant entre 600  $\mu\text{L}$  et 900  $\mu\text{L}$  de gazoline ont produit quant à eux des chromatogrammes visuellement comparables à ceux de gazoline évaporée à 73%. Telle que rapportée dans la littérature, cette altération des chromatogrammes serait attribuable à la saturation des sites d'adsorption des BCA. Toutefois les échantillons fortement concentrés en gazoline (7500 et 15000  $\mu\text{L}$ ) ont affiché des chromatogrammes qui étaient dominés par les composés les plus volatils, retrouvant ainsi l'apparence de gazoline non évaporée. L'analyse des aires des pics chromatographiques a, quant à elle, permis d'établir que le volume de saturation de la méthode d'extraction à trois bandelettes était de 180  $\mu\text{L}$  en gazoline. Aussi, la linéarité de la méthode a été démontrée sur un intervalle allant de 30 à 180  $\mu\text{L}$  de gazoline avec un coefficient de détermination ( $R^2$ ) moyen de 0,9573 pour l'ensemble des composés étudiés. Les effets de l'adsorption préférentielle des composés de haut poids moléculaire se produisant entre 180 et 600  $\mu\text{L}$  ont été observés à l'aide des graphiques rapportant l'aire du pic chromatographique en fonction du volume extrait de gazoline. De plus, ces graphiques ont permis d'objectiver un changement de tendance s'effectuant à 900  $\mu\text{L}$  correspondant vraisemblablement à l'atteinte de la pression de vapeur saturante de certains composés. À ce moment, l'adsorption des composés est devenue plus représentative des composés présents dans la phase vapeur ce qui a permis d'expliquer que les chromatogrammes reprenaient leur apparence de gazoline non évaporée. Finalement, ce test a démontré que la somme des aires de pics chromatographiques s'était continuellement accrue avec l'augmentation des volumes de gazoline extraits et ce même après l'atteinte de la saturation des BCA. Il a été avancé que cette adsorption multicouche ait pu être produite par la formation de liaisons  $\pi$  entre les composés aromatiques.

L'effet du niveau d'évaporation de la gazoline sur le recouvrement des composés a été évalué. L'analyse visuelle des chromatogrammes a révélé que peu de différences étaient observables entre les chromatogrammes de gazoline évaporée entre 0 et 63%. Les changements les plus importants ont été observés sur les chromatogrammes de gazoline évaporée à 93% et se caractérisaient par une quasi absence de composés élués avant 8 minutes. De plus, les analyses ont démontré que le ratio des aires des pics chromatographiques de l'éthyl-3-méthylbenzène, de l'éthyl-4-méthylbenzène, du 1,3,5-triméthylbenzène, de l'éthyl-2-méthylbenzène et du 1,2,4-triméthylbenzène était demeuré similaire pour tous les niveaux d'évaporation de la gazoline. Ce dernier point a donc confirmé que ce critère de la norme ASTM E1618-4 était respecté pour tous les niveaux d'évaporation étudiés. L'analyse des aires chromatographiques a aussi démontré qu'il existait peu de différences dans le recouvrement des composés à l'étude entre les niveaux d'évaporation lorsqu'un volume de 600  $\mu\text{L}$  de gazoline est extrait. En conséquence, cela a indiqué qu'il était pratiquement impossible de distinguer le niveau d'évaporation de la gazoline lorsque l'échantillon était fortement concentré. Par ailleurs, l'aire des pics chromatographiques s'apparentait à ce qui a été observé lors de l'extraction de 30  $\mu\text{L}$  de gazoline évaporée à 73%. Les proportions relatives des pics chromatographiques de l'octane, du nonane et du décane, de même que ceux de l'éthylbenzène et de l'o-xylène ont toutefois démontré des divergences en fonction du volume de gazoline extrait. Ces dernières constatations pourraient permettre de faire la distinction entre un échantillon fortement concentré et un autre pour lequel la gazoline était présente en faible quantité. Néanmoins, des tests supplémentaires devraient être effectués dans le but de valider cette hypothèse.

À l'occasion des expérimentations ayant abouti à la production de ce mémoire, il a aussi été tenté d'évaluer la pertinence d'utiliser un SI. Ce travail a permis à la publication d'un article paru dans le dossier spécial de criminalistique de la revue *Spectra Analyse* en septembre 2017 intitulé « Évaluation des avantages et limitations de l'utilisation d'un standard interne en analyse de débris d'incendie ». Différents facteurs ont été identifiés comme pouvant affecter le signal d'un SI qui a été ajouté avant de procéder à l'étape d'extraction par bandelette de charbon actif. Ainsi, il a été démontré que la saturation de l'adsorbant, le volume du contenant, le volume de liquide inflammable et la nature du substrat pouvaient avoir une incidence sur le recouvrement d'un SI. L'emploi de deux standards internes, possédant des points d'ébullition suffisamment différents, a été recommandé afin de faciliter l'interprétation des données. Finalement, les résultats ont indiqué que certains substrats pouvaient adsorber ou absorber fortement certains composés de la gazoline et ainsi affecter l'apparence des chromatogrammes. À cet effet, notre équipe de recherche est arrivée à la conclusion que des études plus élaborées devraient être effectuées afin d'étudier l'impact de différents substrats sur le recouvrement des liquides inflammables. Somme toute, les conclusions de ce mémoire ont souligné à quel point l'interprétation des chromatogrammes produits lors de l'analyse de débris d'incendie était complexe. Dans un avenir rapproché, l'utilisation de traitement de données chimiométriques pourrait s'avérer être un outil d'une grande utilité au regard du nombre élevé de paramètres à considérer.

## ANNEXE A :

Figure parue dans l'article de Muller *et al.*, 2011



Muller, D. *et al.*(2011). Integration of the obtained relative responses of ions 91, 105 and 119. Adsorption was done 60 min after wetting the hand with 50  $\mu$ L of gasoline, with and without light heating. The timescale is the duration of adsorption. Figure 5. Dans *Detection of gasoline on arson suspects' hands. Forensic Science International*, 206(1-3), 150-154.

## ANNEXE B

Article paru dans la revue *Spectra Analyse* d'octobre 2017

### DOSSIER CRIMINALISTIQUE - MÉTHODOLOGIE

Julie TOUPIN<sup>1</sup>, Catherine DICAIRE<sup>2</sup>, René FOURNIER<sup>3</sup>, André LAJEUNESSE<sup>4</sup>

## Évaluation des Avantages et Limitations de l'Utilisation d'un Standard Interne en Analyse de Débris d'Incendie

### RÉSUMÉ

Lors d'incendies de nature criminelle, certains débris sont récupérés afin d'y vérifier la présence de liquides inflammables ayant pu servir d'accélérateur. Les composés volatils se retrouvant dans l'espace de tête de ces spécimens sont extraits à l'aide d'une bandelette de charbon activé puis analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Afin de vérifier l'efficacité du procédé d'extraction, certains laboratoires de criminalistique privilégient l'ajout d'un standard interne dans leur protocole. Bien que cette procédure semble répandue, aucune méthode d'interprétation n'est réellement proposée dans la littérature. Dans le cadre de cette étude, trois principaux facteurs pouvant influencer le recouvrement des standards internes ont été étudiés : la quantité de liquide inflammable dans l'échantillon, le volume du contenant et la nature du substrat prélevé. Les résultats obtenus révèlent qu'une utilisation de standard interne en analyse de débris d'incendie comporte des limitations qui requièrent une bonne interprétation des données produites.

### MOTS-CLÉS

Analyse de Débris d'Incendie, Standard Interne, Interprétation, Criminalistique, Accélérateurs

*Evaluation of Advantages and Limitations of Using Internal Standard in Fire Debris Analysis*

### SUMMARY

In the case of arson, fire debris are recovered and examined for the presence of ignitable liquids that could have served as accelerants. Volatile compounds present in the headspace of these specimens are extracted using an activated charcoal strip then analyzed by gas chromatography mass spectrometry. In order to verify the efficiency of the extraction process, some forensic laboratories commonly use an internal standard in their protocol. Although this procedure seems to be widespread, no method of interpretation is actually proposed in the literature. In this present study, three main factors that may influence the recovery of internal standards were studied, the amount of ignitable liquid in the extract, the volume of the container, and the effect of the matrices from which the samples were collected. The results show that the use of internal standards in fire debris analysis has limitations that require a good interpretation of the obtained data.

### KEYWORDS

Fire Debris Analysis, Internal Standard, Data Interpretation, Forensic, Accelerants

### 1 - Introduction

La détection d'un liquide inflammable sur les lieux d'un incendie peut parfois révéler le caractère intentionnel d'un sinistre. Afin de faciliter l'allumage et la propagation du feu, il n'est pas rare que les incendiaires procèdent à l'épandage d'un accélérateur sur les lieux de leur crime. Ainsi, lors de l'investigation d'une scène d'incendie, des prélèvements sont régulièrement faits sur les débris afin que des analyses de laboratoire soient opérées en complément. Dans l'ordre des opérations, une extraction des composés volatils

présents dans l'espace de tête s'effectue à l'aide d'une bandelette de charbon activé, suivi d'une désorption avec un solvant organique et d'une analyse du sorbat par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-SM). Afin d'assurer un contrôle sur la qualité des analyses, certains laboratoires de sciences criminelles procèdent à l'ajout systématique d'un standard interne (SI) avant de procéder à l'extraction [1]. Ce procédé est par ailleurs suggéré lors d'une analyse de débris d'incendie par la méthode ASTM-1412-16 [2], qui propose l'utilisation de 3-phényltoluène ou de diphenylméthane comme SI.

<sup>1</sup> Institut de Québec à l'Université, Département de chimie analytique et physique, 3 351 Boulevard des Forges, C.P. 600, Trois-Rivières (Québec), G8V6A 6K6 (SI)  
jeu.julietoupin@uqtr.ca

<sup>2</sup> Université des sciences, cultures et de méditerranée, 17 702 rue Fontaine, 12, Stage, Montréal (Québec), G8V6A 6K6 (SI)

<sup>3</sup> Institut de Québec à l'Université, Département de chimie analytique et physique, 3 351 Boulevard des Forges, C.P. 600, Trois-Rivières (Québec), G8V6A 6K6 (SI)

## DOSSIER CRIMINALISTIQUE - MÉTHODOLOGIE

Contrairement à l'usage habituel, l'emploi d'un SI dans un contexte d'analyse d'accélérateur ne vise pas à normaliser quantitativement les données. Considérant le fait que ces analyses soient strictement qualitatives [3], l'obtention de ratios d'aires sous les pics chromatographiques présente peu d'intérêt dans le domaine. Selon la littérature, l'utilisation d'un SI est plutôt destinée à évaluer l'efficacité des extractions [4] et peut servir à juger de la ténacité d'un échantillon [5]. Effectivement, cela peut servir à signaler l'existence de phénomènes d'adsorption compétitive produits par la présence d'un substrat carbonisé possédant ses propres sites d'adsorption. Tel que rapporté par Chasteen [1], un SI peut fournir des mesures de référence permettant de valider la réponse instrumentale. Malgré cette pratique répandue, il existe peu d'informations disponibles quant aux modalités d'interprétation des données qualitatives générées par l'usage d'un SI en analyse de débris d'incendie. Qui plus est, les différents facteurs pouvant influencer l'extraction et limiter la portée des résultats générés à l'aide d'un SI sont malheureusement peu étudiés.

Locke *et al.* [6] ont évalué le potentiel de huit composés pouvant être utilisés comme SIs en analyse de débris d'incendie, en s'appuyant sur une mesure de l'efficacité d'extraction de chaque composé, et ce en présence de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) afin de reproduire les effets d'un produit volatil d'interférence. Dans cette étude, les auteurs précisent que la présence d'autres composés volatils dans les débris d'incendie peut avoir un effet sur la quantité de SI qui sera récupérée sur le charbon activé. En effet, l'adsorbant est reconnu pour favoriser l'adsorption des composés volatils apolaires de plus haut poids moléculaire lorsque ce dernier atteint son état de saturation [7]. Pour leur part, Salgueiro *et al.* [8] proposent une méthode de validation adaptée aux analyses de débris d'incendie, basée sur l'addition de plusieurs SIs à différentes étapes du processus analytique. À leur tour, ces auteurs reconnaissent une certaine limitation associée à ces mêmes phénomènes d'adsorption compétitive sur le charbon activé. Ainsi, la quantité de SI qui est adsorbée sur le charbon activé dépend



**Figure 1**  
Dispositif utilisé lors de l'extraction des échantillons  
bandelettes de charbon activé suspendues dans un pot en  
verre à l'aide d'un trombone métallique

de la quantité des autres composés qui adhèrent au charbon actif. Ce phénomène bien connu cause de grandes variabilités dans les résultats obtenus. Il est à noter que la procédure suggérée par Salgueiro n'a jamais été évaluée en présence d'autres matrices ou substrats, et ce, pour différents volumes d'accélérateurs prélevés.

En dépit de nombreuses recommandations, peu d'études se sont intéressées aux réels facteurs influençant le recouvrement des SIs, ainsi qu'aux modalités d'interprétation de ce type de données dans un contexte d'analyse de débris d'incendie. Afin de mieux comprendre ce phénomène d'adsorption compétitive, différents paramètres ont été testés en laboratoire avec de la gazoline. Précisément, la concentration de gazoline, le volume du contenant, ainsi que l'influence de différents substrats ou matrices sur le recouvrement de deux SIs (toluène-*d*<sub>1</sub>, naphthalène-*d*<sub>1</sub>) ont donc été vérifiés. Dans le cadre de cette étude, la précision de la méthode d'extraction a aussi été évaluée.

## II - Matériel et méthode

### 1. Réactifs

La gazoline (régulière) provient d'une station d'essence Esso (Montréal, Québec, Canada). Le toluène-*d*<sub>1</sub> (CAS #2037-26-5, pureté 99,6 %), le naphthalène-*d*<sub>1</sub> (CAS # 1146-65-2, pureté 99 %) et le 2-hexanone (CAS #591-78-6, pureté 98 %) ont été achetés chez Sigma Aldrich (Oakville, Ontario, Canada). Le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) (CAS# 754 15 0, grade ACS) provient lui de la compagnie VWR (Montréal, Québec, Canada).

### 2. Matériaux

Les bandelettes de charbon activé (*activated charcoal strip* / ACS, 0,90 cm x 2,00 cm), quant à elles, ont été achetées de la compagnie Albrayco Technologies Inc. (Cromwell, Connecticut, États Unis.). Les sacs plastiques avec film en nylon de type « Arson » utilisés (23 x 31 cm, 31 x 46 cm, 61 x 91 cm) proviennent de la compagnie Invitro Science Inc. (Fonthill, Ontario, Canada). Les différents substrats étudiés étaient composés d'un tapis de polyester et de caoutchouc recyclé (magasin Dollarama, Montréal, Québec, Canada), de souliers de course de marque *Athletic Works* (magasin *Walmart*, Montréal, Québec, Canada), d'un vieux pantalon en toile de denim, d'une bûche de bois (essence d'érablé) carbonisée, ainsi que d'eau potable.

### 3 Procédures

#### 3.1. Préparation des solutions de standard interne (SI)

Une solution de SI, constituée de 10 mg/mL de toluène-*d*<sub>1</sub> et 5 mg/mL de naphthalène-*d*<sub>1</sub>

## DOSSIER CRIMINALISTIQUE - MÉTHODOLOGIE

a été préparée dans du  $CS_2$ . Une solution de  $CS_2$  / 2-hexanone 1 % v/v a servi de solvant de désorption pour les bandelettes de charbon activé. Le 2-hexanone a été employé comme standard de désorption (SD). Les solutions ont été conservées au réfrigérateur (à 2 - 4°C) entre les expérimentations.

### 3.2. Protocole d'extraction

Chaque spécimen a été placé dans un sac *Arson* contenant trois bandelettes de charbon activé suspendues à l'intérieur d'un pot en verre à l'aide d'un trombone et d'un anneau métallique (cf. Figure 1). Les sacs contenant les échantillons ont par la suite été scellés. Pendant l'extraction, ceux-ci étaient placés à l'intérieur d'une étuve maintenue à 60°C pendant 5 heures. Après une période de refroidissement de 30 min., les bandelettes de charbon activé furent retirées des sacs *Arson* pour ensuite être résorbées individuellement dans un vial contenant 1 mL de la solution de désorption. Les extraits obtenus ont été analysés par CG-SM. Les échantillons ont été préparés en respectant les normes recommandées par la méthode ASTM 1412-16 et 1618-16.

### 4. Conditions instrumentales

Pour la chromatographie gazeuse, l'appareil employé fut un Agilent 5977B-GC (Agilent Technologies, Palo Alto, Californie, États Unis) équipé d'une colonne DB-5 ms (30 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m) et d'un auto-échantillonneur Agilent 7693. Le gaz vecteur était de l'hélium (pureté 99,9995 %) propulsé à un débit d'environ 0,9 mL/min. Les injections (1  $\mu$ L) ont été opérées en mode division de débit « split » 20 : 1. La température de l'injecteur était de 280°C. Le programme de température du four était le suivant : température initiale de 40°C maintenue pendant 4 min. ; augmentation de 5°C pendant 44 min. jusqu'à 260°C, suivi du maintien de cette température pendant 1 minute.

Le spectromètre de masse, un Agilent 5977B-MSD, quant à lui a été opéré en mode de balayage des masses « full scan » dans l'intervalle de m/z 25 - 400. L'ionisation a été exécutée en mode impact électronique « EI » à 70 eV. Les températures étaient respectivement de 230°C pour la source, 150°C pour le quadripôle et 280°C pour la ligne de transfert. L'acquisition des données fut rendue possible grâce à l'utilisation du logiciel ChemStation E.02.02.1431.

Pour le traitement des données, l'aire sous la courbe des pics chromatographiques produits par le fragment majoritaire des composés analysés a été compilée, la limite de détection étant fixée à 3 fois le rapport signal / bruit de fond (S/N). Ainsi, pour le toluène- $d_8$  et le naphthalène- $d_8$ , les ratios m/z utilisés étaient respectivement de 98 et 136. Pour le 2-hexanone, l'aire sous la courbe de ce composé fut mesurée à partir du signal m/z 100, en raison de composés inhérents à la gazoline qui co-éluèrent avec le 2-hexanone et produisaient un signal m/z 43 et 58.

De cette façon, les aires des pics chromatographiques ont été systématiquement compilées pour tous les échantillons obtenus et normalisées par le SD 2-hexanone contenu dans le solvant de désorption.

### 5. Tests complétés avec les standards internes (SIs)

#### 5.1. Précision de la méthode d'extraction

Afin d'évaluer la précision de la méthode d'extraction, 10 échantillons de 30  $\mu$ L de la solution de SI ont été produits dans des sacs de format moyen. Ces échantillons sont aussi employés comme blanc de comparaison.

#### 5.2. Effet de la concentration

Des échantillons de 0,03 mL, 0,15 mL, 0,60 mL, 0,90 mL, 1,50 mL, 3 mL, 7,50 mL et 15 mL de gazoline ont été préparés dans des sacs *Arson* de format moyen, chacun contenant 30  $\mu$ L de la solution de SI.

#### 5.3. Effet du volume du contenant

Des échantillons de 30  $\mu$ L de gazoline et de 30  $\mu$ L de solution de SI sont produits en utilisant des sacs *Arson* de petit, moyen et grand format.

#### 5.4. Effet du substrat

Des échantillons de 30  $\mu$ L de gazoline et de 30  $\mu$ L de solution de SI sont versés directement sur tous les substrats, puis placés dans des sacs *Arson* de format moyen. Les différents substrats utilisés étaient un tapis de 590 cm<sup>2</sup>, un soulier, la moitié d'un pantalon en denim ou « *Jeans* », une bûche de bois et 20 mL d'eau.

## III - Résultats et analyse

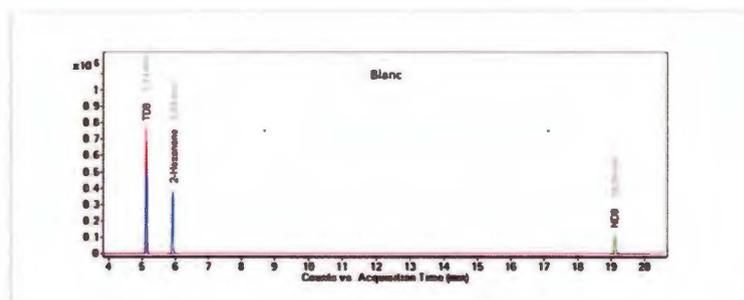
La Figure 2 représente un chromatogramme d'ions extraits « EIC » des deux SIs et du SD (m/z 98, 100 et 136) obtenu lors de l'extraction de 30  $\mu$ L de solution de standards interne dans un échantillon exempt de matrice (blanc de comparaison). Les SIs d'extraction, le toluène- $d_8$  (TD8) et le naphthalène- $d_8$  (ND8) éluent respectivement à 5,13 min. et 19,12 min., alors que le standard de désorption 2-hexanone élut quant à lui à 5,93 minutes.

### 1. Tests complétés avec les standards internes (SIs)

#### 1.1. Précision de la méthode d'extraction

L'évaluation de la précision de la méthode conclut à un coefficient de variation (% CV) de  $\pm 9$  % pour le toluène- $d_8$  et  $\pm 34$  % pour le naphthalène- $d_8$  (n = 10). Sous les conditions instrumentales choisies, le toluène- $d_8$  présente une meilleure précision d'extraction que l'autre SI à cause de sa plus grande volatilité et de sa plus grande concentration dans l'atmosphère du contenant, ce qui facilite sa diffusion. Par ailleurs, des tests complémentaires effectués dans le cadre d'un autre projet permettent d'appuyer cette hypothèse.

## DOSSIER CRIMINALISTIQUE - MÉTHODOLOGIE



**Figure 2**  
Chromatogramme  
d'un blanc de  
comparaison obtenu  
lors de l'extraction  
de 30 µl de solution  
d'un standard  
interne

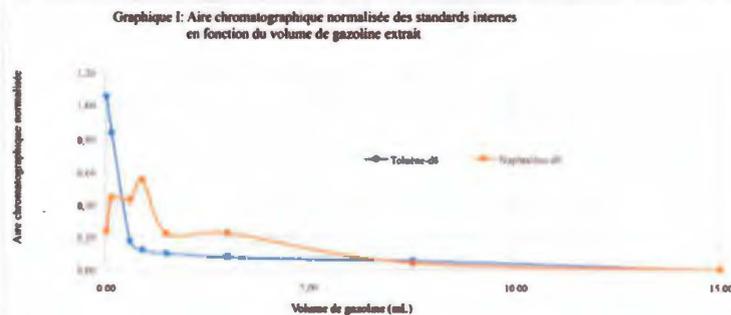
### 1.2 Effet de la concentration

Le *Graphique 1* exprime les tendances observées lorsqu'on étudie la réponse des SI (aire du pic chromatographique normalisé avec le 2-hexanone) en fonction du volume de gazoline extrait. Le tracé du toluène- $d_6$  démontre qu'une augmentation de la concentration de gazoline dans l'échantillon extrait diminue significativement l'adsorption de ce SI, témoignant ainsi de la compétition à la surface du charbon activé. Ce graphique illustre bien la diminution de la disponibilité des sites d'adsorption sur le charbon activé pour le toluène- $d_6$  en fonction de l'accroissement du nombre de molécules dans l'échantillon. Pour le second SI étudié, un comportement différent est

observé. Lorsque le volume de gazoline est inférieur à 3 mL, les aires chromatographiques normalisées du naphthalène- $d_8$  semblent moins affectées par le volume d'accélérateur présent dans l'échantillon que celles du toluène- $d_6$ . Toutefois, au-delà de ce volume, une diminution graduelle de l'adsorption devient perceptible. Fait à rapporter, aucun SI n'est détecté dans l'échantillon pour des volumes plus grand que 15 mL en gazoline.

### 1.3. Effet du volume du contenant

Concernant les formats de contenant, nous observons sur la *Figure 3* que le sac de plus petit format permet une plus grande adsorption des



Volume de gazoline (mL)	Toluène- $d_6$	Naphtalène- $d_8$
0,03	1,05	0,24
0,5	0,84	0,44
0,60	0,18	0,43
0,90	0,12	0,55
1,50	0,10	0,22
3,00	0,08	0,22
7,50	0,06	0,04
15,00	0,00	0,00

## DOSSIER CRIMINALISTIQUE - MÉTHODOLOGIE

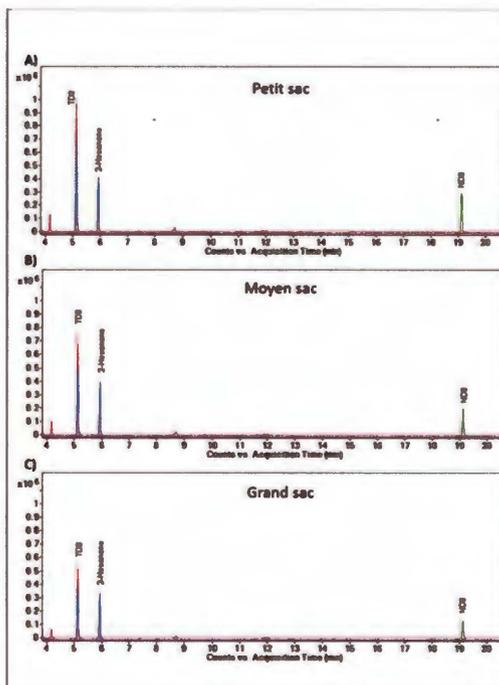
deux SIs. À l'inverse, plus le volume du sac Arson est grand, plus les molécules gazeuses sont dispersées créant ainsi une diminution de la pression de vapeur interne avec moins de molécules de SI adsorbées par les bandelettes de charbon activé.

### 1.4. Effet du substrat

Les Figures 4A, B, C, D et E représentent différents substrats sur lesquels on a ajouté une quantité identique de SIs et de gazoline. Les résultats démontrent des différences marquées entre les différents substrats : les ratios de SI toluène-d<sub>8</sub> (TD8) / 2-hexanone sont différents pour chaque substrat (voir même inversés pour les souliers et le bois carbonisé), alors que le naphthalène-d<sub>8</sub> (ND8) a complètement disparu dans ces deux échantillons. Faut également à souligner, l'extrait de bois carbonisé n'a pas permis de détecter la gazoline ajoutée et l'extrait de soulier n'a pas permis de détecter les composés au-delà de C10 (résultats non illustrés).

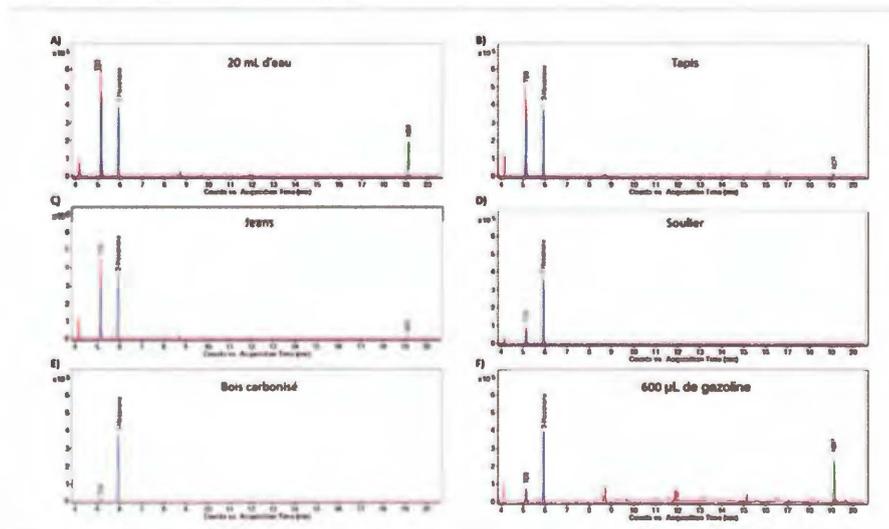
**Figure 3**

Comparaison du recouvrement des standards internes et de 30 µl de gazoline extrait dans différents formats de sac Arson. Chromatogrammes obtenus suite à l'extraction de 30 µl de solution de standards internes et de 30 µl de gazoline dans un sac de format petit (A) moyen (B) et grand (C).



**Figure 4**

Comparaison du recouvrement des standards internes en fonction de différents substrats testés. Chromatogrammes obtenus suite à l'extraction de 30 µl de solution de standards internes et de 30 µl de gazoline, en présence de 20 ml d'eau (A), d'un tapis (B), d'un pantalon denim ou « jeans » (C), d'un soulier (D) et d'un morceau de bois carbonisé (E), ainsi qu'un chromatogramme produit suite à l'extraction de 30 µl de solution de standard interne et de 600 µl de gazoline (F).



## DOSSIER CRIMINALISTIQUE - MÉTHODOLOGIE

## IV - Interprétation

Les résultats de cette étude mettent en évidence quatre facteurs pouvant affecter le taux de récupération d'un SI lors de son extraction par dosimètre passif : la compétition pour les sites actifs de l'adsorbant, le volume d'accélérateur, le volume du contenant et la nature du substrat ou matrice (phénomènes d'absorption par le substrat). Les résultats soulèvent d'importantes réflexions quant au choix de SI et à la quantité utilisée. En effet, étant donné leur grande affinité pour le charbon activé, l'utilisation d'un SI de haut poids moléculaire (*i.e.* naphthalène-d<sub>4</sub>, diphenylméthane ou 3 phényltoluène) pourrait représenter une belle alternative pour vérifier la qualité du processus d'extraction. Toutefois, ces composés reflètent moins bien l'efficacité d'extraction de composés de bas poids moléculaires. Aussi, la quantité de SI ajoutée doit être assez élevée pour permettre une détection adéquate en présence de contaminants tout en évitant de nuire à l'adsorption des composés d'intérêts (phénomène de compétition pour les sites limités d'adsorbant).

À la lumière de ces informations, il est possible d'établir certaines limitations quant à l'utilisation de SI en débris d'incendie. Un standard de désorption devrait idéalement être utilisé. Ce dernier permettrait de faciliter la comparaison des données qui peuvent être influencées par la sensibilité instrumentale, ainsi que par l'évaporation du solvant de désorption. En aucun cas, le signal d'un SI d'extraction ne devrait servir à valider la réponse instrumentale ou le recouvrement d'une extraction. En présence d'un spécimen positif, l'absence de signal du SI d'extraction pourrait indiquer qu'une grande quantité d'accélérateur est présent. Pour un spécimen négatif, lorsque le SI d'extraction se retrouve en quantité comparable à un blanc de référence, nous pourrions conclure qu'aucun composé en quantité détectable possédant des propriétés similaires à ce standard n'est présent dans l'échantillon. Toujours pour un spécimen négatif, lorsque le signal du SI est diminué par rapport au blanc de référence, l'analyse devrait être considérée suspecte et certaines analyses devraient être complétées pour investiguer la situation (par exemple, en procédant à une seconde analyse avec une méthode d'extraction différente). Si ce n'est le cas, les résultats devraient être considérés « indéterminés ».

La variabilité associée à l'extraction (% CV) ajoute

un degré de difficulté quant à la détermination de critères précis d'identification. Aussi, il est à souligner qu'une baisse du signal du SI ne permet pas de faire la distinction entre une fuite du contenant, un phénomène d'adsorption compétitive ou une absorption par le substrat.

En raison de la grande variété de matériaux et de volume de substrat qu'il est possible de prélever sur une scène d'incendie, les effets sur le recouvrement d'un SI sont difficiles à prévoir. L'extraction d'un substrat de référence pourrait s'avérer utile dans l'interprétation des données advenant sa disponibilité. En effet, un substrat de référence permettrait d'apporter des précisions importantes quant à la composition chimique dudit substrat, et par conséquent quant à sa propension à absorber différents SI ou accélérateur. Cependant, l'ajout d'un SI peut compromettre l'intégrité des débris à analyser en augmentant le temps de manipulation. Concrètement, ce dernier élément non négligeable peut se traduire par l'évaporation de molécules volatiles dans un accélérateur prélevé sur une scène d'incendie.

## V - Conclusion

En pratique, l'emploi d'un SI lors d'une extraction de débris d'incendie comporte de nombreuses limitations qui méritent d'être prises en considération lors de l'interprétation des résultats. Un standard de désorption devrait être utilisé comme témoin pour vérifier la performance instrumentale, alors qu'un SI d'extraction deviendrait davantage utile à l'interprétation de données. Dans cette dernière perspective, les différents facteurs influençant la réponse d'un SI d'extraction doivent être bien compris afin d'émettre les bonnes conclusions. La compétition pour les sites actifs du charbon activé, le volume du contenant et d'accélérateur, ainsi que la nature du débris (substrat) sont autant d'éléments susceptibles d'influencer le recouvrement d'un SI d'extraction. Afin de faciliter l'interprétation des données, l'emploi de deux SIs différents pourrait s'avérer utile, dans la mesure où ceux-ci permettraient d'étudier l'adsorption de composés possédant des points d'ébullition différents. Dans un avenir proche, il serait intéressant d'entamer d'autres études sur le sujet afin d'approfondir notre compréhension de ces phénomènes cruciaux en analyse de débris d'incendie.

## RÉFÉRENCES

- [1] CHASTEN, C. E., Essential Tools for the Analytical Laboratory: Facilities, Equipment, and Standard Operating Procedures, in: ALMIRA, J., Jose R. et FURTON Kenneth G., Analysis and Interpretation of Fire Scene Evidence: new Forensic Science Techniques, CRC Press, Boca Raton, Floride (États-Unis), 2004, 97-130 pp., 118.
- [2] ASTM M1140 (E-1472)-16, Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Passive Headspace Concentration With Activated Charcoal, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania (États-Unis), 2016.
- [3] VALE M. et GARRO, C., Quantifying Ignitable Liquids in Fire Debris, aka How Much is in My Sample?, Fire & Arson Investigation, avril 2012, 48-53.
- [4] STAFFER, E., Consistency of analysis for fire debris analysis, Science & Justice, 2003, 43, 39-43.
- [5] LINTINI, J., Analysis of Fire Debris, in: COBURN, J., Lawrence, Agency Chemistry Handbook, 2<sup>e</sup> édition, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey (États-Unis), 2012, 54-56.
- [6] LOORE A. K., BASARA G. J., SANDERCOCK M. L., Evaluation of Internal Standards for the Analysis of Ignitable Liquids in Fire Debris, Journal of Forensic Science, 2009, 54 (2), 320-321.
- [7] NEWMAN Rita Tricoli, DIETZ William R., LEDFORD Kevin, The Use of Activated Charcoal Strips for Fire Debris Extractions by Passive Diffusion: Part 1: The Effects of Time, Temperature, Strip Size, and Sample Concentration, Journal of Forensic Sciences, mai 1996, 41 (5), 861-870.
- [8] SALGUERO P. A. S., BORGES C. M. F., BETTINGLIOR, DA SILVA R. J. R., Valid internal standard technique for arson detection based on gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 2012, 1251, 129-134.

## BIBLIOGRAPHIE

- Alastair, D. P., Baron, M. G. et Birkett, J. W. (2006). Review of analytical techniques for arson residues. *Journal of Forensic Sciences*, 51(5), 1033-1048.
- Almirall, J. R. et Furton, K. G. (2004). *Analysis and interprétation of fire scene evidence*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- ASTM International. (2014). *ASTM E1618-14, Standard test method for ignitable liquid residues in extract from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry*. West Conshohocken. Récupéré de [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM International. (2015). *ASTM-E1386-15, Standard Practice for Separation of Ignitable Liquid Residues from Fire Debris Samples by Solvent Extraction*. West Conshohocken. Récupéré de [www.astm.org](http://www.astm.org)
- ASTM International. (2016). *ASTM E1412-16, Standard practice for separation of ignitable liquid residues from fire debris samples by passiv heaspace concentration with activated charcoal*. West Conshohocken. Récupéré de [www.astm.org](http://www.astm.org).
- Atkins, P. et Paula, J. (2009). *Elements of physical chemistry* (5e éd.). New York: Oxford Univrsity Press.
- Babaa, M.-R. (2004). *Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbones mono- et multiparois*.(Thèse de doctorat) Université Henri-Poincré. Récupéré de <http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD T 2004 0239 BABAA.pdf>
- Buckleton, J. S., Bettany, B. L. et Walsh, K. A. (1989). A problem of hydrocarbon profile modification by charcoal. *Journal of Forensic Sciences*, 34(2), 449-453.
- Cavanagh-Steer, K., Du Pasquier, E., Roux, C. et Lennard, C. (2005). The transfer and persistence of petrol on car carpets. *Forensic Science International*, 147(1), 71-79.

- Chalmers, D., Yan, S. X., Cassista, A., Hrynychuk, R. et Sandercock, P. M. (2001). Degradation of gasoline, barbecue starter fluid, and diesel fuel by microbial action in soil. *Canadian Society of Forensic Science Journal*, 34(2), 49-62.
- Chasteen, C. E. (2004). Essential tools for the analytical laboratory: facilities, equipment, and standard operating procedures. Dans J. R. Almirall et K. Furton (dir.), *Analysis and interpretation of fire scene evidence* (pp. 97-136). Boca Raton: CRC press.
- Coulson, S. A. et Morgan, R. K. (2000). The transfert of petrol on to clothing and shoes while pouring petrol around room. *Forensic Science International*, 112(2-3), 135-141.
- Darrer, M., Jacquemet-Papilloud, J. et Delémont, O. (2008). Gasoline on hands: Preliminary study on collection and persistence. *Forensic Science International*, 175(2-3), 171-178.
- Demers-Kohls, J. F., Ouderkirk, S. L., Buckle, J. L., Norman, W. E., Cartwright, N. S. et Dagenais, C. (1994). Evaluation of the DFLEX device for fire debris analysis. *Canadian Society of Forensic Science*, 27(3), 99-123.
- Folkman, T. E., Kuehl, A. M., Groves, R. J. et Beveridge, A. D. (1990). Evaporation rate of gasoline from shoes, clothing, wood and carpet materials and kerosene from shoes and clothing. *Canadian Society of Forensic Science Journal*, 23(2-3), 49-59.
- Furton, K. G., Bruna, J. et Almirall, J. R. (1995). A simple, inexpensive, rapid, sensitive and solventless technique for the analysis of accelerants in fire debris based on SPME. *Journal of High Resolution Chromatography*, 18(10), 625-629.
- Guideline, I. H. T. (2005). Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1). International Conference on Harmonization, Geneva, Switzerland. Récupéré de [https://pacificbiolabs.com/wp-content/uploads/2017/12/Q2\\_R1\\_Guideline-4.pdf](https://pacificbiolabs.com/wp-content/uploads/2017/12/Q2_R1_Guideline-4.pdf)
- Gross, J. H. (2004). *Mass spectrometry- A text book* (2e éd.). Heidelberg: Springer.

- International Labour Organization. (s.d.). *The international chemical safety cards database*. (PubChem, Éd.) Récupéré de <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home>
- Keto, R. O. et Wineman, P. L. (1991). Detection of petroleum-based accelerants in fire debris by target compound gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 63(18), 1964-1971.
- Kirk, P (1969). *Fire investigation*. New York. Wiley.
- Lennard, C. J., Tristan Rochaix, V., Margot, P. et Huber, K. (1995). A GC-MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants. *Science & Justice*, 35(1), 19-30.
- Lentini, J. J. (2012). Analysis of fire debris. Dans L. Kobilinsky (dir.), *Forensic chemistry handbook* (2e éd., p. 54-56). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Lentini, J. J. (2006). *Scientific protocols for fire investigation*. CRC Press
- Lentini, J. J., Dolan, J. A. et Cherry, C. (2000). The petroleum-laced background. *Journal of Forensic Sciences*, 45(5), 968-989.
- Li, Y.-y., Wang, L., Yan, J.-b., Liang, D. et Shen, H. (2014). Persistence study on gasoline compound in soil matrix and its application in fire investigation. *Procedia Engineering*, 71, 605-610.
- Locke, A. K., Basara, G. J. et Sandercock, M. L. (2009). Evaluation of internal standards for the analysis of ignitable liquids in fire debris. *Journal of Forensic Sciences*, 54(2), 320-327.
- Martin, J.-C. (2008). *Incendies et explosions d'atmosphère*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Mc Nair, H. M. et Miller, J. M. (2009). *Basic gas chromatography* (2e éd.). New Jersey: John Wiley & Sons.
- McEnaney, B. (2002). Properties of activated carbons. Dans F. Schüth, K. S. Sing et J. Weitkamp (dir.), *Handbook of Porous Solids*. Weinheim: Wiley-VCH.

- Michelle, E. et Games, C. (2012). Quantifying ignitable liquids in fire debris, aka how much is in my sample? *Fire & Arson Investigator*, 62(4),48-53. Récupéré de [www.firearson.com](http://www.firearson.com)
- Ministère de la sécurité publique Québec. (2016). *La sécurité incendie au Québec- Statistiques sur les incendies déclarés en 2014*. Récupéré de [http://www.securitepublique.gouv.qc.ca/fileadmin/Documents/securite\\_incendie/statistiques/statistiques-incendies-2014.pdf](http://www.securitepublique.gouv.qc.ca/fileadmin/Documents/securite_incendie/statistiques/statistiques-incendies-2014.pdf)
- Montani, I., Comment, S. et Delémont, O. (2010). The sampling of ignitable liquids on suspect's hands. *Forensic Science International*, 194(1-3), 115-124.
- Muller, D., Levy, A. et Shelef, R. (2011). Detection of gasoline on arson suspects' hands. *Forensic Science International*, 206(1-3), 150-154.
- National Fire Protection Association. (2011). *NFPA 921: Guide pour les investigations incendie & explosion* (éd. 2011). Quincy: CNPP Entreprise.
- Newman, R. (2004). ASTM approach to fire debris analysis. Dans J. R. Almirall et K. G. Furton (dir.), *Analysis and Interpretation of Fire Scene Evidence*. Boca Raton: CRC Press.
- Newman, R. T., Dietz, W. et Lothridge, K. (1996). The use of activated charcoal strip for fire debris extractions by passive diffusion. Part 1: The effects of time, temperature, strip size and sample concentration. *Journal of forensic science*, 41(3), 361-370.
- O'Connor, J. J. (1987). *Practical fire and arson investigation*. New York: Elsevier Science Publishing Compagny Inc.
- Prather, K. R., McGuffin, V. L. et Waddell Smith, R. (2012). Effect of evaporation and matrix interferences on the association of simulated ignitable liquid residues to the corresponding liquid standard. *Forensic science international*, 222, 242-251.
- Rankin, G. J., et Petraco, N. (2014). *Interpretation of ignitable liquid residues in fire debris analysis: effects of competitive adsorption, development of an expert system and assessment of the false positive/incorrect assignement rate*. Rapport soumis au Département de la Justice Américaine: document no 248242. Huntington. Récupéré de <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/grants/248242.pdf>

- Rodriguez-Reinoso, F. (2002). Production and applications of activated carbons. Dans Schüth, F., Sing, K. S. et Weitkamp, J.(dir.), *Handbook of Porous Solids*. Weinheim : Wiley-VCH.
- Rouessac, F. et Rouessac, A. (1995). Chromatographie en phase gazeuse. Dans *Analyse chimique- Méthodes et techniques instrumentales modernes* (6e éd., pp. 19-37). Paris: Masson éditeur.
- Salgueiro, P. A., Borges, C. M. et Bettencourt da Silva, R. J. (2012). Valid internal standard for arson detection based on gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, (1257), 189-194.
- Sandercock, P. M. (1994). Comparaison de passive charcoal adsorption with a dynamic charcoal adsorption technique. *Canadian Society of Forensic Sciences Journal*, 27(3), 179-201.
- Slasli, M. A. (2003). *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: approches théorique et expérimentale*. (Thèse de doctorat) Université de Neuchâtel. Récupéré de [https://doc.rero.ch/record/2593/files/these\\_SlasliMA.pdf](https://doc.rero.ch/record/2593/files/these_SlasliMA.pdf)
- Stauffer, E. (2001). *Identification and characterization of interfering products in fire debris analysis* (Thèse de maîtrise). Université de la Floride. Récupéré de <https://search.proquest.com/docview/304778124>.
- Stauffer, E. (2003). Concept of pyrolysis for fire debris analysts. *Science & Justice*, 43(1), 29-40.
- Stauffer, E., Dolan, J. A. et Reta, N. (2008). *Fire debris analysis*. Burlington: Elsevier.
- Turner, D., Pichtel, J., Rodenas, Y., McKillip, J. et Goodpaster, J. (2015). Microbial degradation of gasoline in soil: Effect of season of sampling. *Forensic Science International*, (251), 69-76.
- Vergeer, P., Block, A., Peschier, L. J., Berger, C. E. et Hendrikse, J. N. (2014). Likelihood ratio methods for forensic comparison of evaporated gasoline residues. *Science and justice*, (54), 401-411.

- Williams, M. R. (1999). Advances in fire debris analysis. (Thèse de maîtrise) Université de la Floride. Récupéré de <http://stars.library.ucf.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=4412&context=etd>
- Williams, M. R., Fernandez, D., Candice, B., Derek, D., Elliott, S. et Sigman, M. (2005). Adsorption saturation and chromatographic distortion effects passive headspace sampling with activated charcoal in fire debris analysis. *Journal of Forensic Sciences*, 50(2), 316-325.
- Yang, R. (2003). Activated carbon. Dans *Adsorbents: fundamentals and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Zhu, L., Chen, J., Liu, Y., Geng, R. et Yu, J. (2012). Experimental analysis of the evaporation process for gasoline. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, (25), 916-922.
- Zorzetti, B. M. et Harynuk, J. (2011). Using GC x GC-FID profiles to estimate the age of weathered gasoline samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (401), 2423-2431.
- Zorzetti, B. M., Shaver, J. M. et Harynuk, J. J. (2011). Estimation of the age of a weathered mixture of volatile organic compounds. *Analytica Chimica Acta* (694), 31-37.