



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

**Application de la spectroscopie Raman
à l'analyse de colorants sur fibres de coton
dans le contexte de la criminalistique**

Année académique 2011-2012

Dissertation présentée par
Laurent LEPOT
en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences

TABLE DES MATIÈRES

PRÉAMBULE

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION	1
1.1 Les fibres textiles	3
1.2 Le coton	9
1.3 Couleur et colorants	10
1.4 Les techniques d'analyse de fibres en criminalistique	22
Bibliographie	28
CHAPITRE 2 – SPECTROSCOPIE RAMAN	29
2.1 Notions théoriques	31
2.2 Domaines d'application	36
2.3 Raman et fibres textiles	40
2.4 Raman et chimiométrie	48
Bibliographie	51
CHAPITRE 3 – OBJECTIFS DE LA THÈSE	55
3.1 Axes généraux	57
3.2 Cas des mélanges de colorants	58
3.3 Spectroscopie Raman et classes chimiques	58
CHAPITRE 4 – MATÉRIEL ET MÉTHODES	61
4.1 Préparation des échantillons	63
4.2 Techniques analytiques	63
4.3 Traitement des données	67
Bibliographie	70

CHAPITRE 5 – ETUDE PRÉLIMINAIRE	71
5.1 Méthodologie.....	73
5.2 Colorants en poudre.....	73
5.3 Colorants purs sur fibres de polyamide.....	75
5.4 Influence du laser.....	80
5.5 Conditionnement des fibres.....	81
5.6 Spectres Raman et classes chimiques.....	83
5.7 Conclusions préliminaires.....	85
Bibliographie.....	88
CHAPITRE 6 – ETUDE DE COLORANTS	89
6.1 Etude de colorants purs.....	91
6.2 Etude de mélanges binaires de colorants.....	102
6.3 Conclusions.....	142
Bibliographie.....	148
CHAPITRE 7 – ETUDE DE FIBRES DE COTON TEINTES	149
7.1 Objectifs.....	151
7.2 Sélection des échantillons.....	151
7.3 Préparation des échantillons.....	154
7.4 Microscopie optique.....	154
7.5 Microspectrophotométrie.....	155
7.6 Spectroscopie Raman.....	172
7.7 Etude des mélanges.....	199
7.8 Conclusions.....	204
Bibliographie.....	208
CHAPITRE 8 – CHIMIOMÉTRIE ET ATTRIBUTION DE CLASSES	211
8.1 Objectifs.....	213
8.2 Corrélation et bases de données spectrales.....	214
8.3 Analyse en composantes principales (PCA).....	217
8.4 Attribution de classes et analyse SIMCA.....	234
8.5 Conclusions.....	241
Bibliographie.....	243

CHAPITRE 9 – APPLICATION À LA CRIMINALISTIQUE	245
9.1 Dossiers d’expertises de fibres	247
9.2 Tests inter-laboratoires	252
9.3 Conclusion	255
Bibliographie.....	257
CHAPITRE 10 – CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	259
10.1 Conclusions	261
10.2 Perspectives	264
LISTE DE PUBLICATIONS	267
CONFÉRENCES	268
ANNEXES	I
1 : 20 colorants de l’étude préliminaire	III
2 : 83 colorants du projet européen	V
3 : 173 colorants de référence sur fibres de coton	VII
4 : mélanges binaires et ternaires sur fibres de coton	XI

PRÉAMBULE

Lorsque les Sciences se mettent au service de la Justice, les scientifiques deviennent des experts. D'un point de vue légal, le titre d'expert désigne plus largement toute personne capable d'aider un magistrat – par des connaissances ou un savoir-faire particuliers – à la manifestation de la vérité. Dans le domaine des expertises judiciaires, la Belgique s'est dotée d'un Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC). Cette institution publique (Service Public Fédéral Justice) regroupe bon nombre de scientifiques spécialisés dans divers domaines et leur donne les moyens d'exercer leur rôle d'expert en toute indépendance. Outre son expérience personnelle, l'expert en criminalistique peut compter sur les nombreuses techniques d'analyses scientifiques disponibles à l'INCC. Toutes sortes d'indices matériels peuvent être exploités bien que les domaines les plus fréquemment sollicités à l'INCC soient la toxicologie, la balistique et l'identification génétique.

Les fibres textiles sont un type d'indice encore méconnu mais leur analyse revêt une importance grandissante dans le domaine criminalistique. Il s'agit de microtraces, peu ou pas visibles à l'œil nu, échangées lors de contacts entre des matières textiles ou entre des matières textiles et des objets. Ce type de traces est la spécialité du laboratoire Fibres et Textiles de l'INCC depuis sa création en 1994. L'expertise de fibres textiles fut d'abord utilisée en mode comparatif, afin de comparer des traces de fibres récoltées sur la scène de crime à des matières textiles de référence. Plus récemment, le laboratoire s'est aussi tourné vers une approche investigatrice dans les cas d'homicides à auteur inconnu. Celle-ci consiste à rechercher des traces de fibres étrangères présentes en quantités significatives sur des prélèvements effectués sur le corps de la victime. Ces fibres sont souvent attribuables aux derniers contacts de la victime et peuvent aider à cerner les matières textiles portées par l'auteur des faits.

L'expertise de fibres textiles se base essentiellement sur la morphologie de la fibre, la caractérisation de son matériau et des substances colorantes qui lui ont été appliquées. Le coton est la fibre la plus répandue dans le domaine textile et aussi la plus rencontrée dans les dossiers d'expertise de fibres. Là où les fibres synthétiques offrent des morphologies et des matériaux variés, le coton est une fibre naturelle de morphologie constante et uniquement composée de cellulose. L'analyse de fibres de coton se résume donc à la caractérisation du ou des colorants appliqués en teinture sur la fibre. Diverses techniques analytiques permettent cette caractérisation mais leur nombre se restreint rapidement avec les impératifs de la criminalistique. En effet, l'expertise de fibres textiles requiert des analyses non destructives (chaque fibre est une trace), rapides (plusieurs centaines de fibres par dossier traité) et sensibles (capables de détecter des micro-quantités de colorants).

Les techniques analytiques utilisées classiquement dans l'analyse des fibres sont la microscopie optique, la microspectrophotométrie (Visible et UV), la microspectroscopie infrarouge et en dernier recours la chromatographie sur couche mince. Dans le cas du coton, le spectre d'absorption UV-Vis est le reflet des colorants présents dans la fibre alors que le spectre infrarouge est dominé par le signal de la cellulose. La chromatographie nécessite l'extraction des colorants, voire la digestion enzymatique de la fibre avec les colorants réactifs liés de manière covalente à la cellulose et sa mise en pratique est limitée par la micro-quantité de colorant présent dans une fibre unitaire. Toute autre technique de caractérisation des colorants permettant de conforter les résultats obtenus par microspectrophotométrie sur fibres de coton est donc la bienvenue.

Nous avons pensé que la spectroscopie Raman répondait clairement aux exigences de la criminalistique. Cette technique d'analyse rapide et non destructive pourrait s'intégrer facilement à la séquence analytique des fibres textiles. De plus, elle fournit une information moléculaire spécifique et semble bien adaptée à l'étude des molécules colorées. Ce travail a pour principal objectif d'évaluer le potentiel de la technique dans l'expertise des fibres de coton teintes. L'étude devra donc s'intéresser à la caractérisation de colorants purs mais aussi à la capacité de détection des différents constituants d'un mélange de colorants. Ces analyses seront alors reproduites sur des échantillons de fibres de coton teintes pour juger de la contribution du substrat cellulosique.

Les spectres Raman collectés dans ce travail serviront également à la construction de bases de données spectrales pour faciliter l'identification de colorants. Hélas, une telle base de données ne sera jamais exhaustive et l'identification d'un échantillon inconnu pourrait s'en trouver compromise. Une alternative intéressante serait d'identifier globalement la classe chimique du colorant inconnu, afin de juger notamment de sa rareté. La reconnaissance de pics caractéristiques à certaines classes chimiques de colorants pourrait y aider mais demeure une méthode subjective. Cette subjectivité est contournable par l'utilisation de techniques capables de prédire l'appartenance à une classe chimique sur base de l'information spécifique contenue dans les spectres Raman. Des essais en ce sens seront menés sur des spectres Raman à l'aide de modèles chimiométriques.

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION

Les fibres textiles sous la loupe

Les fibres textiles sont omniprésentes dans notre société à travers les vêtements que nous portons et les textiles d'ameublement qui nous entourent. Elles constituent dès lors un excellent moyen de mettre en avant des contacts entre des personnes ou entre des personnes et des objets. Toutefois, bien que les contacts engendrent généralement l'échange de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de fibres, ces fibres constituent des entités microscopiques dont chacune doit être caractérisée individuellement. L'analyse des fibres en criminalistique est donc à la recherche de techniques rapides, non destructives et les plus discriminantes possibles, afin d'analyser à l'échelle du micron ces grandes populations d'échantillons dans un laps de temps raisonnable.

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION

1.1 Les fibres textiles	3
1.1.1 Polymorphisme des fibres textiles.....	4
1.1.2 Production des fibres textiles.....	5
1.1.3 Expertise de fibres en criminalistique.....	7
1.2 Le coton	9
1.2.1 Origines.....	9
1.2.2 Propriétés.....	10
1.3 Couleur et colorants	10
1.3.1 Théorie de la couleur.....	11
1.3.2 Classification des colorants.....	12
1.3.3 Classes tinctoriales de colorants pour fibres cellulosiques.....	13
1.3.4 Production des colorants.....	15
1.3.5 Classes chimiques de colorants pour fibres cellulosiques.....	16
1.4 Les techniques d'analyse de fibres en criminalistique	22
1.4.1 La microscopie optique.....	22
1.4.2 La microspectrophotométrie.....	23
1.4.3 La chromatographie.....	25
1.4.4 La spectroscopie infrarouge.....	25
1.4.5 Stratégie analytique.....	26
Bibliographie.....	28

1.1 LES FIBRES TEXTILES

Les fibres textiles sont des substances naturelles ou fabriquées, de taille microscopique, généralement invisibles à l'œil nu, et qui constituent la structure de base d'une matière textile. Elles appartiennent à deux origines distinctes : les fibres naturelles et les fibres synthétiques. Les fibres naturelles regroupent les fibres animales (protéines), végétales (cellulose) et minérales. Par opposition, les fibres artificielles sont reconstituées à partir de cellulose (viscose, acétate), de protéines (soja) ou manufacturées (essentiellement à partir de polymères, mais aussi de carbone, de verre ou de métal). [1]

Les matières textiles sont des étoffes qui présentent, au niveau macroscopique, différentes structures selon leur mode de fabrication (tissage, tricotage, ...). Un tissu, par exemple, est généré par un entrecroisement de fils dans deux directions perpendiculaires tel qu'illustré à la figure 1-1. Ces fils présentent une structure élaborée par torsion de plusieurs brins. Enfin, ces brins sont à leur tour constitués d'une multitude de fibres textiles alignées et torsadées entre elles. En résumé, les matières textiles sont un assemblage de différentes sous-unités dont l'unité de base est la fibre textile. Un grossissement de 10× est nécessaire pour observer la structure d'un tissu et l'observation des fibres textiles nécessite un grossissement total de 400× (Figure 1-1).

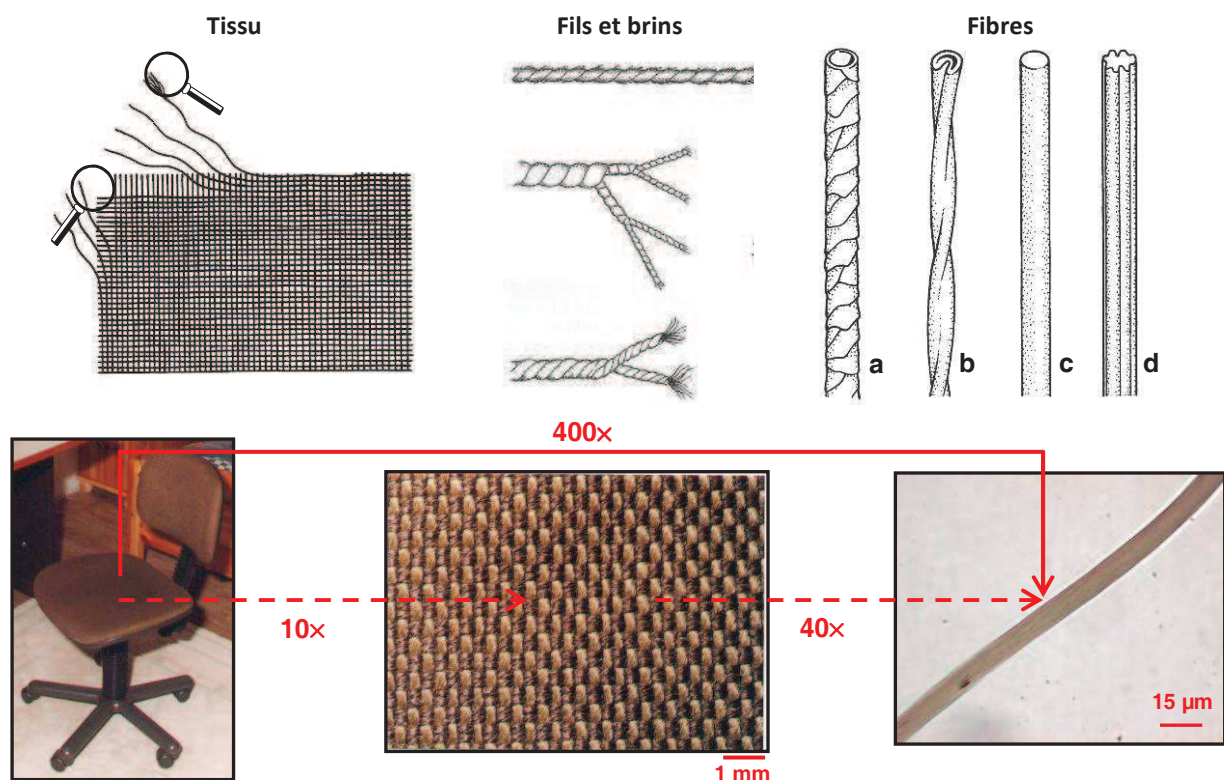


Figure 1-1 : du tissu macroscopique à la fibre microscopique [2]

Les fibres sont donc à l'origine des différentes matières textiles qui font notre quotidien : majoritairement les vêtements que nous portons, mais encore la literie, les tapis, les tentures, les couvertures, le linge de maison, les revêtements de sièges et d'habitacles de voitures, etc. Les fibres textiles sont par conséquent omniprésentes dans notre environnement. D'autant plus que l'on peut également les retrouver à l'état de traces dans l'air ambiant, sur tous les objets dans notre entourage mais aussi dans la poussière de nos habitations.

1.1.1 Polymorphisme des fibres textiles

Une caractéristique importante des fibres textiles est leur très grand polymorphisme, à savoir qu'elles peuvent présenter une très grande variabilité de couleur, de morphologie et de composition tel qu'illustré à la figure 1-2.



Figure 1-2 : le polymorphisme ou la très grande variabilité des fibres textiles [2]

a) Couleur

La notion de coloration d'une fibre textile est hautement tributaire de la perception des couleurs de son observateur. Dès lors, il est préférable lui attribuer une couleur intuitive, sans se préoccuper dans un premier temps des nuances que l'œil croit discerner.

En effet, une fibre définie comme rouge par notre œil peut revêtir un très grand nombre de nuances différentes soit par l'utilisation de colorants différents, soit par l'utilisation de différents mélanges de colorants. De plus, un même mélange de colorants peut également conduire à une teinte différente en fonction des proportions de chaque colorant.

Pour ces différentes raisons, l'étude rigoureuse de la coloration d'une fibre textile fera intervenir des techniques photométriques conduisant aux coordonnées colorimétriques de la teinte observée et des techniques spectroscopiques moléculaires en vue d'identifier le(s) colorant(s) responsable(s) de cette coloration.

b) Morphologie

La morphologie des fibres textiles peut aussi être qualifiée de variée. En effet, leur origine naturelle ou leur mode de fabrication vont largement influencer leur aspect visuel.

Les fibres d'origine naturelle présentent des morphologies spécifiques. Les fibres de laine (Figure 1-1a) sont couvertes d'écaillés de manière analogue aux cheveux et poils humains. Les fibres de coton (Figure 1-1b) ont quant à elle une structure vrillée et irrégulière.

Les fibres d'origine artificielle sont manufacturées et par conséquent, leur morphologie est tributaire du processus de fabrication mais également parfois des spécificités imposées dans leur utilisation. La structure type est tubulaire (Figure 1-1c), mais les fibres peuvent également présenter plusieurs lobes, (a)symétriques et/ou (ir)réguliers (Figure 1-1d). La présence d'agents de matage, sous forme de microparticules dispersées dans le polymère, est très commune dans les fibres synthétiques.

c) Composition

L'étude de la composition chimique d'une fibre textile vise principalement à identifier les substances synthétiques ou naturelles constituant la fibre. Dans le cas des fibres synthétiques, la chimie des polymères offre une grande variabilité de molécules pouvant être agencées en chaînes ou combinées entre elles au sein de mêmes chaînes. La sensibilité des techniques actuelle permet aisément d'identifier la classe, voire la sous-classe des polymères les plus couramment rencontrés pour les matières textiles : polyester (polyéthylène téréphtalate), nylon (polyamide 6.6), acrylique (polyacrylonitrile), ...

A l'opposé, les fibres naturelles (végétales) sont pour la plupart constituées de cellulose, à l'exception bien entendu, de la laine et de la soie qui sont des fibres animales protéiniques.

1.1.2 Production des fibres textiles

Les statistiques de la production mondiale de fibres textiles sont sans doute le meilleur indicateur des types de fibres qui pourront être rencontrées dans notre environnement. Le graphique de la figure 1-3 présente la production mondiale de fibres textiles en 2008. Force est de constater que le marché est dominé par les fibres synthétiques (62 %). Les fibres

naturelles sont majoritairement représentées par le coton (36 %), alors que la laine représente à peine 2 % de la production mondiale et que les autres types de fibres naturelles sont tellement insignifiants qu'ils n'entrent même pas dans les statistiques.

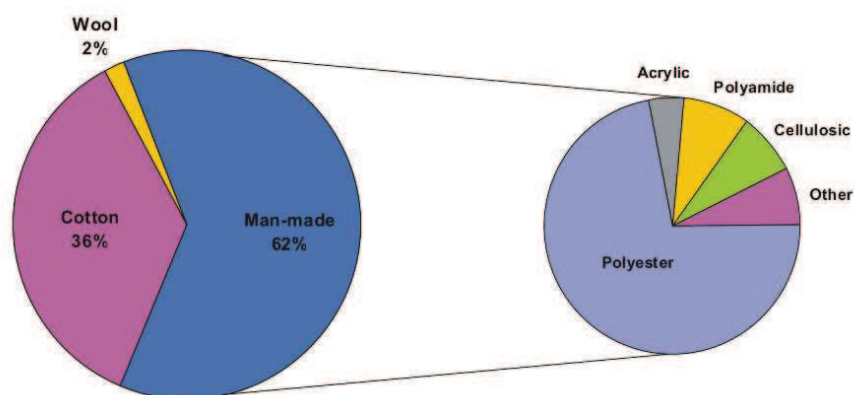


Figure 1-3 : production mondiale de fibres textiles (2008) et détail des fibres synthétiques [3]

Parmi les fibres synthétiques, il faut distinguer les fibres synthétisées à partir de polymères et les fibres cellulosiques produites à partir de cellulose naturelle régénérée, qui comptent pour à peine 8 % de la production de fibres manufacturées. Leur production est largement dominée par le polyester (72 %). Les autres classes de polymères sont nettement moins représentées : le polyamide (8,4 %), l'acrylique (4,5 %) et d'autres classes (7,2 %) comme le polyéthylène, le polypropylène...

L'évolution de la production mondiale (Table I-1) depuis les années 1970 à nos jours montre un essor important de la production de polyester et de coton, alors que la production des autres types de fibres textiles est quasiment constante sur la même période.

Table I-1 : évolution de la production mondiale de fibres textiles ($\times 10^3$ tonnes) [3]

	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005
Polyester	3.370	5.130	6.500	8.670	11.950	18.900	24.700
Polyamide	2.490	3.150	3.450	3.740	3.740	4.120	3.800
Acrylic	1.390	2.060	2.380	2.320	2.440	2.530	2.500
Other	190	290	790	640	1.060	2.850	3.800
Cellulosic	3.200	3.560	3.220	3.150	3.010	2.640	3.300
Wool	1.580	1.600	1.740	1.930	1.490	1.400	1.100
Cotton	11.720	13.840	17.380	19.000	19.960	19.000	24.440

1.1.3 Expertise de fibres en criminalistique

a) Principe d'échange de Locard

Edmond Locard (1877 – 1966) est un médecin légiste français, il fonde en 1910 le premier laboratoire de Police Technique à Lyon. Son traité de criminalistique en 7 volumes jette les bases de la recherche scientifique d'empreintes et de traces au service de la justice.

Il est l'auteur d'un principe d'échange universel, non remis en cause à ce jour :

« Nul ne peut agir avec l'intensité que suppose l'action criminelle sans laisser de marques multiples de son passage. Tantôt le malfaiteur a laissé sur les lieux les marques de son activité ; tantôt par une action inverse, il a emporté sur son corps ou sur ses vêtements les indices de son séjour ou de son geste. »

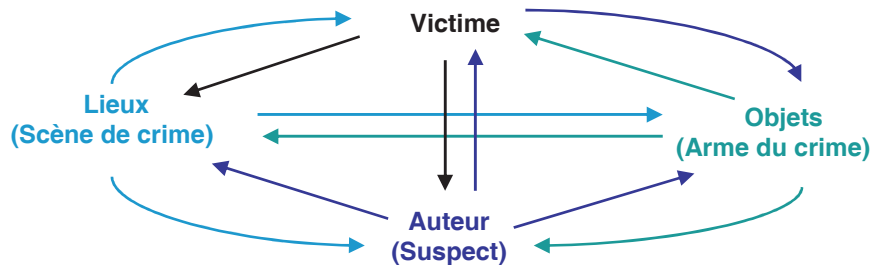


Figure 1-4 : illustration schématique du principe d'échange de Locard [2]

Ce principe est schématisé à la figure 1-4 et s'applique à toutes sortes de traces telles que les empreintes digitales, les traces biologiques, les particules de résidus de tirs, ainsi qu'aux fibres textiles. Cet échange est d'autant plus important que les contacts entre l'auteur et la victime sont violents. [4]

b) Indice matériel

Sur base du principe d'échange de Locard et vu l'omniprésence des matières textiles dans notre environnement quotidien, les fibres textiles constituent un indice matériel important pour attester de contacts – donc d'échanges de fibres textiles – entre des personnes et/ou des objets.

Avant de constituer des indices ou mêmes des preuves, les fibres textiles sont avant tout des traces invisibles à l'œil nu qu'il faut collecter et expertiser. D'un point de vue analytique, une expertise de fibres textiles repose sur l'indiscernabilité entre deux fibres : l'une constituant la référence, l'autre constituant la trace. Le rôle de l'outil analytique est donc de tenter de mettre en évidence des différences entre ces deux entités. Etape par étape, si aucune technique ne permet de discriminer les deux fibres, elles seront considérées comme provenant d'une même source.

Sans entrer dans les détails de l'expertise de fibres, il apparaît déjà sur base du polymorphisme que les fibres synthétiques sont nettement avantagées dans le processus analytique. A contrario, les fibres naturelles telles que le coton ont une morphologie et une composition chimique invariante. Dès lors, l'essentiel de la discrimination sera basée sur la caractérisation du ou des colorant(s) utilisé(s) pour la teinture du coton.

c) Statistiques des fibres expertisées

Les statistiques des fibres textiles rencontrées dans les dossiers d'expertise à l'INCC (1999 – 2010) permettent une approche alternative aux statistiques de production mondiale dans l'évaluation de la fréquence d'apparition des différents types de fibres dans notre environnement.

La figure 1-5 confirme la prédominance des fibres de coton (60,8 %). Les autres types de fibres fréquemment rencontrés dans les dossiers sont l'acrylique (14,6 %), la laine (11,1 %) et le polyester (7 %). Le pourcentage de fibres de polyester est étonnamment faible par rapport à sa production mondiale. En effet, une grande partie de ce polyester est dédiée aux textiles domestiques (fabrication ou rembourrage) ou à la doublure de vêtements par rapport à la confection d'étoffe pour vêtements.

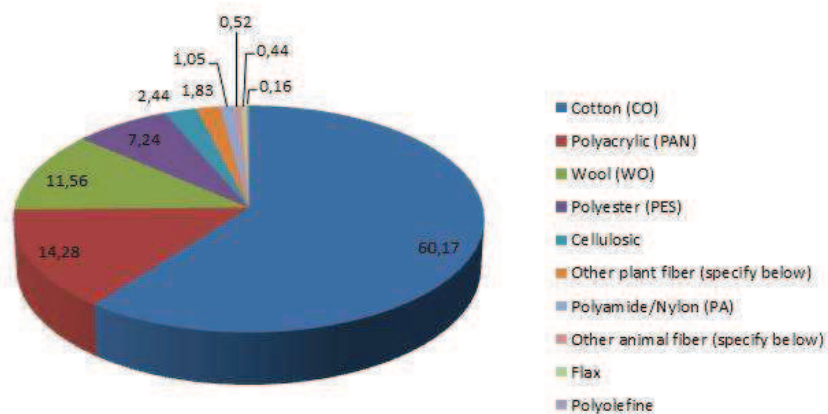


Figure 1-5 : statistiques des types de fibres rencontrés dans les dossiers d'expertises entre 1999 et 2010 [2]

La littérature criminalistique fournit également des études de populations textiles. Elles nous informent sur les types de fibres, mais aussi les couleurs les plus fréquemment rencontrés dans notre environnement. En ce sens, une étude de référence de Webb-Salter & Wiggins en 1999 [1] pointe l'acrylique, le coton et la laine associés aux couleurs bleue, noire et rouge.

d) Cas des fibres de coton

D'après les données de production mondiale de fibres textiles présentées ci-dessus, le coton est, à côté du polyester, l'un des types de fibres les plus couramment rencontrés. De plus, l'évolution de sa production au cours des dernières décennies démontre que son importance est sans cesse croissante.

Du point de vue criminalistique, les fibres de coton constituent une part importante des fibres expertisées à l'INCC et leur prépondérance dans les textiles est soulignée par des études de populations reconnues. Une autre étude des fibres textiles présentes en traces sur diverses surfaces extérieures [5] désigne le coton (bleu, gris, noir) comme la fibre la plus souvent présente fortuitement sur ces surfaces.

D'un point de vue analytique, les fibres de coton sont toutes de morphologie vrillée et irrégulière, et sont uniquement constituées de cellulose. Le seul moyen de les discriminer est donc de caractériser au mieux le ou les colorants utilisés pour leur teinture.

1.2 LE COTON

1.2.1 Origines

Le coton est une fibre entourant les graines à maturité du fruit du cotonnier (genre *Gossypium*), un arbuste (Figure 1-6) originaire de l'Inde, cultivé dans de nombreux pays aux climats chauds et humides. Avant l'ouverture de la capsule du fruit, la fibre de coton est une cellule fortement allongée en forme de tube de 15 à 40 mm. La coupe transversale d'une fibre (Figure 1-6) montre une structure en couches : le canal central (lumen), contenant les constituants cellulaires, est entouré d'une paroi primaire mince (0,1 μm d'épaisseur) composée de cellulose, de cires, de lipides et de pectine. De plus, cette gaine primaire est entourée d'une enveloppe externe rigide, la cuticule. Tant que la capsule demeure fermée, la période de maturation se poursuit et la fibre s'épaissit par formation d'une paroi secondaire interne, de couches cellulosiques successives, donc plus épaisse (0,4 μm d'épaisseur).

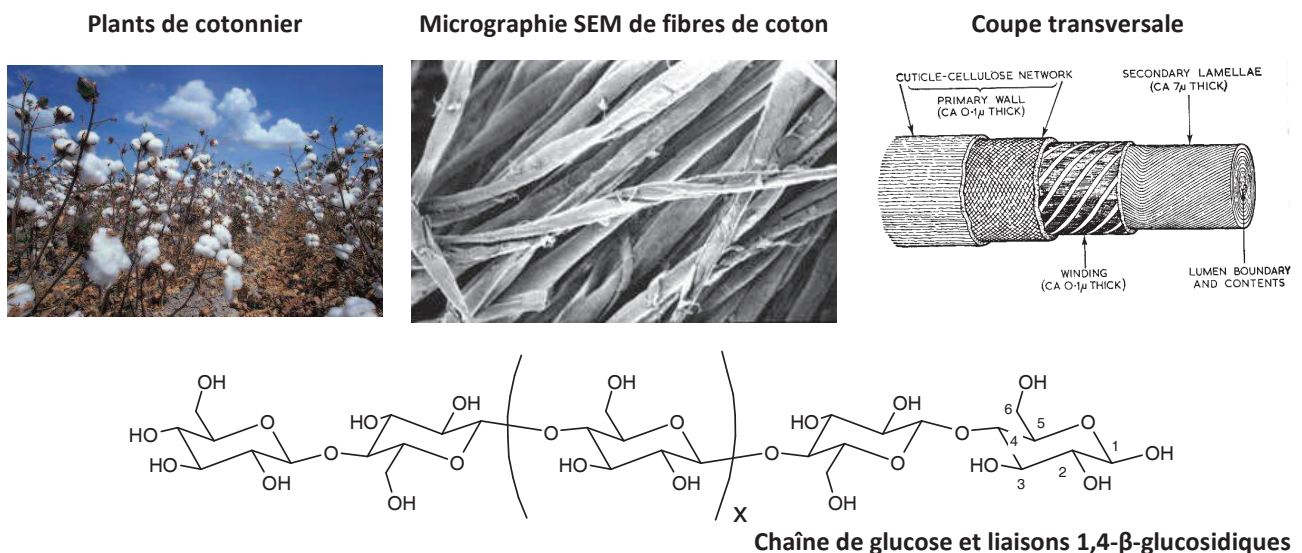


Figure 1-6 : origine, morphologie, structure et composition de la fibre de coton [6-7]

Lorsque les capsules s'ouvrent et que l'humidité interne s'évapore, les fibres perdent leur aspect tubulaire. Elles développent des convolutions par fissuration et effondrement des parois, ainsi que par rétrécissement du lumen suite à la disparition du cytoplasme. Cette configuration de la fibre augmente nettement sa flexibilité et facilite grandement le filage. Enfin, ces vrilles, illustrées à la figure 1-6 sont un important facteur morphologique dans l'identification microscopique du coton. Toutefois, des fibres de coton immatures peuvent être rencontrées. Elles ne possèdent pas de paroi secondaire et adoptent dès lors une apparence de ruban. Ces fibres « mortes » sont difficiles à éliminer et causent des pertes de rigidité, de même que des problèmes de teinture. [1,6-7]

1.2.2 Propriétés

Parmi les fibres textiles naturelles végétales, le coton est sans nul doute l'espèce la plus répandue, il s'agit d'un polymère naturel de cellulose. La cellulose consiste en macromolécules allant de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'unités anhydroglucose. Elle est la partie carbohydre de la paroi cellulaire des végétaux et elle est seulement composée de molécules de glucose condensées et attachées entre elles par des liaisons 1,4- β -glucosidiques (Figure 1-6). [1]

Le coton brut contient environ 87 % de cellulose, mais après traitements, ce nombre passe à 98-99 %. Il s'agit d'un matériau très absorbant qui, après trempage et centrifugation, peut encore contenir de 35 à 75 % d'eau. La fibre de coton peut être utilisée telle quelle, pour ses qualités hydrophiles, mais ses principales utilisations découlent de la filature et du tissage. En effet, le coton est une fibre textile pratique et peu coûteuse, douce et confortable, son lavage est aisé. Divers traitements lui assurent une valeur ajoutée : lavage des cires, blanchissement, mercerisage (un bain de soude caustique gonfle les fibres pour augmenter leur brillance et diminuer la quantité de colorant à utiliser), teinture ou impression. [7]

Actuellement, les mélanges de fibres – coton et fibres synthétiques de polyester par exemple – sont monnaie courante et les conditions d'utilisation du textile impliquent la finesse ou la solidité du tissu, ainsi que d'autres qualités spécifiques éventuelles. Pour terminer, les fibres de coton très courtes, impropres à la filature, sont employées pour la fabrication de papier ou de textiles artificiels, sous forme de cellulose régénérée. La viscose est la fibre cellulosique manufacturée la plus répandue, sa pureté en cellulose est moindre que celle du coton et ses propriétés sont revues à la baisse. La gamme de colorants pour viscose est semblable à celle du coton, les fibres régénérées teintées démontrent cependant une brillance plus élevée. [1,7]

1.3 COULEUR ET COLORANTS

Lorsque l'on introduit le concept de teinture d'un matériau, il ne faut pas amalgamer les notions de colorant et de pigment. Même si tous deux se présentent sous forme de poudres, avec des structures chimiques parfois similaires, ils se distinguent pourtant dans leurs

propriétés et leur utilisation. Le critère de nuance est leur solubilité en milieu aqueux : pratiquement, les colorants sont solubles dans l'eau, les pigments ne le sont pas. L'utilisation de pigments implique une incorporation de ces particules dans le matériau à colorer et leur emploi dans le domaine textile s'oriente logiquement vers les fibres synthétiques. Les pigments trouvent une application particulière en impression sur tous types de textiles. Les colorants, solubles ou solubilisés, s'adaptent à la teinture de multiples fibres textiles naturelles ou synthétiques. Pour le coton, les possibilités de teinture sont très variées puisqu'il compte :

- le plus de classes tinctoriales et chimiques,
- la plus grande gamme de coloris, aussi bien des couleurs ternes que brillantes. [8]

1.3.1 Théorie de la couleur

La première théorie générale qui relie la couleur à la structure moléculaire émane de Witt (1876). Ce dernier a mis en évidence que tous les colorants connus à son époque contenaient des cycles aryles substitués par des groupes insaturés, tels que $-C=O$, $-N=O$ ou $-N=N-$, qu'il a nommé « chromophores ». L'intensité de la couleur d'un groupe chromophore, ou chromogène, peut être développée en attachant au cycle aryle des substituants tels que les groupes $-OH$ et $-NH_2$, appelés « auxochromes ». Ces groupes servent également de points d'interaction avec la fibre par ponts hydrogène.

Ensuite, la théorie quinoïde d'Armstrong (1888) constitue une avancée supplémentaire dans la compréhension chimique de la couleur. Bien qu'obsolète, elle a permis d'expliquer la coloration intense des colorants triarylméthane, prévalents à cette époque. Une meilleure compréhension des interactions entre les radiations UV-Visible et les structures organiques a éveillé l'intérêt pour les capacités tautomériques des molécules de colorants. La figure 1-7 illustre les tautoméries benzénoïde/quinoïde des systèmes azo (a), anthraquinone (b) et triarylméthane (c). Watson et Meek (1915) ont suggéré que l'oscillation entre ces différents arrangements correspondait à des inversions de liaisons simples et doubles le long de la chaîne conjuguée de la molécule : plus longue est la chaîne, plus lente est sa période de vibration. Ces observations concordent qualitativement avec la relation entre conjugaison et absorption.

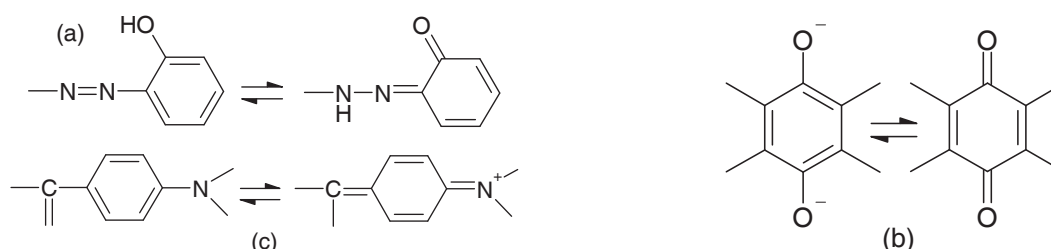


Figure 1-7 : tautomérie des systèmes (a) azo, (b) anthraquinone et (c) triarylméthane [9]

Dans les années 1920, les progrès dans la compréhension de la nature de la liaison chimique ont permis aux chimistes de développer des méthodes qualitatives de prédiction de la couleur en relation avec la constitution chimique. Toutefois, les équations étaient si complexes que des approximations ont dû être employées particulièrement dans le calcul des énergies de transition des molécules organiques. Trois approches théoriques distinctes ont été envisagées : la théorie des liaisons de valence, celle des orbitales moléculaires et celle de l'électron libre.

La théorie des liaisons de valence ou théorie de la résonance a d'abord été l'approche la plus unanimement acceptée, car faisant intervenir des concepts familiers d'effets mésomères dans les systèmes conjugués. Le chromophore de la molécule est considéré comme un hybride de résonance et l'effet bathochromique augmente avec le nombre de formes de résonance. Cependant, même si cette technique donnait accès aux maxima d'absorption du chromophore, elle s'est révélée infructueuse pour la prévision quantitative des spectres d'absorption des colorants. Par contre, l'approche ultérieure basée sur la combinaison des orbitales atomiques en orbitales moléculaires (LCAO) a connu plus de succès. Par exemple, Dewar (1950) était capable de prédire les maxima d'absorption de nombreux types de colorants cyanines, en excellente concordance avec l'expérimentation. Sur cette voie, la méthode Pariser-Parr-Pople (PPP) s'est révélée la technique la plus utile et la plus versatile pour prédire la couleur. La molécule de colorant est imaginée et ses propriétés colorimétriques sont calculées, sans même passer par une synthèse. La théorie de l'électron libre (FEMO) trouve son origine dans des travaux sur les électrons de conduction des métaux dans les années 1940. Plusieurs chercheurs indépendants ont remarqué l'analogie entre ces électrons et les électrons π délocalisés des colorants polyènes. Depuis, la méthode a été étendue à beaucoup d'autres classes de colorants, notamment par Kuhn (1950), mais sa forme actuelle manque d'adaptabilité pour les calculs spectroscopiques. [8-9]

1.3.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales). L'ouvrage de référence en termes de colorants et pigments est le Colour Index [10], publié par la Society of Dyers and Colourists. Il se décline en différents volumes et fait l'objet d'une mise à jour régulière. Un nom générique (C.I. Generic Name) y est attribué à chaque colorant, incorporant sa classe d'application ainsi qu'un nombre relatif à sa structure chimique (C.I. Number). Ce système de nomenclature est relativement universel et permet une compréhension simplifiée au sein d'un milieu complexe de noms commerciaux historiques et modernes (Table I-2). Chaque colorant fait également référence à des propriétés tinctoriales et à divers fabricants. [8]

Table I-2 : exemples de colorants historiques présents au Colour Index [6]

Historic name	Commercial name	C.I. Generic name	C.I. Number	Chemical class
Indigo	Pure Indigo BASF	Vat Blue 1	73000	Indigo
Alizarine	Mitsui Alizarine B	Mordant Red 11	58000	Anthraquinone
Congo Red	Congo Red	Direct Red 28	22120	Diazo

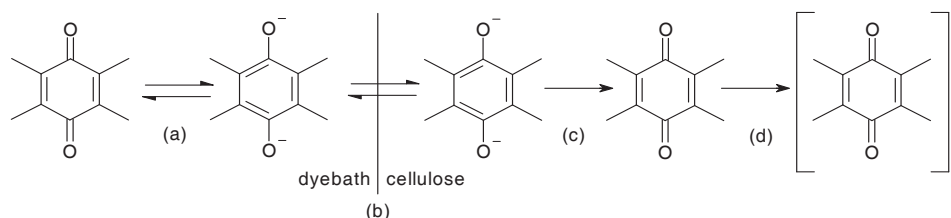
1.3.3 Classes tinctoriales de colorants pour fibres cellulosiques

Cette classification se révèle fort utile pour les coloristes dont le rôle est de teindre un textile particulier avec la plus grande efficacité. Au sein de chaque classe, les molécules de colorants démontrent une affinité accrue pour un type de fibres et des propriétés tinctoriales définies. Les fibres de coton peuvent être teintées avec une grande variété de colorants parmi les classes tinctoriales suivantes : colorants directs (Direct dyes), azoïques (Azoic), de cuve (Vat), au soufre (Sulphur), réactifs (Reactive) et complexes métalliques (Metal complex). [8]

Ce mode de classement n'est pas au centre de l'étude chimique qui va suivre, mais il permet de se rendre compte des mécanismes de fixation du colorant dans la fibre. Seules les classes tinctoriales non tombées en désuétude seront ici évoquées.

a) Les colorants de cuve

Ces colorants sont insolubles dans l'eau et contiennent au moins deux fonctions cétone. Cependant, un processus de réduction permet de les solubiliser via une forme énolique alcaline, dite leuco-soluble. Substitué de groupes énolates, le colorant solubilisé montre une affinité pour la cellulose. L'application des colorants de cuve s'opère en quatre étapes : (a) réduction et dissolution, (b) absorption par la cellulose, (c) oxydation et (d) association des molécules de colorant dans la fibre (Figure 1-8). La classe chimique anthraquinone représente approximativement 80 % des colorants de cuve et correspond aux produits les plus utilisés dans chaque gamme de couleur. [9]

**Figure 1-8** : processus d'application d'un colorant de cuve [9]

b) Les colorants au soufre

Ces colorants ont une structure indéterminée et sont constitués d'un mélange d'espèces chimiques différentes. Leur forme insoluble contient le groupe caractéristique disulfure S-S, elle peut être réduite sous la forme soluble alcaline (leuco). Cette forme montre une affinité pour la cellulose et l'application des colorants au soufre est un processus en trois étapes (Figure 1-9). [9]

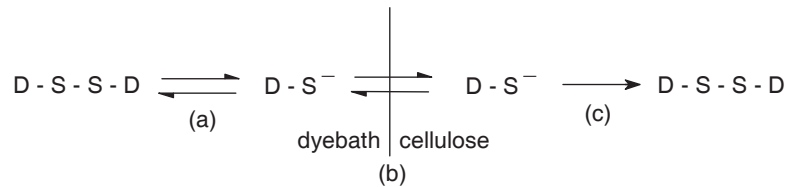


Figure 1-9 : processus d'application d'un colorant au soufre [9]

c) Les colorants réactifs

Ces colorants possèdent un ou plusieurs groupes réactifs capables de former une liaison covalente entre le colorant et la cellulose. Les systèmes réactifs les plus importants sont les vinyles sulfones, les halotriazines et les halopyrimidines. Les groupes insaturés, vinyles sulfones par exemple, réagissent avec la cellulose par addition à la liaison double (Figure 1-10a), tandis que les colorants possédant un substituant halogéné activé (Figure 1-10b) impliquent une substitution nucléophile.

La formation du lien covalent avec la cellulose est le facteur crucial à contrôler, via des conditions de bain de teinture, pour éviter la formation de liens avec les groupements hydroxyles de l'eau et la perte de colorant.

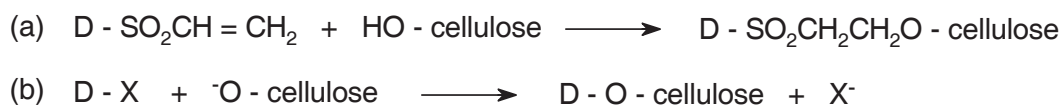


Figure 1-10 : processus d'application d'un colorant réactif [9]

Ce procédé de teinture a délivré les coloristes des limitations structurales implicites à la conception des colorants. Toute classe chimique pourrait théoriquement être utilisée pour fabriquer un colorant réactif, mais pratiquement, la classe azo représente environ 80 % des colorants réactifs, parfois même sous forme de complexe métallique. Les colorants réactifs sont particulièrement bien adaptés à la teinture de fibres cellulosiques et bien que plus coûteux, leur utilisation se justifie par une meilleure solidité au lavage et au séchage. [9]

d) Les colorants directs

Ces colorants peuvent se définir comme des colorants anioniques avec une affinité pour les fibres cellulosiques, appliqués dans un bain aqueux contenant un électrolyte. Les forces qui s'opèrent entre le colorant direct et la cellulose sont des ponts hydrogènes, des forces

dipolaires et des interactions hydrophobiques, dépendant de la structure et de la polarité du colorant. L'ajout d'électrolyte permet de surpasser les répulsions à longue distance entre le colorant de type anionique et la surface négative de la cellulose pour assurer la formation de ponts hydrogènes à courte distance. Ces ponts assurent l'adsorption via les groupes hydroxyles de la cellulose et favorisent la rétention lorsque les centres électronégatifs de la molécule de colorant sont substitués d'atomes d'hydrogène (comme =N-NH-, -NH₂, -CONH-, -OH et -SH). Plusieurs points d'accroche sont importants, la linéarité et la planarité de la structure moléculaire sont donc des aspects recherchés. Des traitements ultérieurs permettent d'éviter la désorption du colorant, dont le processus de fixation est réversible.

La grande majorité de ces colorants sont de type azo (di- ou polyazo), sous forme de complexes de cuivre pour obtenir des couleurs mates. [9]

e) Les colorants métallifères

Cette classe revêt un aspect plutôt historique. En effet, la rétention d'un colorant sur un substrat peut être accrue par la formation d'un complexe avec une substance métallique, appelée mordant. Les chélates qui subissent un traitement ultérieur au cuivre ou les colorants prémétallisés sont répertoriés dans d'autres classes tinctoriales. [9]

f) Les colorants azoïques

Ces colorants sont en relation avec les colorants azo et leur structure chimique est parfois identique, bien qu'ils soient appliqués de manière radicalement différente. Le colorant azoïque insoluble, présent dans la fibre, naît d'un couplage entre une arylamine diazotée (azoic diazo component) et un naphthol (azoic coupling component). Ces colorants sont solides et économiques dans la gamme de couleur orange à rouge. Toutefois, l'avènement des colorants réactifs a supplanté cette classe de colorants plus coûteux. [9]

1.3.4 Production des colorants

La table I-3 présente la production mondiale de colorants en fonction de leur classe tinctoriale. Comparativement à la production mondiale de fibres textiles (cf. Chapitre 1.1.2), cette production est assez logiquement dominée par les colorants dispersés, spécifiques à la teinture du polyester.

Concernant la teinture du coton, les colorants réactifs et au soufre dominent la production. Les colorants directs occupent une position médiane, alors que les colorants de cuve (dont l'indigo) et au soufre ne représentent qu'une faible part de la production. Les colorants azoïques (de couplage) conservent une production non négligeable, malgré l'avènement des colorants réactifs. La production mondiale de colorants pour la teinture du coton est donc principalement dominée par des molécules de type azo via les colorants réactifs, directs et azoïques. [9,11]

Table I-3 : production mondiale de colorants par classes tinctoriales ($\times 10^3$ tonnes) [11]

Class	Application	World production
Disperse	Polyester	157
Reactive	Cotton	114
Sulphur	Cotton	101
Acid	Wool, polyamide	100
Direct	Cotton	64
Azoic	Cotton	48
Basic	Acrylic	44
Vat	Cotton	27
Indigo	Cotton	13

1.3.5 Classes chimiques de colorants pour fibres cellulosiques

Les colorants sont répartis en 25 grandes classes structurales selon les groupes chimiques présents dans leur molécule, même si cette dernière n'est pas entièrement connue. Les colorants azo représentent la classe la plus importante, dont les sous-classes correspondent au nombre de groupes N=N dans la molécule. En excluant les colorants précurseurs et les colorants au soufre de constitution indéterminée, deux tiers des colorants listés dans le Colour Index appartiennent à cette classe, dont un sixième sous forme de complexes métalliques. La deuxième classe en ordre d'importance est celle des anthraquinones (15 %), suivie des triarylméthanés (3 %) et des phtalocyanines (2 %). Toutes les autres classes chimiques ne dépassent pas le pourcent.

Table I-4 : répartition de chaque classe chimique à travers les classes tinctoriales (%) [9]

Chemical class	Acid	Basic	Direct	Disperse	Mordant	Pigment	Reactive	Solvent	Vat
Unmetallised azo	20	5	30	12	12	6	10	5	
Metal-complex azo	65		10				12	13	
Thiazole		5	95						
Stilbene			98					2	
Anthraquinone	15	2		25	3	4	6	9	36
Indigoid	2					17			81
Quinophthalone	30	20		40				10	
Aminoketone	11			40	8		3	8	30
Phthalocyanine	14	4	8		4	9	43	15	3
Formazan	70						30		
Methine		71		23		1		5	
Nitro, nitroso	31	2		48	2	5		12	
Triarylmethane	35	22	1	1	24	5		12	
Xanthene	33	16			9	2	2	38	
Acridine		92		4				4	
Azine	39	39				3		19	
Oxazine		22	17	2	40	9	10		
Thiazine		55			10			10	25

La répartition de chaque classe chimique dans les différentes classes tinctoriales est présentée à la table I-4. Les colorants stilbènes et thiazoles sont invariablement des colorants directs. Les acridines et les méthines sont habituellement des colorants basiques (pour l'acrylique), alors que les dérivés nitro, aminocétone et quinophtalone servent souvent de colorants dispersés (pour le polyester). Les complexes métalliques azo et les formazans sont principalement des colorants acides (pour la laine), de même que parfois les phtalocyanines, plus souvent employées en tant que colorants réactifs. Les indigoïdes, de par l'aspect historique de la teinture sur toile jeans, sont clairement des colorants de cuve, au même titre que les anthraquinones, pourtant également présentes dans les classes acides, dispersés ou réactifs. [9]

a) Les colorants azo

La présence d'un ou plusieurs groupes azo (-N=N-) associés à des groupements auxochromes (-OH ou -NH-) est caractéristique de cette classe de colorants. La moitié au moins des colorants azo appartient à la sous-classe monoazo. Cette dernière est peu importante dans les colorants directs, où les formes di- et triazo lui sont préférées pour une plus haute affinité envers la cellulose. Les chromophores azo de couleur jaune sont parfois associés à des anthraquinones ou des phtalocyanines de couleur bleue afin d'obtenir des nuances vertes brillantes. [9]

b) Les colorants thiazoles

La caractéristique de ces colorants est le noyau thiazole en lui-même, normalement inclus dans un groupe de type 2-phenylbenzothiazole. Ce sont pour la plupart des colorants directs jaunes de type azophénylthiazole (Figure 1-11a), mais une minorité d'entre eux sont de simples colorants basiques avec un groupe thiazolinium alkylé (Figure 1-11b). Le cycle thiazole augmente l'affinité pour la cellulose et a donc été incorporé dans certains colorants de cuve anthraquinones et au soufre. [9]



Figure 1-11 : structures générales des colorants thiazoles [9]

c) Les colorants stilbènes

Ces colorants sont généralement des mélanges de constitution indéterminée semblables aux colorants directs polyazo dans leurs propriétés d'application. Ils résultent d'une auto-condensation alcaline de l'acide 4-nitrotoluène-2-sulfonique (Figure 1-12a), ou son produit de condensation initial l'acide 4,4'-dinitrostilbène-2,2'-disulfonique (Figure 1-12b, X=NO₂), soit seuls ou avec diverses arylamines. Leurs chromophores caractéristiques sont les groupes azo- ou azoxystilbènes (Figure 1-13a). La plupart des colorants stilbènes servent de colorants directs jaune à brun pour les fibres cellulosiques et le cuir.



Figure 1-12 : acide 4-nitrotoluène-2-sulfonique (a) et son produit de condensation (b) [9]

Approximativement 75 % des azurants optiques (Whitening & Fluorescent Brightening agents) appartiennent à la classe des stilbènes. Principalement dérivés de l'acide 4,4'-diaminostilbène-2,2'-disulfonique (Figure 1-12b, X=NH₂), ils sont souvent condensés à des chlorures cyanuriques (Figure 1-13b) pour tirer avantage de l'affinité pour la cellulose des cycles s-triazine. [9]

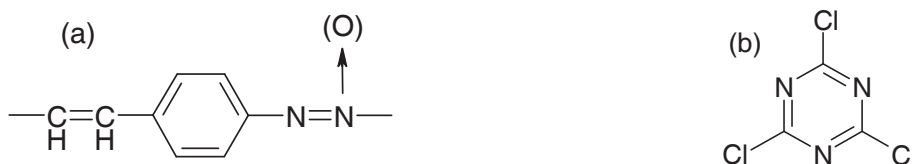


Figure 1-13 : groupe azo(xy)-stilbène (a) et chlorure cyanurique (b) [9]

d) Les colorants anthraquinones

Le groupe caractéristique de ces colorants est le noyau anthraquinone (Figure 1-14a), mais il est généralement étendu au terme anthraquinone pour englober les autres structures quinones polycycliques. Ces dernières sont synthétisées sur base de dérivés anthraquinones et la plupart d'entre elles – dibenzopyrènequinone, pyranthrone, isoviolanthrone et violanthrone – démontrent une coloration intense même en absence d'auxochromes. L'indanthrone (Figure 1-14b), le premier colorant de cuve polycyclique à être découvert, résulte d'une tentative infructueuse de lier deux noyaux anthraquinone via un chromophore indigoïde. Ces colorants de cuve polycycliques et les nombreux dérivés d'anthraquinone sont applicables comme colorants acides, basiques, dispersés, mordants, réactifs ou de cuve. [9]

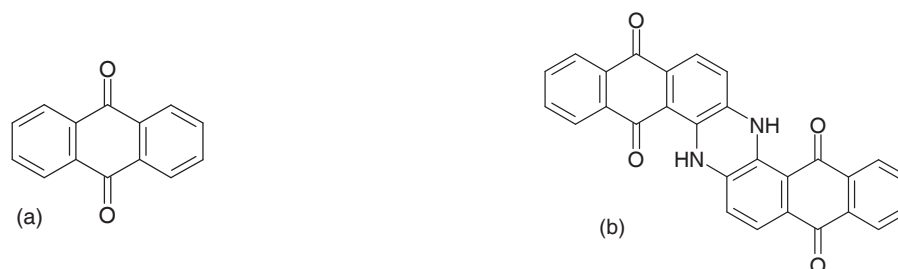


Figure 1-14 : anthraquinone (a) et indanthrone (b) [9]

e) Les colorants indigoïdes

Cette classe de colorants de cuve a subi un déclin progressif par rapport aux dérivés anthraquinones. Le dernier digne représentant de cette classe mais également le plus convoité à travers les siècles est l'indigo (Figure 1-15a). Jadis obtenu de manière naturelle, il fut à l'origine des premiers développements industriels de colorants synthétiques. L'indigo et le thioindigo (Figure 1-15b) possèdent un chromophore symétrique et peuvent exister sous deux formes cis et trans. Cette dernière est la plus stable et domine à l'état solide. Les colorants indigoïdes asymétriques (Figure 1-15c) diffèrent, de part et d'autre de la liaison C=C centrale, par leur substitution, la nature de l'hétéroatome et l'orientation de l'hétérocycle. [9]

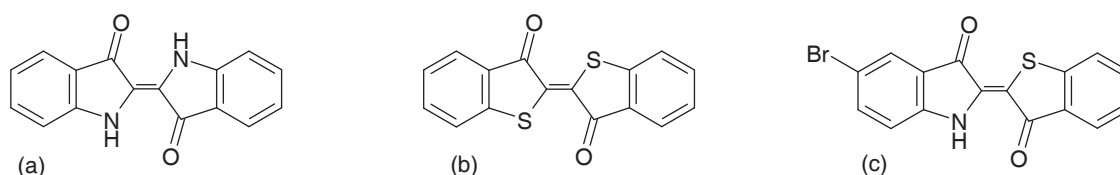


Figure 1-15 : indigo (a), thioindigo (b) et indigoïde asymétrique (c) [9]

f) Les colorants aminocétones

Cette petite classe de dérivés hydroxyquinone (Figure 1-16a), arylaminoquinone (Figure 1-16b) et aminonaphtalimide (Figure 1-16c) est utilisée principalement pour les colorants dispersés jaunes et les colorants de cuve rouge-brun, mais ils ont été supplantés par d'autres grandes classes. [9]

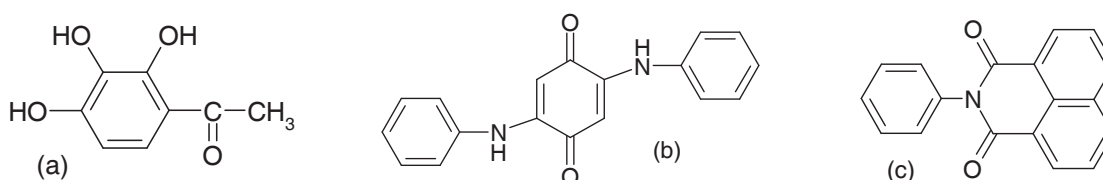


Figure 1-16 : hydroxyquinone (a), arylaminoquinone (b) et aminonaphtalimide (c) [9]

g) Les colorants phtalocyanines

Les couleurs bleues et vertes brillantes sont obtenues à partir des dérivés phtalocyanines (Figure 1-17), sous forme de complexes de cuivre ou non. Ces colorants sont surtout employés comme colorants réactifs ou pigments. [9]

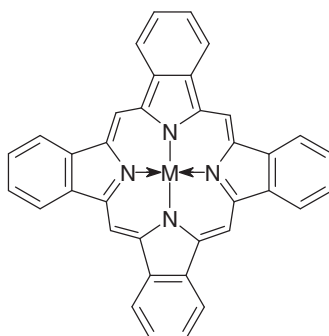


Figure 1-17 : structure générale d'un colorant phtalocyanine [9]

h) Les colorants formazans

Cette petite famille de colorants bleus à base de complexes de cuivre a récemment contribué aux classes de colorants acides et réactifs. Le chromophore formazan est un groupe chélate tricyclique illustré à la figure 1-18. L'atome métallique se coordonne en position centrale comme pour les colorants phtalocyanines métalliques et les azo complexes métalliques 1:2. [9]

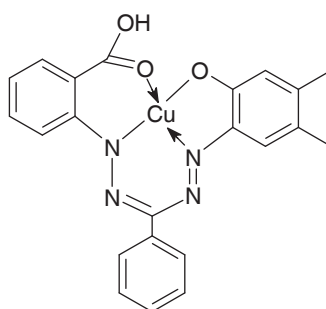


Figure 1-18 : structure générale du chromophore formazan [9]

i) Les colorants di- et triarylméthanés

Les quelques colorants diarylméthanés (Figure 1-19a) ont peu d'intérêt pratique et il en va de même pour les colorants triarylméthanés (Figure 1-19b), au profit des autres grandes classes. Ces colorants ont connu une certaine importance comme colorants acides, basiques, mordants, dans les gammes de couleurs violet, bleu et vert. Leur noyau aryle n'est pas toujours un benzénoïde et les groupes terminaux peuvent être amine/quinonimine, hydroxy/quinone ou les deux. [9]

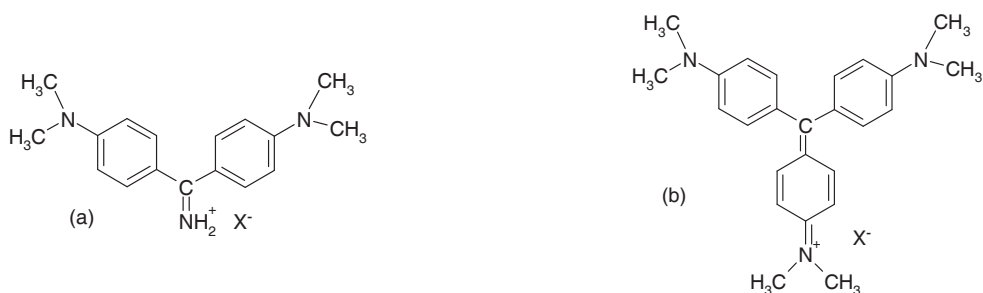


Figure 1-19 : structure générale d'un diarylméthane (a) et d'une triarylméthane (b) [9]

j) Les colorants xanthènes

Le chromophore xanthène (Figure 1-20) est un cycle pyrone formé de deux noyaux aryles liés par un atome d'oxygène. Les groupes terminaux sont semblables à ceux présents sur les colorants triarylméthanés : amino, hydroxy ou les deux. Ils ont également contribué aux mêmes classes tinctoriales, notamment dans la gamme de couleur rouge, et sont de nos jours en déclin commercial. [9]

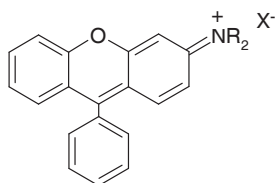


Figure 1-20 : structure générale du chromophore xanthène [9]

k) Les colorants azines, oxazines et thiazines

Les groupes chromophores de ces colorants diffèrent seulement par le pont central du cycle pyrazine (Figure 1-21a), oxazine (Figure 1-21b) ou thiazine (Figure 1-21c). Ces colorants ont perdu de leur importance commerciale, si ce n'est la classe oxazine. Cette dernière s'illustre toujours dans la gamme de colorants bleus brillants contenant le chromophore dioxazine (Figure 1-21d). [9]

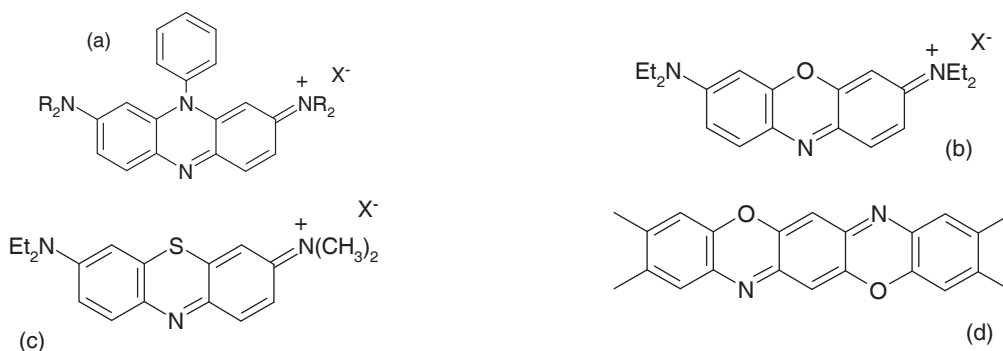


Figure 1-21 : pyrazine (a), oxazine (b), thiazine (c) et dioxazine (d) [9]

1.4 LES TECHNIQUES D'ANALYSE DE FIBRES EN CRIMINALISTIQUE

Diverses techniques sont habituellement employées pour discriminer les fibres textiles : la microscopie optique (OLM), la microspectrophotométrie (MSP) UV-Visible, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la chromatographie sur couche mince (TLC). En effet, une expertise de fibres textiles requiert souvent d'analyser plusieurs dizaines à plusieurs centaines de fibres, le plus rapidement possible. Il convient donc d'utiliser des techniques d'analyse simples et rapides, mais surtout spécifiques et discriminantes. Pour ces raisons, les techniques plus lourdes nécessitant plus de préparation ou la destruction des échantillons ne sont pas envisagées. Sur base de ces analyses, il appartient à l'expert d'affirmer si les fibres peuvent avoir une origine commune ou non. Toute nouvelle technique non-destructive, rapide et apte à augmenter le pouvoir discriminant peut aider à conforter les conclusions rendues par l'expert. [1]

1.4.1 La microscopie optique

Les fibres sont tout d'abord observées par microscopie en champ clair, à travers un montage en résine transparente entre deux lames de verre. La variabilité de la morphologie des fibres naturelles est généralement très grande, alors que les fibres synthétiques manufacturées sont nettement plus uniformes. L'histoire de la fibre peut affecter son état physique et un transfert entre victime et auteur d'un acte délictueux est également susceptible de changements. La caractérisation visuelle de fibres synthétiques demeure donc plus aisée que celle des fibres naturelles.

Différentes observations peuvent découler de la microscopie en champ clair. Le diamètre de la fibre peut être mesuré, ainsi que sa variation sur la longueur. La forme de la fibre est également caractéristique, l'étude d'une coupe transversale de la fibre peut y aider. Pour les fibres synthétiques, la présence, la quantité, la taille, la forme et la distribution de grains de délustrant (en général, des particules de dioxyde de titane) dans la fibre est une caractérisation supplémentaire. Travailler en lumière polarisée permet aussi de reconnaître certaines classes de fibres synthétiques. Enfin, la couleur microscopique et la fluorescence sous diverses sources excitatrices sont observables.

Lorsque des fibres sont morphologiquement identiques, la couleur est l'ultime facteur de discrimination. Les fibres synthétiques montrent des sections reconnaissables et une coloration uniforme facile à observer. Dans le cas du coton, les convolutions de la fibre sont le seul détail notable et la lumière polarisée est utile pour déceler un dichroïsme (variation de l'intensité de la coloration ou de la teinte selon la polarisation de la lumière). Cependant, la teinture sur coton est peu homogène et des nuances importantes peuvent apparaître au niveau de la fibre. Deux fibres teintes peuvent également montrer des couleurs similaires sous une source lumineuse mais des couleurs différentes sous une autre source lumineuse, ce phénomène est appelé métamérisme. De plus, l'œil de l'expérimentateur introduit une subjectivité dans le processus de comparaison de fibres. [1,12]

1.4.2 La microspectrophotométrie

Cette technique permet une caractérisation objective de la couleur, consécutive aux limitations de détection de l'œil humain. La fibre teinte est alignée sur une fenêtre d'où provient la lumière qui la traverse et qui poursuit son chemin vers le détecteur de l'appareil. Le résultat de cette mesure est un spectre d'absorption de la fibre teinte dans le domaine d'excitation (Visible ou UV-visible). La zone analysée doit être homogène, non endommagée, non torsadée et sans contaminants. La reproductibilité d'un spectre est assurée par des mesures sur un minimum de cinq fibres synthétiques ou de dix fibres naturelles.

La mesure dans le domaine visible autorise l'emploi d'un montage en verre, alors que le quartz est impératif pour le domaine UV. L'obtention de la composante UV du spectre nécessite donc une nouvelle préparation de la fibre sur lame de quartz.

Dans le cas des fibres de coton, la teinture inhomogène apporte des fluctuations dans l'intensité des maxima d'absorbance, mais la position de ces derniers reste généralement inchangée. La présence d'épaulements ou de plateaux peut également être significative de la présence de bandes supplémentaires. Par rapport à des fibres synthétiques pour lesquelles l'absorption est en général induite par le colorant uniquement, les fibres de coton jaunissent avec le temps et dénotent une légère contribution au spectre d'absorption du colorant présent dans la fibre. De plus, des spectres très similaires ne veulent pas nécessairement dire que les fibres à comparer ont une origine commune ; seuls des spectres différents attestent d'une origine différente.

La conversion usuelle des données spectrales en données mathématiques est basée sur l'utilisation du système CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Il s'agit d'un système de description et de définition de la couleur, via un modèle mathématique de l'œil, pour lequel la lumière du jour est considérée comme un mélange en quantités égales de lumières rouge, verte et bleue (RGB). Ces trois paramètres sont appelés les stimuli primaires et la quantité de chacun d'entre eux au sein d'une couleur définit ses valeurs tristimulaires X, Y et Z, dont le calcul est obtenu par les formules suivantes [1] :

$$X_{10} = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$Y_{10} = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$Z_{10} = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d(\lambda)}$$

où :

$S(\lambda)$: Distribution relative spectrale d'énergie de l'illuminant

$\bar{x}_{10}(\lambda)$, $\bar{y}_{10}(\lambda)$, $\bar{z}_{10}(\lambda)$: Fonctions de mélange des couleurs

pour l'observateur standard 10° (CIE 1964)

$R(\lambda)$: Réflectance spectrale de l'échantillon

Ces valeurs sont ensuite normalisées pour réduire la description de la couleur à deux paramètres (x et y), appelés coordonnées de chromaticité [1] :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad \text{où} \quad x + y + z = 1$$

La figure 1-22 porte x en fonction de y et constitue le diagramme de chromaticité. Ce diagramme à deux dimensions définit le spectrum locus (lieu des couleurs visibles) et permet de localiser une couleur (teinte et saturation) sans tenir compte de sa luminosité (axe z). Les couleurs pures ou saturées sont situées sur le contour du spectrum locus. Ces coordonnées sont reconnues universellement, mais elles ne peuvent être comparées que pour une source lumineuse commune et un même angle d'observation. Cependant, le diagramme de chromaticité n'est pas uniforme car il contient des zones de confusion à l'intérieur desquelles les couleurs sont considérées comme identiques, visibles sous formes d'ellipses à la figure 1-22.

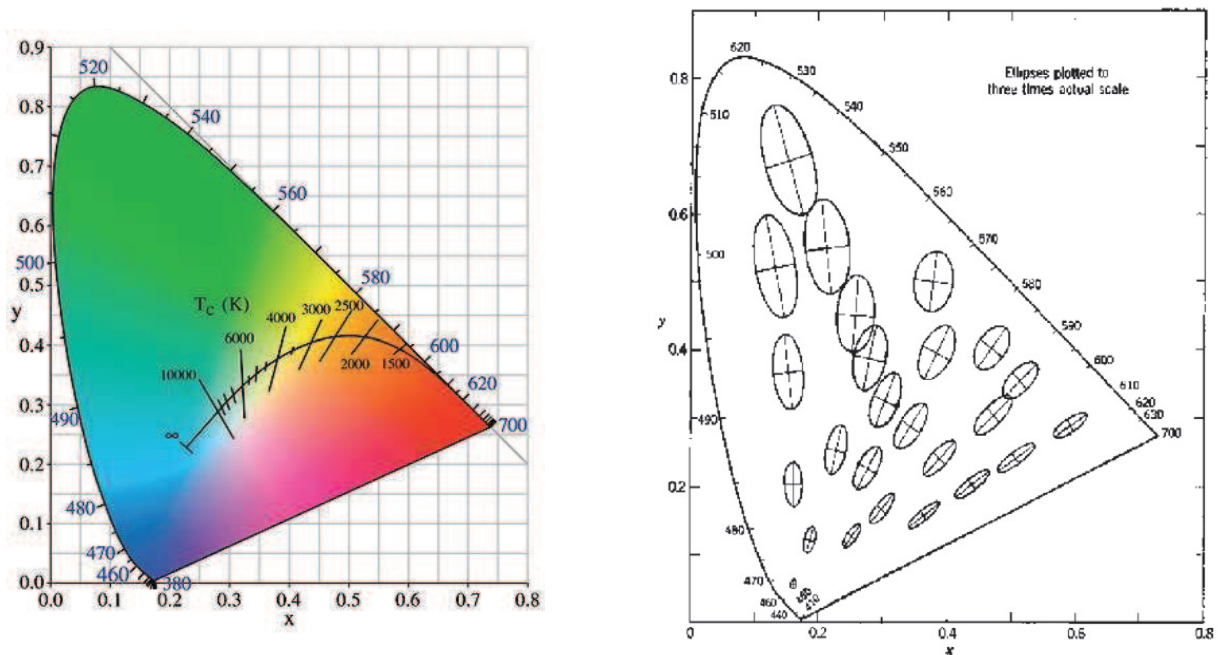


Figure 1-22 : diagramme de chromaticité définissant le spectrum locus (à gauche) et ellipses de confusion (à droite) [13]

La relation entre les valeurs tristimulaires et la concentration de la couleur est non linéaire, puisque le modèle est basé sur la transmittance. Les différences en épaisseur et en coloration des fibres impliquent donc des variations des valeurs tristimulaires pour un même colorant. Pour contourner ce problème, les calculs peuvent être réalisés en absorbance. En effet, les longueurs d'onde lumineuses transmises sont équivalentes mais pas identiques à la couleur absorbée. Dans ce cas, la couleur observée est dite complémentaire de la couleur absorbée et s'exprime via des coordonnées de chromaticité complémentaires.

En analyse spectrophotométrique, le métamérisme est présent lorsque deux fibres teintées possédant des spectres d'absorption différents sont caractérisées par des valeurs tristimulaires identiques sous un illuminant, mais différentes sous une autre source lumineuse. [1]

1.4.3 La chromatographie

Contrairement à l'analyse spectrale qui donne une information sur le chromophore responsable de la couleur de la fibre, l'analyse chromatographique renseigne sur la nature chimique du colorant responsable de cette couleur. En effet, une même couleur (coordonnées chromatiques identiques) peut être produite avec un autre colorant ou un mélange de colorants. Ces deux voies d'analyses sont donc complémentaires. Toutefois, bien que plus discriminante, la chromatographie n'en demeure pas moins destructive de l'échantillon.

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) nécessite en effet une extraction du colorant et bien que cette technique conduise à des données objectives et reproductibles, elle demeure trop complexe pour être appliquée en routine dans l'analyse de fibres, au même titre par exemple que la spectrométrie de masse.

La chromatographie sur couche mince (TLC) est une technique simple qui nécessite également l'extraction du colorant de la fibre. Une goutte est alors déposée sur une plaque couverte d'une fine couche de poudre de silice. Sous l'effet d'un éluant (mélange de solvants), le spot du colorant va migrer et la distance parcourue constitue la valeur R_f de ce colorant dans le solvant donné. Toutefois, la méthode est moins reproductible que les techniques instrumentales. De plus, la qualité de la TLC dépend de la visibilité du spot donc de la quantité de colorant disponible à l'extraction. Dès lors, si chaque fibre est considérée dans l'expertise comme une trace individuelle, la quantité de matière à déposer sur plaque TLC est infinitésimale. En résumé, la TLC est une technique très discriminante mais il n'est pas toujours possible d'obtenir des résultats. [1]

Dans le cas du coton, les colorants réactifs sont les plus répandus. Ceux-ci ne peuvent pas être retirés de la fibre par une simple extraction, mais nécessitent une digestion enzymatique ou une dissolution de la cellulose. La mise en œuvre de la méthode n'en est que plus complexe et consommatrice de temps. [12]

1.4.4 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge donne une information moléculaire du constituant de la fibre analysée. La préparation de l'échantillon influence la résolution fine du spectre et la technique de pression de la fibre doit être reproductible (ATR, réflexion sur fibre écrasée ou cellule en diamant). Cette technique identifie la classe du polymère constitutif de la fibre, mais renseigne également sur des différences de composition copolymérique. Les fibres

manufacturées sont donc fortement caractérisées par spectroscopie infrarouge, alors que le coton ne conduit qu'au spectre toujours identique de la cellulose. [1]

1.4.5 Stratégie analytique

Le schéma analytique pour la caractérisation d'une fibre textile est en grande partie basé sur la microscopie optique, puis il fait intervenir différentes techniques spectroscopiques pour apporter des informations spécifiques au polymère et aux colorants. Toutes ces techniques sont non destructives de l'échantillon et font l'unanimité dans le domaine d'analyse des fibres en criminalistique. [1] Au niveau européen, elles font également l'objet d'un manuel de conseils et de recommandations pour les appliquer dans les meilleures conditions. [12]

Par contre, les avis divergent dans l'ordre d'application de ces techniques. Buzzini [14] propose des séquences différentes en fonction du type de fibres. Ses travaux concernent des échantillons de coton, de laine et d'acrylique pour lesquels il a appliqué systématiquement les différentes techniques de caractérisation. Son approche est basée sur le pouvoir discriminant (DP) et les séquences proposées font intervenir prioritairement les techniques les plus aptes à discriminer deux échantillons.

Ainsi, pour les fibres naturelles (coton, laine), la microspectrophotométrie dans le domaine UV-Visible (MSP UV-Vis) est recommandée d'entrée de jeu comme technique hautement discriminante. Les autres techniques comme la microscopie optique (OLM) et la chromatographie sur couche mince (TLC) viennent en appoint. [14,15]

Pour les fibres synthétiques, la microscopie optique (OLM) est classée prioritaire puisqu'elle permet, outre le fait de caractériser la morphologie, d'appréhender la classe de polymère par ses couleurs d'interférences en lumière polarisée. Buzzini préconise ensuite l'emploi de la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour discriminer davantage en précisant la sous-classe de polymère. Enfin, il propose en cas de besoin d'employer les autres techniques comme la MSP UV-Vis et la TLC. [14]

Ces séquences d'analyses sont évidemment justifiées lorsque l'on dispose d'une quantité suffisante de matière, dans le cadre d'une étude fondamentale par exemple. Cependant, dans la réalité des expertises criminalistiques, chaque fibre textile est assimilée à une trace individuelle. Dès lors, chaque étape de préparation ou de changement de préparation de la fibre pour une technique est hautement consommatrice de temps. Ce dernier est multiplié par le nombre de fibres à analyser : plusieurs dizaines à plusieurs centaines selon les expertises.

Pour ces raisons, le laboratoire Fibres et Textiles de l'INCC a choisi une séquence analytique qui tend à garder au maximum chaque fibre dans le même montage tout au long du processus de caractérisation (Figure 1-23). En effet, chaque fibre reste isolée dans son montage entre lame et couvre-lame en verre, et donc exempte de contaminations. Toute

manipulation ultérieure visant à retirer la fibre de son montage peut entraîner une contamination voire la perte de la microtracce.

La première étape demeure la microscopie optique pour tenter de trouver des différences morphologiques, mais aussi pour estimer la classe polymérique des fibres synthétiques en lumière polarisée.

La microspectrophotométrie dans le domaine visible permet ensuite une caractérisation du paramètre couleur, en mesurant le spectre d'absorption du mélange de colorants présents dans la fibre. Même si une partie du pouvoir discriminant apporté par la composante UV du spectre d'absorption est perdu, cette limitation permet d'éviter le passage en montage de quartz pour chacune des fibres à analyser. De plus, une étude du pouvoir discriminant (DP) menée sur différents colorants réactifs rouge, bleu et noir appliqués sur fibres de coton a démontré que la séquence microscopie suivie de MSP-Vis permet d'atteindre des valeurs élevées de DP de 0,80 à 0,95 avec un gain d'à peine 0,05 lorsque la MSP UV-Vis est appliquée. [16]

Dans le cas des fibres synthétiques, la détermination de la sous-classe du polymère passe par l'enregistrement d'un spectre infrarouge, mais nécessite un changement de préparation de la fibre.

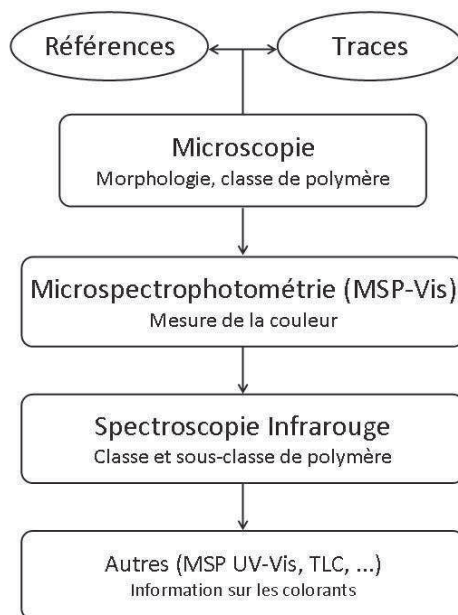


Figure 1-23 : séquence analytique de l'examen comparatif de fibres textiles à l'INCC [2]

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Robertson & M. Grieve, *Forensic Examination of Fibres*, 2nd edition, Taylor & Francis, Ed. : London, 1999.
- [2] F. Gason, K. De Wael & C. Baes, Travaux personnels, Laboratoire Fibres et Textiles, INCC : Bruxelles, 1995-2010.
- [3] Business Data, Industrievereinigung Chemiefaser E.V. (IVC) website.
<http://www.ivc-ev.de> Consulté en mars 2010.
- [4] J.C. Martin, *Investigation de Scène de Crime*, Presses polytechniques et universitaires romandes : Lausanne, 2004.
- [5] M. Grieve & T. Biermann, The population of coloured textile fibres on outdoor surfaces, *Science & Justice* **1997**, 37(4), 231-239.
- [6] *Le coton*, Encyclopédie Wikipédia.
<http://fr.wikipedia.org/wiki/Coton> Consulté en juin 2006.
- [7] M. Mosiniak & R. Prat, *Les textiles d'origine végétale*.
<http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/textiles> Consulté en juin 2006
- [8] R.M. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2001.
- [9] J. Shore, *Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3)*, in *Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties, Vol.1 : Colorants*, J. Shore, Ed., Society of Dyers and Colourists : Bradford, 1990.
- [10] *Colour Index*, Society of Dyers and Colourists.
<http://www.colour-index.org>
- [11] H. Ollgaard, L. Frost, J. Galster & O.C. Hansen, *Survey of Azo-colorants in Denmark : Consumption, use, health and environmental aspects*, Danish Technological Institute, Environment, 1998.
<http://www.miljoindflydelse.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/pdf/87-7909-546-1.pdf>
<http://www.miljoindflydelse.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/pdf/87-7909-546-1.pdf>
Consulté en octobre 2007.
- [12] European Fibres Group, *Manual of Best Practice*, European Network of Forensic Science Institutes, 2001.
- [13] T. Dambermont, *La couleur : les modèles colorimétriques (partie 2)*.
<http://color-models-2.blogspot.com> Consulté en mai 2011.
- [14] P. Buzzini, *L'application de la spectroscopie Raman en criminalistique pour l'analyse du colorant des fibres textiles en acrylique, coton et laine*, Thèse de doctorat en sciences forensiques, Université de Lausanne, 2007.
- [15] R. Palmer, *A survey of blue cotton garments*, Proceeding of the 15th Meeting of the European Fibres Group (ENFSI-EFG) : Madrid, 2007.
- [16] K. Van Dijck, *The Discriminating Power of Microscopy, Microspectrophotometry and High Performance Thin Layer Chromatography on reactively dyed cotton fibres*, Master in Forensic Science, University of Strathclyde, 2003.

CHAPITRE 2 – SPECTROSCOPIE RAMAN

Une technique spécifique et non destructive

La découverte de l'effet Raman date des années 1920, mais ce type de spectroscopie n'a d'abord été qu'un objet de recherche fondamentale, à cause de difficultés expérimentales. La commercialisation de lasers comme sources excitatrices et la conception d'appareils munis de microscopes ont rendu cette technique plus maniable. La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse infrarouge et conduit à une information moléculaire. Elle est non destructive et l'emploi d'un microscope permet une résolution analytique de l'ordre du micron³. Cette technique ne figure pas encore dans les manuels de criminalistique mais commence à intéresser divers laboratoires, notamment dans les domaines des drogues, des peintures et des fibres textiles.

CHAPITRE 2 – SPECTROSCOPIE RAMAN

2.1 Notions théoriques	31
2.1.1 Effet Raman.....	31
2.1.2 Effet Raman de résonance.....	34
2.2 Domaines d'application	36
2.2.1 Généralités.....	36
2.2.2 Applications en criminalistique.....	37
2.3 Raman et fibres textiles	40
2.3.1 Fibres non teintées.....	40
2.3.2 Fibres teintées.....	41
2.3.3 Pouvoir discriminant.....	45
2.4 Raman et chimiométrie	48
Bibliographie.....	51

2.1 NOTIONS THÉORIQUES

2.1.1 Effet Raman

Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu transparent, une partie de la puissance radiante est diffusée dans toutes les directions par rapport à celle du rayonnement incident. La diffusion par des particules ou des agrégats de dimensions plus faibles que la longueur d'onde du rayonnement incident est appelée diffusion Rayleigh (Figure 2-1). En 1928, le physicien indien C.V. Raman [1] découvrit que la longueur d'onde d'une petite fraction de la lumière diffusée différait (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique (Figure 2-1) et, de plus, que la variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules responsables de cet effet. Il reçut le Prix Nobel en 1930 pour la découverte de l'effet Raman et son exploration systématique.

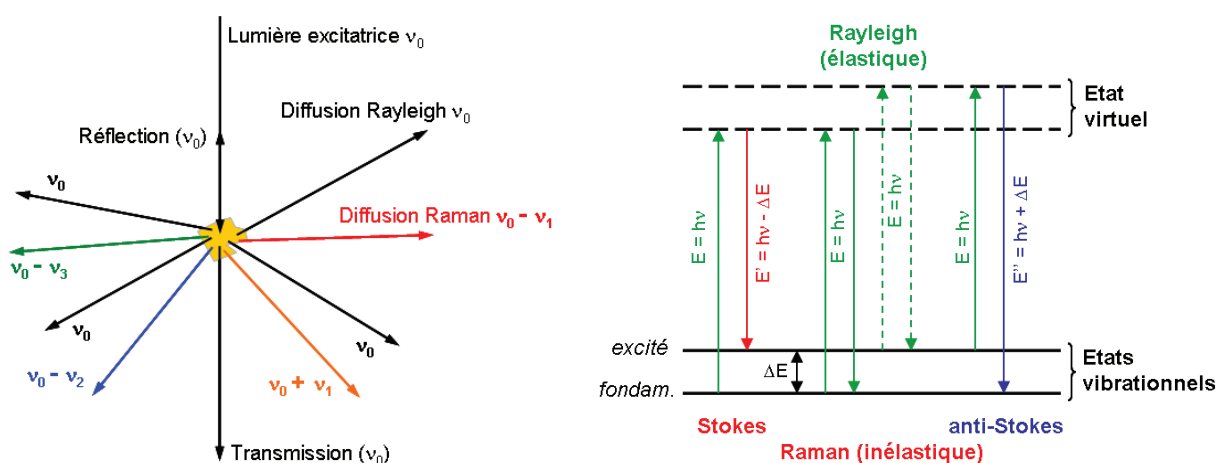


Figure 2-1 : illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [3]

La théorie de la diffusion Raman nous montre que le phénomène résulte du même type de transitions vibrationnelles et rotationnelles quantifiées que celles rencontrées en spectroscopie infrarouge. Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge pour une molécule donnée présentent donc de grandes analogies : il y a cependant suffisamment de différences entre les types de vibrations actives en infrarouge et en Raman pour rendre les techniques complémentaires plutôt que compétitives. Par contre, il faut aussi remarquer que si le milieu étudié n'est pas parfaitement transparent, le rayonnement incident peut exciter un rayonnement de fluorescence qui est généralement beaucoup plus intense que l'effet Raman et qui constitue donc une difficulté majeure à l'utilisation de cette technique. Cette difficulté peut être levée, en grande partie, par l'utilisation de sources d'excitation dans le proche infrarouge ou, dans certains cas, dans l'ultra-violet.

Les spectres Raman sont donc obtenus en irradiant l'échantillon avec une puissante source de rayonnement visible ou infrarouge monochromatique. Ces sources sont à l'heure actuelle des lasers. Durant l'irradiation, le spectre des radiations diffusées est mesuré, au moyen d'un

spectrophotomètre à réseau ou à transformée de Fourier. Au mieux, l'intensité des raies Raman atteint 0,01 % de celle de la source excitatrice.

Le spectre Raman (Figure 2-2) est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh ou en d'autres mots, la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure. Le déplacement ($\nu_0 \pm \nu_{\text{Raman}}$), exprimé en cm^{-1} , est identique pour les raies correspondantes des deux séries. En effet, ces dernières concernent, respectivement en négatif (Stokes) ou en positif (anti-Stokes) le même échange d'énergie ΔE tel qu'illustré à la figure 2-1. Par contre, l'intensité des raies (Figure 2-2) situées du côté des plus faibles énergies (les raies Stokes) est plus élevée que pour l'autre série (les raies anti-Stokes), d'autant plus que l'on s'écarte de la raie excitatrice. Ce phénomène est expliqué par la loi de Boltzmann qui favorise la population des niveaux fondamentaux par rapport aux niveaux excités. En pratique, l'observation des raies Stokes sera privilégiée.

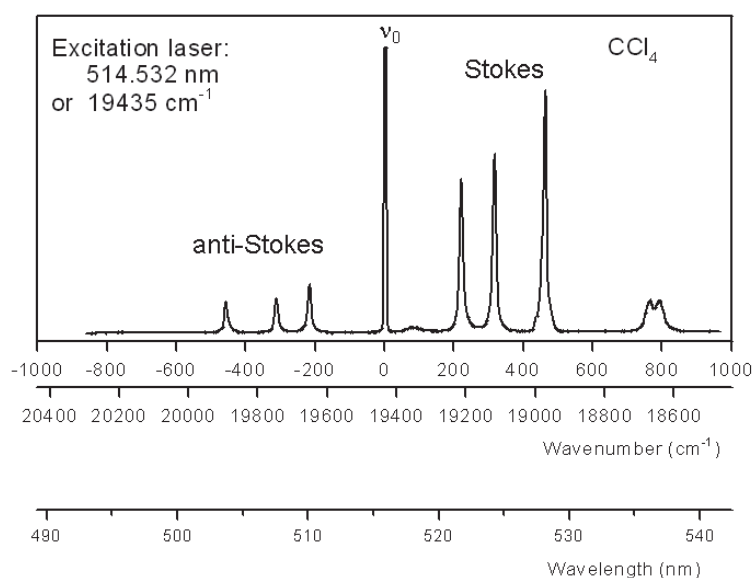


Figure 2-2 : spectre Raman du CCl_4 avec une source excitatrice émettant à 514 nm [3]

Les spectres Raman sont donc toujours exprimés en termes de déplacements :

$$\Delta\nu (\text{cm}^{-1}) = \nu_0 - \nu_{\text{Raman}} = h^{-1} \times \Delta E \text{ (où } h \text{ est la constante de Planck)}$$

c'est-à-dire en différence de nombres d'onde de la raie Raman (ν_{Raman}) par rapport à la raie laser excitatrice (ν_0) et donc implicitement en différence d'énergie entre les niveaux concernés par la transition vibrationnelle. Ils se situent donc dans une région spectrale imposée par le choix de la longueur d'onde de la raie excitatrice. Cette particularité permet notamment de contourner la fluorescence qui est un phénomène local en variant les lasers.

De ce qui précède, il résulte que les transitions responsables de l'effet Raman font appel à des transitions vibratoires des molécules, comme d'ailleurs les spectres d'absorption

infrarouge. Dès lors, pour une molécule donnée, les déplacements énergétiques observés dans une expérience de diffusion Raman devraient être identiques aux énergies des bandes d'absorption infrarouge de la même molécule, pour autant que les modes vibrationnels concernés soient actifs à la fois en Raman et en infrarouge.

La théorie de l'absorption infrarouge requiert que le mode de vibration concerné de la molécule corresponde à une modification du moment dipolaire de celle-ci. Ce n'est que dans ces circonstances qu'une radiation infrarouge de même fréquence peut être absorbée par la molécule et la porter dans un état vibrationnel excité.

Par contre, la diffusion fait intervenir une distorsion élastique momentanée de l'atmosphère électronique distribuée autour d'une liaison de la molécule concernée et place cette molécule dans un état virtuel. Il s'ensuit une réémission de radiation lorsque la liaison retourne dans son état initial (Figure 2-1). Lors de cette distorsion, la molécule est temporairement polarisée, c'est-à-dire qu'elle développe un dipôle induit qui disparaît lors de la relaxation (et de la réémission) : le processus de diffusion dépend de la polarisabilité de la liaison impliquée. Un déplacement Raman requiert donc que le mode vibrationnel concerné corresponde à un changement de polarisabilité.

La comparaison des activités infrarouge et Raman des molécules possédant un centre de symétrie, nous montre que les vibrations actives en infrarouge sont inactives en Raman, et vice versa. Il s'agit d'une règle appelée souvent « règle d'exclusion mutuelle » et dont le résultat illustre la complémentarité des spectres obtenus via les deux techniques.

Enfin, nous savons que dans les spectres d'absorption infrarouge, on observe souvent des bandes correspondant à des harmoniques et à des combinaisons de fréquences. En Raman, ces effets sont plus faibles, si bien que souvent les spectres sont plus simples.

Suivant la théorie de Placzek, l'intensité d'une raie Raman diffusée à angle droit de la direction d'excitation répond à la relation suivante :

$$I = K \times \frac{(\nu_0 + \nu_{Raman})^4}{\nu_{Raman}} \times \frac{N \times I_0}{1 - \exp(-h\nu/KT)} \times [45(\alpha'_s)^2 + 13(\alpha'_a)^2]$$

où N = nombre de molécules diffusantes, I_0 = intensité de la raie excitatrice, α'_s et α'_a sont les dérivées des composantes symétriques et asymétriques de la polarisabilité.

Ceci veut dire que l'intensité d'une raie Raman est :

- d'autant plus intense que la longueur d'onde de la raie d'excitation est courte,
- proportionnelle à l'intensité de cette raie excitatrice,
- proportionnelle au nombre de molécules diffusantes, vues par le spectromètre,
- proportionnelle au carré de la variation de la polarisabilité produite lors de la vibration.

Toutes autres choses égales, les liaisons σ , peu polarisables, donnent des raies faibles, tandis que les liaisons π dans lesquelles les électrons peuvent se délocaliser très facilement, donneront lieu à des raies de forte intensité. En outre, l'intensité dépend de la direction d'observation (puisque la polarisabilité est une propriété directionnelle) et de la symétrie de la vibration examinée (α'_s et α'_a). [2-3]

2.1.2 Effet Raman de résonance

Dans certaines circonstances, l'effet Raman habituellement faible peut s'intensifier naturellement de manière importante. Ce phénomène se produit pour les molécules colorées lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est proche du maximum d'une intense bande d'absorption électronique. L'intensité initiale ($10^{-6} \times I_0$) de la diffusion Raman en est alors multipliée de plusieurs ordres de grandeur, typiquement de 10^3 à 10^4 , voire 10^6 quand la fréquence du laser est proche de ce maximum.

Dans les conditions de résonance, le spectre Raman classique évolue vers un spectre où certains pics vont sélectivement gagner en importance, ceux pour lesquels les conditions d'absorption sont remplies. De plus, il arrive même que certains pics trop faibles ou correspondants à des modes de vibration non actifs puissent émerger dans le spectre de résonance à une longueur d'onde excitatrice donnée.

Une simple observation du spectre d'absorption de la molécule ne suffit pourtant pas à déduire la meilleure fréquence excitatrice pour obtenir un spectre de résonance pure. En effet, les larges bandes d'absorption sont une combinaison complexe de fines bandes d'absorptions relatives aux transitions des différents niveaux électroniques de la molécule. La prédiction de la résonance a été évaluée dans un modèle mathématique dont la complexité dépasse les besoins de ce travail. Malgré cela, il est intuitivement possible de comprendre que si la radiation excitatrice engendre des absorptions spécifiques, la polarisabilité du chromophore ou de certaines liaisons spécifiques liées à ces absorptions est accrue. Dès lors, les pics Raman correspondants sont spécifiquement intensifiés dans le spectre de résonance.

Cependant, la radiation excitatrice utilisée ne coïncide pas souvent avec le maximum d'absorption d'une transition électronique et un spectre de résonance pure n'est pas toujours observable. Des effets de résonance moins marqués sont tout de même présents dès que la radiation excitatrice se situe en-dessous du maximum de la transition électronique de la molécule, même de plusieurs centaines de nombres d'onde. On note un aspect décroissant de l'effet au fur et à mesure de l'éloignement et on parlera dans ce cas de pseudo-résonance. Le spectre Raman va lui aussi évoluer avec l'éloignement, pour se rapprocher de plus en plus du spectre non-résonant, dans lequel tous les pics s'expriment normalement.

Les désavantages liés au phénomène de résonance sont consécutifs à l'absorption de la radiation par la molécule irradiée. L'inconvénient majeur est la production de fluorescence, parfois intense. La photo-dégradation de l'échantillon peut également intervenir si la puissance de la radiation n'est pas correctement maîtrisée. Enfin, un phénomène d'auto-absorption du signal Raman généré par l'échantillon peut empêcher sa collection optimale. Ces désagréments peuvent être évités en travaillant à puissance modérée, en observant l'échantillon avant et après la mesure et en se focalisant de préférence à la surface de l'échantillon coloré. [4-5]

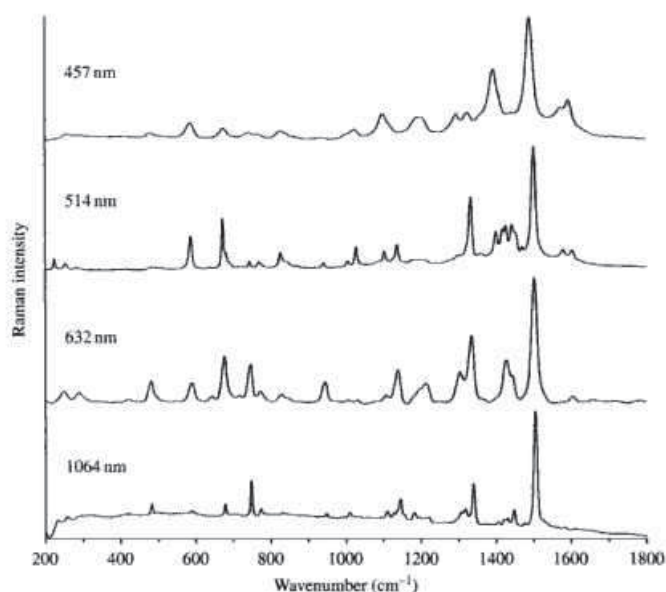


Figure 2-3 : spectre Raman d'une phtalocyanine de Cu mesurée avec quatre sources excitatrices différentes [5]

A titre d'exemple, la figure 2-3 illustre l'évolution du spectre d'un pigment phtalocyanine de cuivre mesuré à l'aide de quatre sources excitatrices différentes. Aucun des quatre profils spectraux n'est rigoureusement identique en raison de résonances différentes avec chacune des sources. En effet, la phtalocyanine a la particularité de présenter deux zones d'absorption distinctes dans le domaine visible, une dans le bleu et une dans le rouge. Ceci entraîne des intensifications sélectives par la résonance d'états électroniques différents. Seul le pic situé à 1530 cm^{-1} demeure invariant puisqu'il correspond à la respiration du noyau plan porphyrine. Toutefois, la position de ce pic sera influencée par la nature de l'ion métallique, et surtout sa grosseur qui va l'empêcher de s'aligner dans la configuration plane de la molécule. [5]

Enfin, il existe d'autres moyens d'intensifier l'effet Raman via l'adsorption à la surface d'un métal. Qu'il s'agisse d'un film métallique ou d'un colloïde métallique, la disponibilité en électrons est importante pour participer au processus – non encore totalement expliqué – d'intensification du signal Raman. L'adsorption sur le métal permet en outre un quenching de la fluorescence qui parasite le signal dans le cas des molécules colorées. On parle alors de « Surface-enhanced Raman scattering » (SERS), avec un facteur d'augmentation de 10^6 et de

« Surface-enhanced Resonance Raman scattering » (SERRS), avec un facteur pouvant atteindre 10^{14} , lorsque le processus fait intervenir un chromophore. [5]

2.2 DOMAINES D'APPLICATION

2.2.1 Généralités

En ce début de 21^{ème} siècle, la spectroscopie Raman a connu un essor fulgurant. Elle le doit notamment aux nombreux progrès techniques réalisés dans le domaine des lasers, des filtres de réjection de la diffusion Rayleigh et de la conception de micro-spectromètre de haute résolution. Les appareillages modernes offrent de nombreuses possibilités d'évolutivité ou d'automatisation, à des coûts relativement acceptables.

La technique conduit à une information moléculaire spécifique tout en gardant une très grande versatilité. Elle est en effet non destructive, ne nécessite pas ou peu de préparation des échantillons et peut s'appliquer à des solides, des liquides ou même des gaz. Différentes configurations d'appareillage permettent notamment de mesurer localement sur un micron², de sonder quelques microlitres de liquide ou encore de détecter la présence de films minces à l'échelle submicronique. La confocalité des microscopes Raman autorise également de discriminer les différentes strates d'un matériau transparent et les options d'imagerie permettent d'analyser rapidement des surfaces plus larges en gardant une résolution locale de l'ordre d'une dizaine de microns. [6]

En chimie, la technique apporte des informations sur la structure et les propriétés des molécules, à partir de leurs transitions vibrationnelles. Toutefois, l'attribution de tous les pics Raman d'un spectre peut se révéler ardue pour des molécules complexes. Les théoriciens préfèrent opérer cette attribution par comparaison des spectres mesurés et calculés via les méthodes DFT (density functional theory). Par exemple, Klaeboe et al. [7] ont ainsi étudié une molécule aux différents états de la matière et montré qu'elle coexiste, à l'état liquide, en deux conformères. Par contre, lors du passage à l'état solide, seul le conformère *trans* le plus stable est détectable dans le spectre Raman. Krins et al. [8] ont utilisé la spectroscopie Raman en complémentarité de la RMN du ⁵¹V et de mesures d'impédance pour évaluer la relation entre les caractéristiques structurales de verres tellurovanadates dopés au Li₂O et leur comportement électrique. L'incorporation progressive de Li₂O conduit à une ouverture du réseau vitreux et à une baisse de la conductivité électronique en faveur de la conductivité ionique. Un matériau assurant un bon compromis entre ces deux conductivités peut s'avérer fort intéressant pour la cathode des batteries Li-ion. Cette dernière application montre que la spectroscopie Raman n'est pas seulement utile pour étudier les vibrations moléculaires mais également celles des réseaux cristallins.

La spectroscopie permet également l'identification de minéraux, de leurs différentes phases ou de leur degré d'hydratation. En art et archéologie, l'étude des pigments naturels ou

synthétiques fournit des informations cruciales à la préservation et à la restauration d'héritages culturels inestimables. D'autres applications sont également possibles en biologie, en médecine ou encore en pharmacie. [6]

2.2.2 Applications en criminalistique

a) dans le domaine des traces biologiques

Les prélèvements de microtraces révèlent parfois de minuscules particules de sang dont un profil génétique pourrait être exploité. Pour authentifier la présence de sang en évitant de consommer le matériel biologique par des tests spécifiques, la spectroscopie Raman [9] permet une identification rapide de la signature caractéristique de l'hémoglobine. De plus, l'application de techniques chimiométriques aux spectres Raman [10] met en évidence des différences subtiles qui pourraient aider à sérier le sang humain du sang canin ou félin.

Les spectres Raman de matériel biologique sont souvent très complexes, mais De Gelder et al. [11] ont fourni une étude systématique des principales biomolécules entrant dans la composition cellulaire telles les bases de l'ADN/ARN, les acides aminés, les sucres, les graisses et acides gras, dont tous les spectres sont différenciables. Plus concrètement, Virkler & Lednev ont utilisé la spectroscopie Raman pour discriminer avec succès le sperme humain du sperme canin, de fluide vaginal, de salive, de sueur et de sang. La technique est donc un outil universel efficace pour une estimation de la nature de la trace biologique, à confirmer par un test biologique spécifique. Une variabilité existe toutefois entre différents donneurs et par exemple, dans le cas du sperme humain, le spectre Raman peut être assimilé à une combinaison de trois composantes qui fluctuent indépendamment d'un donneur à l'autre. La présence des trois composantes atteste qu'il s'agit bien de sperme humain. [12-14]

En l'absence de traces de sperme dans un cas de viol, un préservatif a pu être utilisé. Wolfe & Exline [15] ont étudié les composantes des lubrifiants pour préservatifs, principalement le PDMS (polydiméthylsiloxane). Leurs signatures Raman sont spécifiques et varient avec la composition du lubrifiant. En pratique, la recherche de traces de lubrifiant a lieu sur un écouvillon vaginal en coton et doit être menée avant l'exploitation des traces biologiques. L'étude de Coyle & Anwar [16] a montré que seuls les pics Raman caractéristiques du PDMS sont observés dans la majorité des cas et qu'une minorité seulement de lubrifiants ont une composition originale autre qu'à base de PDMS.

La spectroscopie Raman permet aussi d'analyser différents types de spores [11], mais plus particulièrement celles causant l'anthrax [17], utilisées pour piéger de nombreux courriers aux Etats-Unis en octobre 2001.

b) dans le domaine des explosifs et substances à risques

Cheng et al. [18] ont pu détecter des particules de l'ordre du micron composant l'explosif SEMTEX-H dans des empreintes digitales. Différents échantillons appartenant à la famille des explosifs SEMTEX ont été différenciés sur base de leur spectre Raman [19], de même que

certaines de la famille nitrotoluène. [20] Ces particules peuvent être facilement détectées sur divers surfaces, comme par exemple un ongle [21], même emprisonnées sous une couche de vernis, ou encore sur un textile sans être masquées par le signal du colorant. [22]

L'utilisation de sondes à fibre optique et la conception de spectromètres Raman portables a également permis de mesurer divers explosifs in situ ou dans des conteneurs en verre ou en plastique, en conservant une résolution spectrale acceptable. Ces études ont démontré que divers explosifs, agents d'armes chimiques, précurseurs ou solvants sont correctement identifiés en spectroscopie Raman sans rencontrer de faux positifs. [23-26]

c) dans le domaine des drogues

Les drogues pures sont de bons diffuseurs Raman qui conduisent à un spectre riche en information et par conséquent à une identification rapide. [23] Il est aisé de discriminer des molécules parfois très proches, comme le démontre l'étude de Bell et al. [27] sur la MDMA (N-méthyl-3,4-méthylènedioxyamphétamine) et ses analogues proches, communément repris sous le terme « ecstasy ». D'autres études identifient avec succès différentes drogues, même avec un spectromètre portable ou à travers des plastiques d'emballage. [23, 28-29] Cependant, la présence d'additifs (agents de coupage, excipients) et surtout la fluorescence qu'ils engendrent peut parfois détériorer la qualité des spectres obtenus sur des échantillons réels. L'utilisation d'une source d'excitation dans l'infrarouge proche et de techniques chimiométriques peut aider à identifier le principe actif du stupéfiant. [29]

La spectroscopie Raman est également utile pour identifier des traces de drogues dans les empreintes digitales latentes, voire révélées au cyanoacrylate. La seule difficulté consistant à localiser les particules de drogue parmi les nombreuses autres particules présentes dans les empreintes digitales. [30-31] La présence de particules de drogue peut être mise en évidence sur des textiles et plus précisément sur des fibres textiles prélevées à l'aide de bandes autocollantes. Des pics Raman caractéristiques du stupéfiant coexisteront avec le signal de la fibre, de son colorant, de la bande collante ou encore du plastique d'emballage de la trace. [32]

La contrefaçon de médicaments est un domaine lié aux drogues en criminalistique. La spectroscopie Raman permet d'identifier le principe actif présent dans le cœur du médicament ainsi que les différents excipients utilisés pour diluer ou enrober ce principe actif. Ces informations Raman constituent une sorte de carte d'identité du médicament qu'il est possible de discriminer d'éventuelles contrefaçons. [33-34] A cet effet, de Veij et al. ont élaboré une base de données de 43 excipients communément rencontrés dans les médicaments, mais également dans les drogues. [35]

d) dans le domaine des substances colorées

Les substances colorées sont un des domaines de prédilection de la spectroscopie Raman. En effet, ces molécules organiques sont généralement construites autour d'un chromophore

hautement conjugué et génèrent un signal Raman intense. Par ailleurs, la coloration est omniprésente dans notre société et intervient sous diverses formes dans le domaine criminalistique. La spectroscopie Raman est particulièrement utile lorsque la substance colorée est soit sous forme de pigment et que la chromatographie sur couche mince (TLC) n'est pas applicable, soit qu'elle est emprisonnée dans une matrice translucide.

Mazzella & Buzzini ont étudié un grand nombre d'encre bleues pour stylos à gel. Même si les différentes encres d'une même série d'un même fabricant sont indiscernables, il est possible de discriminer des mélanges d'encres de fabricants différents, surtout par l'emploi de plusieurs sources excitatrices. [36] Plusieurs colorants usuellement rencontrés dans l'encre des stylos à billes ont fait l'objet de mesures comparatives avec divers lasers. Les meilleurs résultats sont obtenus en FT-Raman, alors que l'utilisation d'un colloïde pour des mesures Raman SERS permet d'atténuer la fluorescence présente avec les lasers visibles. Enfin, une encre commerciale a été développée sur plaque TLC et analysée par la méthode SERS, comparativement aux références de colorants. [37] La combinaison des techniques infrarouge et Raman permet en outre d'obtenir une bien meilleure discrimination des encres et gels commerciaux pour stylos bleus et noirs : 95 % des encres peuvent être différenciées et 90 % dans le cas des gels. [38]

Les finalités de l'analyse d'encres sont la détection de falsifications de documents comme l'ajout ou la modification de caractères. La surimpression de lignes réalisées avec des stylos différents peut notamment être détectée par la confocalité de la technique Raman. [39]

Les encres pour l'impression à jet d'encre [40] ou encore pour le tatouage [41] sont assimilables aux résultats présentés ci-dessus pour les encres de stylos.

Les peintures sont un autre vaste domaine dans lequel la spectroscopie Raman peut aider à discriminer des traces de peinture d'un matériel de référence. La versatilité de la technique permet d'analyser sur diverses surfaces telles qu'un outil ayant servi à une effraction, qu'un vêtement porté par un tagueur, qu'un bijou, etc. Dans le domaine des accidents de roulage, les traces sont typiquement des fragments de peinture de voitures. Le technique Raman est bien adaptée à l'identification de pigments ou d'additifs minéraux. Elle peut notamment distinguer les formes rutile et anatase du dioxyde de titane, détecter la présence ou l'absence de carbonate de calcium ou de sulfate de baryum. Néanmoins, il faut rester conscient que plusieurs fabricants peuvent utiliser le même pigment et que la spectroscopie Raman doit être utilisée en complémentarité de l'infrarouge pour la caractérisation des liants polymériques. [42-43]

La peinture en tant qu'objet d'art peut également être un objet d'expertise. Même si dans un but premier, l'identification des pigments ou colorants utilisés dans une œuvre d'art vise à aider les historiens de l'art à dater ou à restaurer l'objet [44-45], elle conduit parfois à mettre en évidence un anachronisme entre les pigments utilisés et la datation de l'œuvre, en d'autres termes une contrefaçon. Clark [46] est un précurseur dans l'étude des pigments

anciens, généralement des oxydes métalliques, dont il a constitué une librairie disponible sur internet. Les pigments organiques modernes ont fait l'objet d'une étude systématique par Schulte et al. [47] et sont assimilables aux molécules décrites au chapitre 1 de ce travail.

Enfin, une dernière application importante de l'utilisation de substances colorées est la teinture sur textiles. Une partie de ce chapitre va lui être spécifiquement consacrée ci-après.

2.3 RAMAN ET FIBRES TEXTILES

L'analyse in situ de fibres teintes par spectroscopie Raman n'est pas largement répandue, elle se limite pratiquement au domaine criminalistique. Les informations obtenues dans le spectre sont pourtant caractéristiques et mènent à l'information moléculaire de l'échantillon analysé. Diverses sources bibliographiques traitent de l'utilisation de cette technique dans l'étude des fibres, des colorants et récemment des fibres teintes.

2.3.1 Fibres non teintes

Les fibres textiles non teintes ont fait l'objet de plusieurs études générales. [48-51] Celles-ci démontrent que les différentes classes de fibres analysables en spectroscopie infrarouge le sont également en spectroscopie Raman. La mise en œuvre aisée de la technique Raman est parfois mise à mal par un phénomène parasite de fluorescence : celui-ci peut être contournée par l'emploi de plusieurs sources excitatrices ou en irradiant l'échantillon pendant plusieurs minutes avant la mesure (photobleaching). Leurs spectres Raman permettent de distinguer le coton et la rayonne, la laine et la soie, plusieurs types de polyesters, ainsi que plusieurs types de polyamides. Toutefois, les fibres naturelles comme le coton, la laine et la soie sont généralement de moins bons diffuseurs que les fibres synthétiques.

Les fibres de polyester peuvent contenir des particules de TiO_2 comme agent de matage et le spectre Raman reflète non seulement le polymère constitutif mais révèle aussi en dessous de 400 cm^{-1} des pics caractéristiques du TiO_2 . [48] Dans le cas des nylons, la spectroscopie Raman est plus pratique que l'infrarouge, puisqu'un seul pic vers 940 cm^{-1} , l'élongation C-CO, permet de distinguer rapidement le nylon 6 (932 cm^{-1}) du nylon 6.6 (953 cm^{-1}) et du nylon 6.12 (948 cm^{-1}). Parallèlement, la position du pic C=O varie également autour de 1640 cm^{-1} . [49-50] La distinction des sous-classes d'acryliques est difficile en Raman et la spectroscopie infrarouge demeure la technique de choix pour y parvenir. [51]

Keen et al. [50] ont étudié plusieurs échantillons de polyester (polyéthylène téréphtalate) et de polyamide 6. Au sein de chaque classe, le spectre Raman est parfaitement reproductible au sein d'une même fibre et peu variant entre les divers échantillons. Toutefois, l'utilisation de techniques chimiométriques a permis de discriminer les échantillons en fonction de leur fabricant, sur base de faibles différences présentes dans leur spectre Raman.

Le coton a été investigué en FT Raman et les différents pics du spectre ont été assignés aux vibrations des liaisons moléculaires de la cellulose. Le coton natif est, en tant que polymère naturel de cellulose, en partie amorphe et les pics du spectre sont moins étroits que pour une cellulose présentant des plus hauts degrés cristallinité. [52] Contrairement à la cellulose du papier qui peut présenter plusieurs additifs [53], les spectres de divers cotons sont donc généralement semblables. Un traitement chimiométrique des spectres semble séparer les cotons en fonction de leur origine, principalement sur base de leur propriétés structurales, physiques et mécaniques, parmi lesquelles la cristallinité, la finesse, la forme et les liaisons hydrogène. [54] Toutefois, des traitements aussi poussés paraissent peu pertinents sachant que les textiles de coton sont souvent des mélanges de diverses origines. La spectroscopie Raman est par ailleurs capable de distinguer le coton de l'acétate de cellulose, mais ne peut par contre pas différencier le di- du triacétate. [55]

Le conditionnement des fibres pour l'analyse Raman est souvent réduit à sa plus simple expression. En effet, la fibre est placée sur une lame en verre pour microscopie ou une lamelle métallique et ses deux extrémités sont maintenues à l'aide de papier collant. [48,50] Cependant, Miller & Bartick [51] ont étudié plus en détails le conditionnement de fibres synthétiques non teintées mesurées à 785 nm. En effet, l'utilisation du laser NIR 785 nm engendre une bande large de fluorescence du Fe^{3+} du verre qui déforme le spectre vers 1400 cm^{-1} . Ce phénomène peut être évité avec une lamelle métallique ou en collant une simple feuille d'aluminium sous la fibre. En outre, l'analyse microscopique des fibres en criminalistique nécessite leur conditionnement dans une résine (Permount) entre une lame et un couvre-lame en verre. La mesure à travers ce montage demeure possible, mais le spectre Raman obtenu est affecté par des pics intenses de la résine et la fluorescence du verre. Seule une soustraction spectrale des composantes résine et fluorescence permet d'obtenir le spectre propre à la fibre, entaché tout de même de quelques artefacts issus de la soustraction. Des conditionnements spécifiques peuvent aussi être manufacturés [56], mais leur rigidité ne peut plus rivaliser avec la versatilité des microspectromètres Raman actuels.

2.3.2 Fibres teintées

La teinture de fibres textiles fait clairement intervenir des colorants et des pigments. Ces substances, et plus particulièrement leur chromophore, sont d'excellents diffuseurs Raman puisqu'ils engendrent souvent un effet de résonance. Toutefois, leur forte absorption peut être la cause d'une intense fluorescence ou d'une photo-dégradation avec les sources lasers émettant dans le visible. [5]

L'étude systématique de colorants et pigments a montré que la spectroscopie FT-Raman (laser 1064 nm) se prête bien à l'étude des poudres [57], mais qu'il est aussi possible de travailler avec des lasers visibles à 514, 633 et 785 nm. [58] Le laser 785 nm permet d'obtenir un spectre dans 90 % des cas et pour les échantillons restant, l'information peut être obtenue via un des deux autres lasers. Les lasers émettant à 514 et 633 nm permettent

d'acquérir des spectres valables, mais sont souvent tributaires du fond continu de fluorescence pouvant altérer la qualité du signal Raman.

La classe azo a, par exemple, été largement étudiée, notamment dans le domaine des pigments pour peintures modernes. [59] Les spectres infrarouges des colorants azo sont souvent trop riches en informations, alors que les spectres Raman de résonance de ces colorants à 514 nm sont dominés par les intenses pics des liaisons azo et des groupes aromatiques. La spectroscopie Raman permet notamment d'étudier la tautomérie azo/hydrazone (cf. Chapitre 1.3) de certains colorants azo pour lesquels les deux formes azo ($N=N$, pic à 1370 cm^{-1} et pic aromatique intense à 1450 cm^{-1}) et hydrazone ($C=O$, pic à 1605 cm^{-1} et $C=N$, pic intense à 1380 cm^{-1}) peuvent être facilement distinguées. [5,60] Même si le spectre de résonance est intense, un fond continu de fluorescence plus ou moins important peut être observé et l'utilisation de la technique SERRS conduit à des spectres plus intense encore et par conséquent, à de meilleures limites de détection. [61] En outre, Everall [62] a choisi d'étudier les spectres hors résonance (laser 1064 nm) de colorants azo. Il a noté que les pics intenses du spectre demeurent la signature du chromophore (pseudo-résonance) et que, si les pics attribuables aux auxochromes sont bien présents, leurs intensités sont exceptionnellement faibles, et que leur détection sera compromise à de très faibles concentrations en colorant.

Les colorants ou pigments peuvent également être facilement étudiés en teinture sur fibres textiles par spectroscopie Raman. Leur teneur – généralement inférieure à 5 % en poids – autorise leur détection en raison des phénomènes de résonance évoqués précédemment. Cette teneur constitue même un avantage puisqu'elle dilue le colorant dans une matrice et atténue les risques de photo-dégradation. [5]

Les spectroscopies infrarouge et Raman sont souvent dites complémentaires et ont été appliquées comparativement à l'analyse de fibres teintées. [63-64] Le spectre infrarouge reflète majoritairement l'information de la fibre et les pics relatifs au colorant/pigment sont très faibles. A l'opposé, un signal plus intense du colorant/pigment est obtenu en spectroscopie Raman, à côté des pics moyens (polyester), faibles (acrylique) voire inexistants (cellulose) de la fibre, en fonction du type de polymère la constituant. Lorsque les différents pics de la fibre sont soustraits, le spectre coïncide avec celui du colorant pur.

Kokot et al. [65] ont étudié un même colorant Cibacron C : plusieurs formes chimiques de son groupe réactif triazine ont conduit à différentes procédures de teinture sur coton. Dès lors, les divers échantillons obtenus ne diffèrent fondamentalement que par l'interaction du colorant avec la fibre de coton. Leurs spectres Raman sont à nouveau très similaires puisqu'ils reflètent essentiellement le chromophore de la molécule de colorant. Toutefois, des techniques chimiométriques de traitement des spectres (analyse en composantes principales, régression PLS) semblent permettre de discriminer les différentes formes du colorant, principalement les formes fixée ou non fixée à la fibre de coton.

Divers textiles teints à l'aide du colorant indigo ont été analysés par spectroscopie Raman à 514 nm. [66] L'analyse in situ sur les fibres textiles a apporté des informations supplémentaires par rapport à l'étude du colorant pur en poudre. En effet, des changements de la planéité de la molécule d'indigo peuvent intervenir suite au procédé de teinture employé par le fabricant. Certaines vibrations précédemment inactives en Raman sont alors activées et les pics correspondants s'intensifient (notamment 1299 et 1610 cm^{-1}). Vandenaabeele & Moens [67] ont étudié différentes formes d'indigo naturel et synthétique et leurs résultats permettent de distinguer les formes naturelles et synthétiques sur base de leurs spectres Raman, à l'aide de traitements chimiométriques. Une autre étude du colorant indigo et de ses analogues 6,6'-dihalogénés [68] a montré que ces composés pouvaient être discriminés au moyen de leur spectre Raman à 633 nm. La substitution du cycle benzène par un halogène et le type d'halogène influence la position des bandes de vibration dans la gamme de nombres d'onde de 560 à 1640 cm^{-1} et une seule bande, vers 1620-1640 cm^{-1} selon le dérivé halogéné, suffit même à distinguer les cinq hétérocycles. La bande C=O à 1700 cm^{-1} ne varie pas en position mais bien en intensité dans les spectres des différents analogues, toutefois seul l'indigo la montre sous forme d'un doublet intense. Les colorants étant purs, ce doublet indique vraisemblablement des associations dipolaires des groupes C=O entre eux ou avec les liaisons β -glycosidiques polaires de la cellulose dans le cas du coton teint.

Deux études collaboratives [69-70] ont étudié les potentialités de la spectroscopie Raman pour l'analyse des colorants et fibres textiles teintes. Thomas et al. [69] ont analysé trois colorants purs et teints en mélange sur fibres de coton, tandis que Massonnet et al. [70] en ont fait de même sur des fibres acryliques et de laine. Plusieurs appareillages Raman faisant partie d'un réseau d'instituts européen de criminalistique (Raman subgroup de l'European Fibre Group, European Network of Forensic Science Institutes) ont permis de confronter les résultats et d'avoir accès à un grand nombre de sources excitatrices (488, 514, 532, 633, 685, 785, 830 et 1064 nm).

Les deux études démontrent que le spectre Raman des colorants n'est pas équivalent à toutes les longueurs d'onde. Les meilleurs spectres sont en majorité obtenus avec les lasers NIR (785, 830 et 1064 nm), alors que les lasers visibles sont sujets à la fluorescence. Aucun signal Raman n'émerge de la fluorescence avec le laser 633 nm pour 60 % des échantillons. Par contre, le laser 488 nm conduit à un bon signal Raman dans plus de 60 % des cas. De plus, les colorants montrent un signal Raman intensifié en étudiant des particules de plus petite taille, voire en solubilisant le colorant et en le séchant en une fine couche. [69-70]

Dans l'étude des fibres, la fluorescence est initialement importante pour l'échantillon de coton non teint à 514 nm mais diminue en changeant la longueur d'onde du laser vers le NIR. Le spectre Raman des fibres teintes est quant à lui presque toujours dominé par le signal du colorant entre 200 et 2000 cm^{-1} . En effet, aucun pic caractéristique du coton ou de la laine n'est observé avec tous les lasers, seuls quelques faibles pics de l'acrylique sont observés avec les lasers NIR (785 et 830 nm). La qualité des spectres est bien meilleure avec

les lasers NIR dans l'étude sur coton [69], essentiellement à cause de la fluorescence de cet échantillon de coton avec les lasers visibles et cela même si un effet de résonance était attendu avec ces lasers. A l'opposé [70], la fluorescence se situe du côté des lasers NIR pour la laine et seuls les lasers 488 et 532 nm permettent d'obtenir un spectre exploitable du colorant. Ces deux mêmes lasers conduisent aux meilleurs résultats avec les fibres acryliques et de bons résultats sont également obtenus avec les lasers 514 nm et NIR. Enfin, les spectres à 632 et 685 nm sont souvent dominés par la fluorescence et l'appareillage FT-Raman à 1064 nm, dépourvu de microscope, se prête peu à l'analyse des fibres, d'autant que son spectre est dominé par le signal Raman du polymère acrylique. [70]

Par ailleurs, le changement de laser pour un même échantillon implique une variation des intensités relatives du signal Raman, mais également des rapports d'intensités des pics au sein du spectre. [69-70]

Concernant la résolution des mélanges de colorants, les deux études [69-70] démontrent que le spectre Raman est dominé par les pics d'un seul colorant et cela à toutes les longueurs d'onde excitatrices. Bien que ne connaissant pas les rapports de concentrations des trois colorants dans les mélanges, l'observation des spectres MSP permet de déduire que le colorant dominant en Raman est aussi la composante dominante du spectre d'absorption UV-visible. Dès lors, des mélanges avec un même colorant dominant conduisent à des spectres Raman fortement semblables. [69-70] Toutefois, des pics très peu intenses des colorants minoritaires ont pu être détectés dans le spectre du colorant dominant pour un des mélanges sur fibre acrylique à 785 nm. [70]

Le conditionnement des fibres peut interférer avec la mesure Raman. Les mesures in situ, sur lame de verre, collant double face ou support d'aluminium conduisent aux mêmes résultats. L'utilisation d'une résine de montage (XAMTM) introduit des pics supplémentaires dans le spectre Raman de la fibre et l'ajout d'un couvre-lame en verre pose des problèmes avec le laser 785 nm, comme mentionné précédemment pour les fibres non teintées. [70]

La résolution des mélanges reste un but important à atteindre en spectroscopie Raman. A cet effet, Salpin et al. [71] ont conçu un logiciel basé sur l'analyse de composantes. Cette méthode permet de résoudre quantitativement des mélanges de trois composantes (45:45:10) et a été appliquée avec succès dans l'étude de mélanges sur fibres de laine à partir des spectres Raman des colorants purs. Bien qu'encourageantes, ces expérimentations sont encore éloignées des rapports de concentrations des trichromies utilisées en teinture.

Pour terminer, l'utilisation de la méthode SERRS permet théoriquement d'amplifier la qualité des spectres Raman, spécialement lorsque la fluorescence est importante ou que les quantités à analyser sont minimales. Cette méthode est généralement mise en œuvre sur des solutions et nécessite une extraction du colorant [72] voire une digestion enzymatique [73] lorsque le colorant est chimiquement lié à la fibre. Les colorants peuvent alors être analysés en présence de colloïde d'argent, soit en solution [73], soit sur un support de gel de silice

[72] : les résultats sur gel de silice sont les plus impressionnants du point de vue intensification du signal. En présence de mélanges de colorants, il est également possible d'éluer sur une plaque TLC, toujours en présence du colloïde d'argent, et de mesurer le spectre SER sur chaque spot. En outre, la méthode SERRS peut aussi être appliquée in situ sur une fibre teinte en déposant une goutte de colloïde. Les résultats sont variés : soit le spectre est bien meilleur qu'avec l'extraction [72], soit la fluorescence a effectivement disparu mais l'intensification n'est pas vraiment évidente [73], ou aucune amélioration n'est visible. [70] La préparation des échantillons dure de quelques heures (in situ) à plus de 24h (digestion enzymatique) et nécessite une solide expérience dans le domaine. [72]

En résumé, les informations glanées dans ces publications scientifiques sont prometteuses. Elles démontrent, pour un nombre encore limité d'échantillons, l'utilité de la technique Raman dans l'analyse in situ de fibres teintées. Le choix du laser et la fluorescence régissent la qualité du spectre obtenu et semblent varier pour chaque série d'échantillons. Des analyses préliminaires s'imposent donc, afin de vérifier les résultats publiés par les différentes sources. De plus, en vue de constituer une base de données spectrales, un compromis dans le choix du laser est nécessaire, car les phénomènes de résonance semblent affecter les rapports d'intensités relatives des différentes bandes en fonction de la longueur d'onde excitatrice choisie.

2.3.3 Pouvoir discriminant

La spectroscopie Raman vient d'être largement évoquée dans l'analyse des fibres textiles teintées et non teintées. Même si sa complémentarité à la spectroscopie infrarouge a été évoquée brièvement, la technique a été présentée comme outil isolé de caractérisation. Il est également important de la comparer aux autres techniques constituant la séquence analytique des fibres textiles en criminalistique.

Deux études récentes [74-75] ont justement évalué l'apport de la spectroscopie Raman en complémentarité aux autres techniques utilisées pour l'expertise de fibres (Table II-1).

Thomas [74] a étudié 11 échantillons de fibres de coton gris/noir et bleu teintées avec un mélange de trois colorants réactifs (références) et 100 échantillons de fibres de coton noir et bleu collectées sur des sièges de cinéma (street samples) et déjà étudiées en MSP UV-Vis. [76] Elle a donc choisi de comparer la discrimination de fibres de coton gris/noir et bleu par les techniques MSP UV-Vis et Raman. Le choix des sources excitatrices en spectroscopie Raman s'est basé sur son étude préliminaire des échantillons de référence. [69]

Buzzini [75] a étudié 60 colorants purs en poudre appartenant à diverses classes chimiques et 180 échantillons de fibres : 20 acryliques, 20 cotons et 20 laines, de couleurs noire, bleue et rouge, constituant des vêtements collectés dans son entourage (street samples). Ce choix est motivé par les études de populations existant dans la littérature [77], et exclut en particulier la sélection de coton bleu de type denim. Les fibres ont été analysées en

spectroscopie Raman avec tous les lasers à sa disposition et les pouvoirs discriminants ont été comparés à ceux des techniques conventionnelles comme la microscopie, la MSP UV-Vis et la chromatographie sur couche mince (TLC).

Table II-1 : comparaison des études Raman menées par Thomas [74] et Buzzini [75]

	Thomas [74]	Buzzini [75]
Echantillons	<ul style="list-style-type: none"> - 11 cotons gris/noir et bleus teints avec des mélanges de colorants réactifs connus (références) - 100 cotons gris/noir et bleus (street samples) 	<ul style="list-style-type: none"> - 60 cotons noir, bleu, rouge - 60 laines noire, bleue, rouge - 60 acryliques noire, bleue, rouge (street samples) - 60 colorants en poudre (références)
Conditionnement	<ul style="list-style-type: none"> - colorant : dilué H₂O puis séché en film mince sur support Al - fibre : in situ sur collant double face - fibre montée en résine XAM 	<ul style="list-style-type: none"> - fibre : in situ étirée sur support Al
Raman	<ul style="list-style-type: none"> - lasers 633 et 785 nm - objectif : 50× - correction ligne de base par régression polynôme ordre 2 ou 4 	<ul style="list-style-type: none"> - lasers 514, 633, 785 et 830 nm - objectif : 100× - correction ligne de base - lissage
Autres techniques	<ul style="list-style-type: none"> - MSP-Vis 400-700 nm (références) - MSP UV-Vis 300-700 nm (street samples) 	<ul style="list-style-type: none"> - microscopie - MSP UV-Vis 250-700 nm - TLC (touffe de fibres)
Comparaison	Pouvoir discriminant (examen visuel des spectres)	
Chimiométrie	PCA + (L)DA	/

Les spectres Raman des échantillons de coton noir et bleu sont généralement dominés par le signal Raman du colorant majoritaire. En effet, le colorant noir ou bleu a dû être appliqué en haute concentration par rapport aux autres colorants minoritaires. Dans le cas des échantillons de coton gris, la plus faible concentration du colorant noir ou bleu autorise l'apparition dans le spectre Raman de pics caractéristiques d'un des colorants minoritaires. [74] La fluorescence est prépondérante avec le laser 633 nm pour les acryliques (toutes couleurs confondues) et les cotons rouges, mais ce laser est tout de même informatif avec les laines et les cotons bleus et noirs. On observe une bonne complémentarité des lasers 514 et 785 nm pour discriminer l'ensemble des échantillons, avec une prédilection du laser 514 nm pour les bleus et du laser 785 nm pour les rouges. Dans le cas des acryliques, l'utilisation des lasers NIR introduit dans le spectre du colorant des pics attribuables au polymère, et parfois au dioxyde de titane utilisé comme agent de matage. [75]

Le pouvoir discriminant (Discrimination Power, DP) [78] d'une technique ou de plusieurs techniques combinées consiste à comparer deux à deux tous les échantillons de la population envisagée et de déterminer si la technique (ou les techniques combinées) permet de les discriminer.

Au bilan, la valeur du DP se calcule facilement à l'aide de l'équation suivante :

$$DP = \frac{(\text{nombre de paires discriminées})}{(\text{nombre de paires possibles})}$$

Le pouvoir discriminant de la spectroscopie Raman dans l'étude des fibres de coton gris/noir et bleu (Table II-2) est inférieur à celui de la MSP-Vis et UV-Vis, mais la combinaison des deux techniques apporte une plus-value indéniable au pouvoir discriminant. L'auteur encourage donc à inclure la spectroscopie Raman dans la séquence analytique, directement après la microspectrophotométrie visible. [74]

Table II-2 : pouvoirs discriminants obtenus par Thomas [74]

	Raman 633 nm	Raman 785 nm	MSP	MSP + Raman 785 nm
Références	0,85	0,87	0,93	0,98
Street samples	/	0,80	0,83	0,96

La séquence analytique des fibres textiles est à juste titre basée sur la microscopie et la MSP, qui offrent les meilleurs pouvoirs discriminants (Table II-3). Cependant, ces deux techniques ont une faiblesse pour l'analyse des cotons rouges, là précisément où la TLC ne peut leur venir en aide, mais où la spectroscopie Raman peut aider à discriminer. De manière générale, on constate que la technique Raman est, via au moins un de ses lasers, équivalente ou meilleure à la TLC.

Table II-3 : pouvoirs discriminants obtenus par Buzzini pour les différentes techniques d'analyse des fibres acryliques, de coton et de laine de couleurs bleue, noire et rouge [75]

	Raman				Microscopie	MSP	TLC
	514	633	785	830			
Acr. bleu	0,69	-	0,78	0,84	0,98	0,98	0,86
Acr. noir	0,52	-	0,69	0,73	0,88	0,80	0,84
Acr. rouge	0,53	-	0,69	0,73	0,96	0,92	0,75
Cot. bleu	0,70	0,60	0,65	0,65	0,94	0,93	0,56
Cot. noir	0,69	0,58	0,58	0,50	0,82	0,86	0,66
Cot. rouge	-	-	0,49	0,52	0,38	0,58	0,10
WO bleue	0,72	0,71	0,44	0,58	0,96	0,98	0,89
WO noire	0,82	0,82	0,80	0,80	0,62	0,91	0,94
WO rouge	0,27	0,20	0,94	0,93	0,86	0,98	0,83

L'intensité des zones grisées marque l'augmentation du DP > 0,60 puis > à 0,80

La comparaison des deux études montre que les DP pour les cotons bleu et noir sont assez voisins en MSP, mais différent en Raman à 785 nm. Cette différence peut s'expliquer par le nombre d'échantillons étudiés. En effet, les cotons bleu et noir ont en bonne partie les

profils Raman des colorants Reactive Black 5 et Sulphur Black 1, et constituent deux groupes forts peuplés. Ceci laisse statistiquement peu de variabilité dans un groupe de 20 échantillons par opposition à un groupe de 100 échantillons et explique par la même occasion le plus faible DP observé par Buzzini au regard de celui de Thomas.

Enfin, l'utilisation de techniques chimiométriques apporte un critère plus objectif que la comparaison visuelle des spectres et permet en outre d'augmenter considérablement le pouvoir discriminant de la spectroscopie Raman. Ce dernier évolue de 0,873 (comparaison visuelle) à 0,982 (comparaison visuelle suivie de PCA + DA) et devient équivalent à la combinaison des techniques MSP-Vis et Raman. [74]

2.4 RAMAN ET CHIMIOMÉTRIE

L'interprétation des spectres est depuis longtemps automatisée par l'utilisation de bases de données spectrales. L'identification sans équivoque d'un composé par son spectre Raman nécessite de posséder la référence correspondante dans la base de données et par conséquent, de disposer d'un très grand nombre de données référencées. Pour contourner les lacunes d'identification, des techniques de classement peuvent être employées pour attribuer un spectre inconnu à une ou plusieurs classes chimiques. Elles sont basées sur des critères de décision obtenus par traitements mathématiques et font partie des techniques d'analyse statistique multivariée (ou chimiométriques). [79]

En effet, un spectre peut être considéré comme un ensemble d'objets dans un espace à multiples dimensions. Chaque nombre d'onde du spectre constitue un des axes de cet espace et les intensités fournissent les coordonnées dans l'espace. Les techniques chimiométriques ont pour rôle de mettre en avant l'information chimique capable de grouper ou de distinguer des échantillons, notamment à travers la classe chimique de leur molécule. [79] Les spectre Raman sont un bon exemple de données multivariées puisqu'ils possèdent, en plus d'un grand nombre de données, d'autres caractéristiques pouvant diminuer les capacités de prédiction :

- la colinéarité des données dans un même spectre,
- le bruit spectral,
- la fluorescence,
- la variabilité des intensités entre spectres. [80]

L'analyse en composantes principales (PCA) est une technique non supervisée de réorganisation de l'information contenue dans une série de variables, elle devient particulièrement utile en présence d'un grand nombre de données comme en spectroscopie. Cette méthode se base sur la majorité de la variabilité entre les données pour définir un nouveau jeu de variables non corrélées appelées composantes principales (PC). L'usage de la PCA est avant tout de réduire la dimensionnalité des données (typiquement 1000 à 2000 points pour un spectre Raman) à moins de 20 PC dans lesquelles est concentré un très haut

pourcentage de l'information Raman spécifique. [81] En présence d'échantillons purs, le modèle PCA permet de grouper ou de différencier les échantillons (clustering) grâce aux différences spectrales mises en lumière par la PCA. [82] Ces résultats peuvent paraître attrayants [83] de prime abord mais rien dans le modèle PCA n'autorise à se fier à ce classement des échantillons. [82] Plusieurs exemples montrent que la PCA seule ne permet pas toujours de différencier des espèces moléculaires ou des mélanges de diverses origines, alors qu'appliquer une technique supervisée sur les résultats de la PCA résout ce problème en fournissant un degré de confiance sur le classement obtenu. [82,84]

L'analyse discriminante (DA) est une technique supervisée appropriée pour classer des échantillons sur base des résultats fournis par la PCA. La LDA (Linear Discriminant Analysis) a été appliquée avec succès sur des spectres Raman pour différencier des échantillons d'indigo naturel et synthétique [67], des échantillons d'ivoires [85] ou des échantillons de fibres de coton teintées. [74] L'analyse discriminante peut aussi s'appliquer sur les résultats d'une PLS (Partial Least Square) et permettre une légère amélioration du classement comme dans l'exemple de tissus adipeux. [86] Une étude comparative [87] des techniques LDA, PLS-DA et SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) sur des spectres Raman de fluides corporels montre que les trois techniques sont équivalentes. L'analyse SIMCA se concentre sur la modélisation de chaque classe en travaillant sur des modèles PCA séparés plutôt que de trouver l'élément de classement optimal. Elle réalise une discrimination rapide entre les classes étudiées et une prédiction d'appartenance pour de nouveaux échantillons. Les techniques LDA et PLS-DA recherchent les éléments pour une discrimination optimale au sein d'un modèle global sur l'ensemble des classes. La PLS-DA tend même à montrer de possibles sous-clusters au sein de certaines classes. [87]

Les différentes études mentionnées font généralement référence à des prétraitements des spectres Raman afin d'améliorer les résultats obtenus en chimométrie. Une étude de Heraud [88] s'est focalisée sur les effets de ces prétraitements sur les résultats PLS et SIMCA. Les prétraitements étudiés sont la correction de ligne de base (Baseline Correction), la correction de la diffusion (Multiplicative Scatter Correction ou Standard Normal Variate), la dérivée première et seconde de Savitsky-Golay (First and Second Derivative). Les spectres de faible rapport signal sur bruit (pic dominant inférieur à 5000 counts) sont exclus des calculs. Les meilleurs résultats SIMCA sont obtenus sur les données brutes et une dérivée (première ou seconde) conduit aux meilleurs résultats en PLS. [88] Toutefois, il semble toujours pertinent de corriger les différences spectrales non spécifiques comme la fluorescence (par une correction de ligne de base) et la variabilité des intensités Raman (standardisation) afin de concentrer l'étude de la variabilité sur l'information chimique spécifique. [89-90] Il faut distinguer la standardisation de l'intensité arbitraire Raman du concept de normalisation qui peut parfois sous-entendre une soustraction de la moyenne, une division par l'écart-type ou encore une standardisation pouvant influencer le rapport d'intensité des pics. Ce type de prétraitement ne devient judicieux que lorsque l'information Raman des spectres est maîtrisée. [90]

La plupart des études mentionnées ont concerné des populations de spectres très voisins. En effet, les classes d'échantillons se caractérisaient souvent par un profil Raman similaire avec de faibles différences spectrales (pics minoritaires, changements de rapports d'intensités, etc.) provenant des différentes origines des échantillons ou par des profils Raman très différents dont les spectres à l'intérieur de chaque classe sont quasiment des répliques. La seule étude qui concerne des classes chimiques différentes d'échantillons dont les spectres à l'intérieur de chaque classe correspondent à des molécules différentes est celle de Vandenaabeele [89], qui attribue un échantillon inconnu par calcul de la distance Euclidienne au modèle PCA global.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.V. Raman & K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature* **1928**, 121(3048), 501-502.
- [2] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill : Great Britain, 1977.
- [3] B. Gilbert, *Spectrométrie Raman*, Notes de cours, Université de Liège, 2005.
- [4] T.J. Dines, *Resonance Raman Theory*.
<http://www.personal.dundee.ac.uk/~tjdines/Raman/RRTHEORY.HTM> Consulté en juin 2006.
- [5] E. Smith & G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Chapters 4-6, J. Wiley & Sons, Ltd. : Chichester, 2005.
- [6] M. Schmitt & J. Popp, Raman spectroscopy at the beginning of the 21st century, *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37(1-3), 20-28.
- [7] P. Klaeboe, G.A. Guirgis, W. Witkowski, A. Horn & C.J. Nielsen, Vibrational spectroscopic studies, conformations and quantum chemical calculations of 3,3,3-trifluoropropyl-silane and 3,3,3-trifluoropropylsilane-*d*₃, *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37(1-3), 29-51.
- [8] N. Krins, A. Rulmont, J. Grandjean, B. Gilbert, L. Lepot, R. Cloots & B. Vertruyen, Structural and electrical properties of tellurovanadate glasses containing Li₂O, *Solid State Ionics* **2006**, 177(35-36), 3147-50.
- [9] K. De Wael, L. Lepot, F. Gason & B. Gilbert, In search of blood - Detection of minute particles using spectroscopic methods, *Forensic Science International* **2008**, 180(1), 37-42.
- [10] K. Virkler & I.K. Lednev, Blood species identification for forensic purposes using Raman spectroscopy combined with advanced statistical analysis, *Analytical Chemistry* **2009**, 81(18), 7773-77.
- [11] J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenaabeele & L. Moens, Reference database of Raman spectra of biological molecules, *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, 38(9), 1133-47.
- [12] K. Virkler & I.K. Lednev, Raman spectroscopy offers great potential for the nondestructive confirmatory identification of body fluids, *Forensic Science International* **2008**, 181(1-3), 1-5.
- [13] K. Virkler & I.K. Lednev, Analysis of body fluids for forensic purposes: From laboratory testing to non-destructive rapid confirmatory identification at a crime scene, *Forensic Science International* **2009**, 188(1-3), 1-17.
- [14] K. Virkler & I.K. Lednev, Raman spectroscopic signature of semen and its potential application to forensic body fluid identification, *Forensic Science International* **2009**, 193(1-3), 56-62.
- [15] J. Wolfe & D.L. Exline, Characterization of condom lubricant components using Raman spectroscopy and Raman chemical imaging, *Journal of Forensic Sciences* **2003**, 48(5), 1-10.
- [16] T. Coyle & N. Anwar, A novel approach to condom lubricant analysis: In-situ analysis of swabs by FT-Raman spectroscopy and its effects on DNA analysis, *Science & Justice* **2009**, 49(1), 32-40.
- [17] S. Farquharson, L. Grigely, V. Khitrov, W. Smith, J.F. Sperry & G. Fenerty, Detecting *Bacillus cereus* spores on a mail sorting system using Raman spectroscopy (pages 82-86), *Journal of Raman Spectroscopy* **2004**, 35(1), 82-86.
- [18] C. Cheng, T.E. Kirkbride, R.J. Lacey, D.N. Batchelder & T.G. Sheldon, In situ detection and identification of trace explosives by Raman microscopy, *Journal of Forensic Sciences* **1995**, 40(1), 31-37.
- [19] J. Akhavan, Analysis of high-explosive samples by Fourier transform Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* **1991**, 47(9-10), 1247-50.
- [20] H.S. Sands, I.P. Hayward, T.E. Kirkbride, R. Bennett, R.J. Lacey & D.N. Batchelder, UV-excited resonance Raman spectroscopy of narcotics and explosives, *Journal of Forensic Sciences* **1998**, 43(3), 509-513.
- [21] E.M.A. Ali, H.G.M. Edwards, M.D. Hargreaves & I.J. Scowen, Detection of explosives on human nail using confocal Raman microscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, 40(2), 144-149.
- [22] E.M.A. Ali, H.G.M. Edwards & I.J. Scowen, Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, 40(12), 2009-2014.
- [23] P. Buzzini & G. Massonet, *Revue internationale de criminologie et de Police technique et scientifique* **2005**, LVIII(3), 363-379.

- [24] I.R. Lewis, N.W. Daniel, N.C. Chaffin, P.R. Griffiths & M.W. Tungol, Raman spectroscopic studies of explosive materials: towards a fieldable explosives detector, *Spectrochimica Acta Part A* **1995**, 51(12), 1985-2000.
- [25] N. Gupta & R. Dahmani, AOTF Raman spectrometer for remote detection of explosives, *Spectrochimica Acta Part A* **2000**, 56(8), 1453-56.
- [26] S.D. Harvey, M.E. Vucelick, R.N. Lee & B.W. Wright, Blind field test evaluation of Raman spectroscopy as a forensic tool, *Forensic Science International* **2002**, 125(1), 12-21.
- [27] S.E.J. Bell, D. Thornburn Burns, A.C. Dennis & J.S. Speers, Rapid analysis of ecstasy and related phenethylamines in seized tablets by Raman spectroscopy, *The Analyst* **2000**, 125(3), 541-544.
- [28] M.D. Hargreaves, K. Page, T. Munshi, R. Tomsett, G. Lynch & H.G.M. Edwards, Analysis of seized drugs using portable Raman spectroscopy in an airport environment – a proof of principle study, *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39(7), 873-880.
- [29] M.D. Hargreaves, A.D. Burnett, T. Munshi, J.E. Cunningham, E.H. Linfield, A.G. Davies & H.G.M. Edwards, Comparison of near infrared laser excitation wavelengths and its influence on the interrogation of seized drugs-of-abuse by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, 40(12), 1974-1983.
- [30] J.S. Day, H.G.M. Edwards, S.A. Dobrowski & A.M. Voice, The detection of drugs of abuse in fingerprints using Raman spectroscopy I : latent fingerprints, *Spectrochimica Acta Part A* **2004**, 60(3), 563-568.
- [31] J.S. Day, H.G.M. Edwards, S.A. Dobrowski & A.M. Voice, The detection of drugs of abuse in fingerprints using Raman spectroscopy II : cyanoacrylate-fumed fingerprints, *Spectrochimica Acta Part A* **2004**, 60(8-9), 1725-1730.
- [32] M.J. West & M.J. Went, The spectroscopic detection of drugs of abuse on textile fibres after recovery with adhesive lifters, *Forensic Science International* **2009**, 189(1-3), 100-103.
- [33] M.R. Witkowski, The use of Raman spectroscopy in the detection of counterfeit and adulterated pharmaceutical products, *American Pharmaceutical Review* **2005**, Jan/Feb.
- [34] M. de Veij, P. Vandenabeele & L. Moens, Detection of counterfeit erectile dysfunction drugs with Raman spectroscopy, *Spectroscopy Europe* **2008**, 20(3), 7-10.
- [35] M. de Veij, P. Vandenabeele, T. De Beer, J.P. Remon & L. Moens, Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, 40(3), 297-307.
- [36] W.D. Mazzella & P. Buzzini, Raman spectroscopy of blue gel pen inks, *Forensic Science International* **2005**, 152(2-3), 241-247.
- [37] I. Geiman, M. Leona & J.R. Lombardi, Application of Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Scattering to the Analysis of Synthetic Dyes Found in Ballpoint Pen Inks, *Journal of Forensic Sciences* **2009**, 54(4), 947-952.
- [38] J. Zieba-Palus & M. Kunicki, Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks, *Forensic Science International* **2006**, 158(2-3), 164-172.
- [39] M. Claybourn & M. Ansell, Using Raman spectroscopy to solve crime : inks, questioned documents and fraud, *Science & Justice* **2000**, 40(4), 261-271.
- [40] W.D. Mazzella, A. Mathieu & P. Buzzini, Micro-Raman spectroscopy of color inkjet printed documents, *Journal of the American Society of Questioned Document Examiners* **2006**, 9(1), 1-8.
- [41] K.W.C. Poon, I.R. Dadour & A.J. McKinley, In situ chemical analysis of modern organic tattooing inks and pigments by micro-Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39(9), 1227-1237.
- [42] P. Buzzini, G. Massonnet & F. Monard Sermier, The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics : case studies, *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37(9), 922-931.
- [43] J. De Gelder, P. Vandenabeele, F. Govaert & L. Moens, Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* **2005**, 36(11), 1059-67.
- [44] P. Vandenabeele, H.G.M. Edwards & L. Moens, A decade of Raman spectroscopy in Art and Archaeology, *Chemical Reviews* **2007**, 107(3), 675-686.
- [45] L. Lepot, S. Denoël & B. Gilbert, The technique of the mural paintings of the Tournai Cathedral, *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37(10), 1098-1103.
- [46] R.J.H. Clark, *Raman Spectroscopic Library*.
<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman> Consulté en juin 2005.

- [47] F. Schulte, K.-W. Brzezinka, K. Lutzenberger, H. Stege & U. Panne, Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art, *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39(10), 1455-1463.
- [48] P.L. Lang, J.E. Katon, J.F. O'Keefe & D.W. Schiering, The identification of fibers by infrared and Raman microspectroscopy, *Microchemical Journal* **1986**, 34(3), 319-331.
- [49] L.-L. Cho, Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy, *Forensic Science Journal* **2007**, 6(1), 55-62.
- [50] I.P. Keen, G.W. White & P.M. Fredericks, Characterization of fibers by Raman microprobe spectroscopy, *Journal of Forensic Sciences* **1998**, 43(1), 82-89.
- [51] J.V. Miller & E.G. Bartick, Forensic analysis of single fibers by Raman spectroscopy, *Applied Spectroscopy* **2001**, 55(12), 1729-1732.
- [52] H.G.M. Edwards, W. Farwell & A.C. Williams, FT-Raman spectrum of cotton : a polymeric biomolecular analysis, *Spectrochimica Acta Part A* **1994**, 50(4), 807-811.
- [53] A.H. Kupstov, Applications of Fourier transform Raman spectroscopy in forensic science, *Journal of Forensic Sciences* **1994**, 39(2), 305-318.
- [54] Y. Liu, S. Kokot & T.J. Sambhi, Vibrational spectroscopic investigation of Australian cotton cellulose fibres – Part 1 A Fourier transform Raman study, *The Analyst* **1998**, 123(4), 633-636.
- [55] C. Paris & C. Coupry, Fourier transform Raman spectroscopic study of the first cellulose-based artificial materials in heritage, *Journal of Raman Spectroscopy* **2005**, 36(1), 77-82.
- [56] J.S. Church, A.S. Davie, D.W. James, W.-H. Leong & D.J. Tucker, New cell for the Fourier transform Raman analysis of fiber and textile samples, *Applied Spectroscopy* **1994**, 48(7), 813-817.
- [57] J.R. Durig, W.M. Zunic, T.G. Costner & G.A. Guirgis, Fourier transform Raman spectroscopy of brightly colored commercially available dyestuffs and pigments, *Journal of Raman Spectroscopy* **1993**, 24(5), 281-285.
- [58] N.C. Scherrer, S. Zumbuehl, F. Delavy, A. Fritsch & R. Kuehnen, Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints : Raman spectra reference collection, *Spectrochimica Acta Part A* **2009**, 73(3), 505-524.
- [59] P. Vandenebee, L. Moens, H.G.M. Edwards & R. Dams, Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies, *Journal of Raman Spectroscopy* **2000**, 31(6), 509-517.
- [60] A.J. Barnes, M.A. Majid, M.A. Stuckey, P. Gregory & C.V. Stead, The resonance Raman spectra of Orange II and para Red : molecular structure and vibrational assignment, *Spectrochimica Acta Part A* **1985**, 41(4), 629-635.
- [61] C.H. Munro, W.E. Smith & P.C. White, Qualitative and semi-quantitative trace analysis of acidic monoazo dyes by surface enhanced resonance Raman scattering, *The Analyst* **1995**, 120(4), 993-1003.
- [62] N. Everall, An investigation of the potential of near-IR Raman spectroscopy for recording non-resonance Raman spectra of azo dyes, *Spectrochimica Acta Part A* **1993**, 49(5-6), 727-730.
- [63] D. Bourgeois & S.P. Church, Studies of dyestuffs in fibres by Fourier transform Raman spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* **1990**, 46(2), 295-301.
- [64] G. Jochem & R.J. Lehnert, On the potential of Raman microscopy for the forensic analysis of coloured textile fibres, *Science & Justice* **2002**, 42(4), 215-221.
- [65] S. Kokot, N.A. Tuan & L. Rintoul, Discrimination of reactive dyes on cotton fabric by Raman spectroscopy and chemometrics, *Applied Spectroscopy* **1997**, 51(3), 387-395.
- [66] C. Coupry, G. Sagon & P. Gorguet-Ballesteros, Raman spectroscopic investigation of blue contemporary textiles, *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, 28(2-3), 85-89.
- [67] P. Vandenebee & L. Moens, Micro-Raman spectroscopy of natural and synthetic indigo samples, *The Analyst* **2003**, 128(2), 187-193.
- [68] T. Karapanayiotis, S.E. Jorge Vilar, R.D. Bowen & H.G.M. Edwards, Raman spectroscopic and structural studies of indigo and its four 6,6'-dihalogeno analogues, *The Analyst* **2004**, 129(7), 613-618.
- [69] J. Thomas, P. Buzzini, G. Massonnet, B. Reedy & C. Roux, Raman spectroscopy and the forensic analysis of black/grey and blue cotton fibres – Part 1. Investigation of the effects of varying laser wavelength, *Forensic Science International* **2005**, 152(7), 189-197.

- [70] G. Massonnet, P. Buzzini, G. Jochem, M. Stauber, T. Coyle, C. Roux, J. Thomas, H. Leijenhorst, Z. Van Zanten, K. Wiggins, C. Russell, S. Chabli & A. Rosengarten, Evaluation of Raman spectroscopy for the analysis of colored fibers : A collaborative study, *Journal of Forensic Sciences* **2005**, 50(5), 1-11.
- [71] F. Salpin, F. Trivier, S. Lecomte & C. Coupry, A new quantitative method : non-destructive study by Raman spectroscopy of dyes fixed on wool fibres, *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37(12), 1403-1410.
- [72] C.L. Brosseau, A. Gambardella, F. Casadio, C.M. Grzywacz, J. Wouters & R.P. Van Duyne, Ad-hoc surface-enhanced Raman spectroscopy methodologies for the detection of artist dyestuffs : Thin layer chromatography-surface enhanced Raman spectroscopy and in situ on the fiber analysis, *Analytical Chemistry* **2009**, 81(8), 3056-3062.
- [73] P.C. White, C.H. Munro & W.E. Smith, In situ surface enhanced resonance Raman scattering analysis of a reactive dye covalently bound to cotton, *The Analyst* **1996**, 121(6), 835-838.
- [74] J. Thomas, *Raman Spectroscopy for the Forensic Examination of Reactively Dyed Cotton*, PhD Thesis in Science, University of Technology Sydney, 2006.
- [75] P. Buzzini, *L'application de la spectroscopie Raman en criminalistique pour l'analyse du colorant des fibres textiles en acrylique, coton et laine*, Thèse de doctorat en sciences forensiques, Université de Lausanne, 2007.
- [76] S. Langdon, *The Evidential Value of Textile Fibres in Criminal Investigations*, University of Technology Sydney, 2003.
- [77] M.T. Webb-Salter & K. Wiggins, *Aids to Interpretation*, in J. Robertson & M. Grieve, *Forensic Examination of Fibres*, 2nd ed., Taylor & Francis, Ed. : London, 1999.
- [78] K. Smalldon & A. Moffat, The calculation of discriminating power for a series of correlated attributes, *Journal of the Forensic Science Society* **1973**, 13(4), 291-295.
- [79] W.O. George & D. Steele, *Computing Applications in Molecular Spectroscopy*, Chapter 6, The Royal Society of Chemistry : Cambridge, 1995.
- [80] T. Howley, M.G. Madden, M.-L. O'Connell & A.G. Ryder, *The effect of principal component analysis on machine learning accuracy with high dimensional spectral data*.
http://www.it.nuigalway.ie/m_madden/profile/pubs/kbs-2006b.pdf Consulté en août 2010.
- [81] A.M.C. Davies & T. Fearn, Back to basics: the principles of principal component analysis, *Spectroscopy Europe* **2004**, 16(6), 20-23.
- [82] A.M.C. Davies & T. Fearn, Back to basics: when you need more than principal component analysis, *Spectroscopy Europe* **2005**, 17(4), 37-39.
- [83] K.Y. Noonan, L.A. Tonge, O.S. Fenton, D.B. Damiano & K.A. Frederick, Rapid classification of simulated street drug mixtures using Raman spectroscopy and principal component analysis, *Applied Spectroscopy* **2009**, 63(7), 742-747.
- [84] M. Hedegaard & S. Hassing, Application of Raman dispersion spectroscopy in 3-way multivariate data analysis, *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39(4), 478-489.
- [85] R.H. Brody, H.G.M Edwards & A.M. Pollard, Chemometric methods applied to the differentiation of Fourier-transform Raman spectra of ivories, *Analytica Chimica Acta* **2001**, 427(2), 223-232.
- [86] J.R. Beattie, S.E.J. Bell, C. Borggaard, A.M. Fearon & B.W. Moss, Classification of adipose tissue species using Raman spectroscopy, *Lipids* **2007**, 42(7), 679-685.
- [87] V. Sikirzhyski, K. Virkler & I.K. Lednev, Discriminant analysis of Raman spectra for body fluid identification for forensic purposes, *Sensors* **2010**, 10(4), 2869-84.
- [88] P. Heraud, B.R. Wood, J. Beardall & D. McNaughton, Effects of pre-processing of Raman spectra on in vivo classification of nutrient status of microalgal cells, *Journal of Chemometrics* **2006**, 20(5), 193-197.
- [89] P. Vandenabeele, A. Hardy, H.G.M. Edwards & L. Moens, Evaluation of a principal components-based searching algorithm for Raman spectroscopic identification of organic pigments in 20th century artwork, *Applied Spectroscopy* **2001**, 55(5), 525-533.
- [90] J.R. Beattie, J.V. Glenn, M.E. Boulton, A.W. Stitt & J.J. McGarvey, Effect of signal intensity normalization on the multivariate analysis of spectral data in complex 'real-world' datasets, *Journal of Raman Spectroscopy* **2009**, 40(4), 429-435.

CHAPITRE 3 – OBJECTIFS DE LA THÈSE

CHAPITRE 3 – OBJECTIFS DE LA THÈSE

3.1 Axes généraux.....	57
3.2 Cas des mélanges de colorants.....	58
3.3 Spectroscopie Raman et classes chimiques.....	58

3.1 AXES GÉNÉRAUX

La spectroscopie Raman est décrite dans la littérature comme une technique bien adaptée à la criminalistique et en particulier à l'étude des colorants pour fibres textiles (cf. Chapitre 2). Cette technique permet une analyse moléculaire spécifique à l'échelle microscopique et est non destructive de l'échantillon.

Toutefois, l'analyse de colorants sur fibres textiles démontre aussi des faiblesses :

- la présence de fluorescence parasitant le signal Raman est parfois importante et constitue un inconvénient majeur de la technique,
- la fibre textile sur laquelle est déposé le colorant étudié peut aussi démontrer un signal Raman qui va interférer avec celui du colorant.

Ces deux aspects vont être envisagés tout au long du travail à travers l'étude de colorants en poudre ou en teinture sur des fibres de polyamide et de coton. L'ensemble des résultats pourra peut-être permettre de répondre aux questionnements suivants :

- la présence de fluorescence est-elle systématique, aléatoire et/ou prédictible avec certaines sources excitatrices ?
- cette fluorescence est-elle générée par le colorant ou la fibre ?
- dans quelle proportion la fluorescence masque-t-elle totalement le signal Raman ?
- le signal Raman du colorant domine-t-il systématiquement celui de la fibre ?
- la limite de détection de la technique peut-elle être clairement définie ?

Dans la pratique, la spectroscopie Raman doit s'inscrire dans le processus analytique des fibres textiles en criminalistique et cette place dépend intimement du conditionnement des échantillons. En résumé, l'analyse Raman des fibres est-elle possible:

- sur des échantillons préparés pour la microscopie dans un conditionnement en verre avec une résine de montage, s'intégrant très rapidement au processus analytique des fibres ?
- uniquement sur des échantillons in situ, nécessitant un changement de préparation des échantillons, consommateur de temps, tout comme la spectroscopie infrarouge ?

Les réponses à ces différents questionnements pourront aider à trouver la place de la spectroscopie Raman dans l'expertise des fibres en criminalistique. En effet, la mesure directe sur des échantillons préparés pour la microscopie et l'obtention dans la majorité des mesures d'un signal spécifique peuvent faire de la spectroscopie Raman une technique applicable en routine dans le processus d'examen des fibres en criminalistique. A contrario, un changement de préparation des échantillons et des problèmes de fluorescence pourraient empêcher son utilisation systématique.

3.2 CAS DES MÉLANGES DE COLORANTS

La spectroscopie Raman a été testée sur des colorants individuels connus, sur des mélanges de colorants connus en proportions inconnues et sur des mélanges de colorants inconnus en proportions inconnues (cf. Chapitre 2).

Ces études ont mis en évidence un comportement Raman différent des colorants. Certains sont de meilleurs diffuseurs Raman et vont dominer le signal Raman d'un mélange de colorants. A l'opposé, d'autres colorants vont être dominés en tant que faibles diffuseurs Raman. Cependant, l'utilisation de plusieurs sources excitatrices peut aider à détecter plusieurs constituants d'un mélange.

Une étude systématique de mélanges de colorants connus en proportions connues s'impose donc pour évaluer la capacité de la spectroscopie Raman à détecter les différents constituants d'un mélange. Elle devra mélanger en proportions diverses de faibles, moyens et bons diffuseurs Raman, avec différentes intensités de fluorescence, pour envisager les différentes possibilités d'analyse des échantillons réels.

3.3 SPECTROSCOPIE RAMAN ET CLASSES CHIMIQUES

La spectroscopie Raman apporte une information spectrale spécifique de l'échantillon et permet parfois d'identifier la substance mesurée, notamment à l'aide de bases de données spectrales. Cette identification n'est pas toujours nécessaire quand il s'agit de comparer analytiquement des fibres en traces à une matière textile de référence. Par contre, si l'on désire interpréter les résultats analytiques dans un contexte criminalistique, il est important de pouvoir définir la rareté du/des colorants mesurés, par exemple, en les identifiant.

Malheureusement, les bases de données Raman commerciales ne sont pas encore développées au même niveau que celles de la spectroscopie infrarouge et dans le cas des colorants pour fibres textiles, l'offre est quasiment inexistante. L'ensemble des mesures réalisées dans le cadre de ce travail pourra donc aider à construire des bases de données dédiées à l'étude de fibres textiles en criminalistique.

Néanmoins, la variété des colorants pour textiles est telle qu'il n'est pas toujours possible d'identifier le colorant par mesure de son signal Raman. Sans identification, la rareté d'un colorant peut encore être estimée par son appartenance à une classe chimique de colorants. En effet, la fréquence d'utilisation de certaines classes chimiques pour divers types de fibres textiles est relativement connue dans la littérature. Par exemple, les classes chimiques azo et anthraquinones sont très fréquentes dans la teinture du coton (cf. Chapitre 1).

La classe chimique d'un colorant pourrait être définie par la présence de pics Raman spécifiques à certaines liaisons ou à certains motifs propres à la classe chimique. Ces pics peuvent être recherchés de deux manières différentes :

- visuellement en recherchant ces pics dans différents spectres appartenant à la même classe chimique (approche empirique),
- en appliquant un traitement d'analyse statistique multivariée qui va mettre en évidence l'information pertinente pour distinguer les spectres appartenant à différentes classes chimiques et classer un nouveau spectre inconnu (approche chimiométrique).

L'approche chimiométrique est une méthode plus objective car moins sujette à l'appréciation de l'expérimentateur dans l'interprétation du spectre Raman. Un ensemble de spectres appartenant à différentes classes chimiques vont tout d'abord subir une réduction des données par analyse en composantes principales (PCA) qui va concentrer l'information pertinente de cette collection de spectres. Ensuite, une technique d'attribution de classes (SIMCA) sera appliquée aux résultats PCA pour tenter de construire un modèle capable de rejeter ou d'attribuer un spectre inconnu à une des classes chimiques de notre collection de spectres.

CHAPITRE 4 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

CHAPITRE 4 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

4.1 Préparation des échantillons	63
4.2 Techniques analytiques	63
4.2.1 Stéréomicroscopie.....	63
4.2.2 Microscopie optique.....	63
4.2.3 Microspectrophotométrie dans le domaine visible.....	65
4.2.4 Spectroscopie Raman.....	66
4.3 Traitement des données	67
4.3.1 Données microscopiques et MSP.....	67
4.3.2 Données Raman.....	68
4.3.3 Bases de données spectrales.....	68
4.3.4 Traitements statistiques.....	69
Bibliographie.....	70

4.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons de colorants en poudre ont été fournis par la firme Crompton & Knowles (Bruxelles), par la manufacture de tapis de billard Iwan Simonis (Verviers) ainsi qu'achetés chez divers fournisseurs.

Les poudres ont été analysées in situ en déposant quelques grains sur une lame de verre pour microscopie. Une autre méthode consiste à diluer la poudre dans de l'eau désionisée et de l'évaporer sur une lame de verre pour microscopie couverte d'une feuille d'aluminium. [1]

Les fibres textiles proviennent d'échantillons de tissus. Les échantillons de polyamide teints avec des colorants purs ont été fournis par la firme Crompton & Knowles (Bruxelles), ceux-là même correspondant aux colorants en poudre. Les échantillons de coton teint et non teint ont été collectés dans des catalogues de présentation de fabricants textiles (legs de l'Ecole Supérieure des Textiles, Verviers).

Les fibres textiles sont prélevées du tissu sous le stéréomicroscope. Elles sont déposées sur une lame de verre pour microscopie et couvertes d'un couvre-lame en verre fixé à l'aide d'une résine de montage (Histomount, National Diagnostics). L'ensemble constitue un milieu isotrope idéal pour l'analyse des fibres textiles en microscopie et en microspectrophotométrie dans le domaine visible. Ce montage sert également à la préservation des fibres textiles expertisées au laboratoire Fibres et Textiles de l'INCC. Les fibres textiles analysées in situ sont quant à elles étirées à l'aide de papier collant à leurs extrémités sur une lame de verre pour microscopie.

Les conditions exactes de préparation des échantillons seront rappelées dans les différents chapitres expérimentaux avant d'exposer les résultats des mesures qui en découlent.

4.2 TECHNIQUES ANALYTIQUES

4.2.1 Stéréomicroscopie

Le stéréomicroscope est de marque Leica MZPF. Il dispose d'un éclairage annulaire en réflexion et offre un grossissement de 8 à 100×

4.2.2 Microscopie optique

Le microscope de recherche est de marque Leica DMRXP. Il dispose notamment d'un éclairage en transmission (champ clair) et d'une source à vapeur de mercure (épifluorescence). L'observation est réalisée avec un objectif 40× (Leica Plan Fluotar, N.A. 0,70) à travers des oculaires 10× (Leica HC Plan 10×/22).

La microscopie en champ clair (lumière transmise) est utilisée pour observer la morphologie et la couleur de la fibre. Elle permet également de photographier les fibres à l'aide d'une caméra digitale (Nikon Digital Sight). L'illumination optimale est obtenue par un réglage de Köhler effectué à chaque allumage de l'appareillage.

La microscopie à épifluorescence consiste à observer sur fond noir les couleurs de fluorescence émises par les fibres textiles illuminées à différentes longueurs d'onde. Le microscope est équipé de trois filtres permettant de sélectionner une excitation dans l'UV (Filtre A, BP340-380, D400, LP425), dans le bleu-violet (Filtre H3, BP420-490, D510, LP515) et dans le vert (Filtre N2.1, BP515-560, D580, LP590), à partir de la source à vapeur de mercure.

La microscopie de polarisation est assurée par l'utilisation de filtres polarisants dans le trajet optique, de part et d'autre de l'échantillon observé. L'observation du dichroïsme se fait au moyen d'un seul filtre placé sur le trajet de la lumière, le polariseur. L'observation des couleurs d'interférence et la mesure de la biréfringence se font en polarisation croisée à l'aide d'un polariseur et d'un analyseur placés à 90°.

Certaines substances teintes absorbent la lumière différemment si elles sont observées selon des orientations différentes en lumière polarisée linéairement. Ce phénomène de pleiochromisme est connu pour les minéraux. Le terme dichroïsme est utilisé pour des matériaux possédant deux axes principaux. Le dichroïsme linéaire est utilisé pour des études d'orientation de polymères et pour des substances biologiques. [2-3] Dans le contexte des fibres textiles, cette propriété est caractéristique pour chaque combinaison de fibre et colorant(s). Afin d'obtenir un dichroïsme, les groupements fonctionnels des chaînes moléculaires devront s'orienter selon une direction préférentielle. Grâce à leur cristallinité, cette condition est remplie pour la plupart des fibres. Une autre condition est que les molécules de colorant soient orientées selon les chaînes moléculaires. Pour cela, les colorants doivent avoir une certaine affinité pour la fibre (le substrat) et démontrer des interactions avec le polymère de la fibre. Ces interactions sont des forces de Van der Waals, des interactions dipolaires, des ponts hydrogène, des interactions ioniques ou des liens covalents (colorants réactifs). Les interactions des molécules avec les chaînes se passent principalement dans les zones amorphes plus accessibles où le colorant peut pénétrer. Un dichroïsme apparaît donc seulement quand chaînes et colorants sont alignés de manière favorable.

En pratique, le dichroïsme d'une fibre teinte est vérifié en observant la couleur de la fibre quand celle-ci est disposée selon la direction du polariseur. Puis, la platine est tournée de 90° afin d'observer la couleur de la fibre dans la position perpendiculaire. Des fibres possédant un dichroïsme auront des couleurs différentes dans les deux positions d'observation. Ce changement de couleur se manifeste généralement par un changement d'intensité de la couleur, mais parfois aussi par une variation de la teinte (coloris).

Dans la plupart des cas, des fibres dichroïques auront des couleurs plus saturées si la fibre et le plan de polarisation sont orientés parallèlement. Par contre, ces fibres démontreront des couleurs plus pâles en position perpendiculaire. Cet effet hypochrome est parfois très apparent quand des fibres très foncées deviennent pratiquement incolores dans l'autre position. Ce comportement standard est un dichroïsme normal ou positif. Parfois, l'inverse est observé et la couleur de la fibre devient plus intense en position perpendiculaire, ceci correspond à un dichroïsme négatif (effet hyperchrome).

Un changement de teinte peut également s'observer quand plusieurs bandes d'absorption changent d'intensité de manière différente. Le résultat est un changement dans la position du λ_{\max} vers des longueurs d'onde plus basses (décalage hypochrome) ou vers des longueurs d'onde plus hautes (décalage bathochrome). [4]

4.2.3 Microspectrophotométrie dans le domaine visible

Le spectromètre est de marque J&M modèle Tidas MSP800. Il est couplé par fibre optique à un microscope Zeiss Axioplan 2 et à un détecteur CCD MCS-TSPEX 1024. L'éclairage dans le domaine visible est une source halogène (HAL100 tungsten-halogen) dont la température de couleur correspond à l'émission d'un corps noir à 3200K.

La mesure des fibres textiles est réalisée en transmission à travers un objectif 40× (Zeiss Plan Neofluar, N.A. 0,75) avec un grossissement total de 400×. L'illumination optimale est obtenue par un réglage de Köhler effectué à chaque allumage de l'appareillage.

La mise au point sur la fibre est visualisée à l'écran à l'aide d'une caméra vidéo couplée au microscope. La zone de mesure est délimitée à l'écran par un rectangle de $5 \times 30 \mu\text{m}$, sur lequel la fibre est alignée. Ce rectangle virtuel coïncide avec l'ouverture rectangulaire d'un diaphragme réglable limitant la sortie de la lumière transmise vers le spectromètre. La coïncidence est contrôlée par illumination en trajet optique inverse depuis le détecteur.

L'enregistrement du spectre dans le domaine visible s'effectue entre 380 et 800 nm. Le spectre est le résultat moyenné de 5 enregistrements consécutifs avec un temps d'intégration de 350 ms et les données sont enregistrées avec une résolution de 1 nm.

La mesure est effectuée par l'enregistrement d'un spectre de référence de la lampe à travers le montage en verre et la résine de montage (en se positionnant juste à côté de la fibre), suivi d'un enregistrement à travers la fibre et le même montage. La différence est présentée sous forme du spectre d'absorbance de la fibre.

Les mesures en lumière polarisée (MSP PPL) sont réalisées en plaçant un polariseur orienté nord-sud dans le plan perpendiculaire au trajet optique. Dans le cas du coton, la zone de mesure est choisie carrée, de dimensions $10 \times 10 \mu\text{m}$ et les paramètres d'acquisition consistent en 10 enregistrements successifs avec un temps d'intégration de 1000 ms. Un

seul spectre de référence est tout d'abord mesuré juste à côté de la fibre. Ensuite, le spectre est enregistré sur la fibre orientée nord-sud, en position dite parallèle ($//$). Dans cette position seul l'indice de réfraction $n_{//}$ (selon la longueur de la fibre) est actif et l'absorption de la lumière polarisée linéairement à l'axe de la fibre est mesurée. Enfin, une rotation de la fibre dans le plan permet d'enregistrer le spectre de la fibre orientée est-ouest, en position dite perpendiculaire (\perp). Dans cette position seul l'indice de réfraction n_{\perp} est actif et la quantité de lumière polarisée linéairement est mesurée dans la direction perpendiculaire à la fibre. En résumé, l'utilisation d'un polariseur fixe et d'une fenêtre de mesure carrée permet d'optimiser le nombre d'enregistrements par une simple rotation de la fibre. La fenêtre de mesure carrée est aussi plus adaptée à la morphologie de la fibre de coton. [4]

La composante UV du spectre d'absorption (MSP UV) n'a pas été enregistrée. En effet, elle nécessite un nouveau conditionnement des échantillons dans un montage en quartz. Cette mesure ne fait pas partie du schéma analytique appliqué en routine.

4.2.4 Spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman dispersif est de marque Jobin Yvon modèle LabRam. Il est couplé à un microscope Olympus BX40 et à un détecteur CCD Andor iDus 1024×128 BR-DD (maintenu à -70°C par effet Peltier). Le microscope est utilisé simultanément pour illuminer l'échantillon et collecter la lumière diffusée en retour dans un processus dit à 180° . Les objectifs Olympus MPlan $10\times$ (N.A. 0,25), $20\times$ (N.A. 0,4), $50\times$ (N.A. 0,75) et $100\times$ (N.A. 0,9) ont été employés pour les mesures.

Quatre sources excitatrices peuvent être utilisées en alternance :

- un laser Ar-ion (Spectra Physics) émettant à 514,5 nm, ainsi qu'à 488 nm, de puissance 40 mW ;
- un laser He-Ne (Melles Griot) émettant à 632,8 nm de puissance 20 mW ;
- un laser Kr (Spectra Physics) modifié émettant à 752,6 nm, de puissance 10 mW ;
- une diode laser (Torsana) émettant à 785 nm de puissance 150 mW.

Les lasers à gaz ont la particularité d'émettre un faisceau polarisé. En effet, les fenêtres du tube à gaz sont placées à l'angle de Brewster qui minimise la réflexion de la lumière polarisée dans le plan d'incidence (p-polarisation). Le reste de la lumière entretient l'effet laser par réflexion.

Chaque source s'accompagne respectivement de son filtre monochromateur (Band-pass filter) placé à la sortie du laser et de son filtre de réjection (Edge filter) permettant la séparation de la lumière Rayleigh et Raman avant l'entrée de la lumière dans le spectromètre. Pour éviter une dégradation de l'échantillon, la puissance des sources lasers peut également être atténuée d'un facteur 2, 4, 10, 100, 1000 ou 10000 par des filtres (Neutral density filters) placés sur le trajet lumineux.

La mise au point sur la fibre est visualisée à l'écran à l'aide d'une caméra vidéo couplée au microscope. L'endroit de mesure est marqué à l'écran par un point au centre de l'écran, sur lequel la fibre est positionnée. Ce point virtuel coïncide avec le point de focalisation du laser. La coïncidence est contrôlée par réglage individuel de chaque laser après alignement du point sur une diode observée en trajet optique inverse depuis le détecteur. Le spot laser est de l'ordre du μm à 514 nm avec l'objectif 100 \times et de l'ordre de 10 μm avec l'objectif 20 \times . [5]

L'enregistrement du spectre s'effectue sur un domaine défini par l'élément dispersif choisi et non pas sur l'entièreté du domaine spectral (100-4000 cm^{-1}). Un réseau holographique de 1800 traits/mm a été utilisé avec les lasers 488 nm et 514 nm, alors qu'un 1200 traits/mm l'a été pour les lasers 633 nm, 752 nm et 785 nm. Pour chaque réseau, un moteur permet de sélectionner le domaine spectral focalisé sur le détecteur. Le spectre visualisé à l'écran est en effet la transposition de l'image lumineuse focalisée sur le détecteur. Par ailleurs, la focale du spectromètre est de 300 mm. Le domaine spectral souhaité ou complet peut toutefois être obtenu par une acquisition multiple dont les spectres sont combinés. Les données sont enregistrées avec une résolution de l'ordre de 3 cm^{-1} .

Le spectre est le résultat moyenné de 2 enregistrements consécutifs avec un temps d'intégration adapté en fonction de l'intensité du signal observé sur 1s. L'échelle d'intensité Raman s'exprime en unités arbitraires (Counts) et le détecteur est saturé à 60000 counts. D'autres paramètres sont ajustables mais ont été gardés constants pour ce travail : la fente d'entrée du spectromètre fixée à 150 μm et le trou confocal à 300 μm .

Le spectromètre FT-Raman est un module Raman FRA106 adapté sur un spectromètre FTIR de marque Bruker modèle IFS66. En mode Raman, il est équipé d'un séparateur de faisceau en Si/CaF₂ et d'un détecteur en Germanium refroidi à l'azote liquide. La source excitatrice est une diode laser Nd :YAG émettant à 1064 nm, de puissance modulable. Les spectres sont enregistrés entre 100 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et le signal fait l'objet d'une apodisation Norton-Beer.

4.3 TRAITEMENT DES DONNÉES

4.3.1 Données microscopiques et MSP

Les données photographiques, morphologiques et les spectres MSP-Vis des fibres textiles sont intégrées dans la base de données de fibres de référence (Fibre Reference Collection) du laboratoire Fibres et Textiles (Tex Databases), développée par Christiaan Baes. L'interface permet de créer une feuille de travail par fibre et d'y remplir différents champs relatifs à la morphologie, mais aussi d'y capturer les images visualisées sur la caméra du microscope et d'importer les spectres MSP. Chaque fibre y est répertoriée par un numéro précédé des initiales FRC, correspondant à sa fiche de travail.

4.3.2 Données Raman

Les spectres Raman sont traités dans le logiciel Ramwin, développé par Bernard Gilbert. L'importation des données dans le logiciel génère une visualisation du spectre dans une fenêtre standardisée en intensité. Le spectre est dessiné avec une résolution d'un point par cm^{-1} à partir des données originelles. Les données négatives sont corrigées par rapport aux intensités minimum et maximum du spectre et l'ensemble des données est ensuite standardisé en fixant respectivement le minimum et le maximum à 0 et 1800 counts. Les intensités réelles du spectre sont conservées en mémoire sous la forme d'un facteur d'échelle, qui est appliqué lors de l'exportation des données.

Plusieurs fonctions de Ramwin ont été utilisées pour traiter les spectres :

- la correction de ligne de base pour supprimer le fond continu de fluorescence au moyen d'une régression polynomiale d'ordre 2 à 8 ;
- la normalisation en intensité entre 0 et 1 pour la construction de bases de données spectrales ;
- la soustraction pour retrancher le spectre d'un constituant pur de celui d'un mélange binaire de deux constituants (en gardant le facteur d'échelle du spectre du mélange) ;
- le lissage (Savitsky-Golay) sur base d'un polynôme d'ordre 1 à 5 pour améliorer le rapport signal sur bruit du spectre ;
- le calcul du rapport signal sur bruit : l'intensité du bruit est estimée sur 200 points entre 1800 et 2000 cm^{-1} par calcul de la moyenne et de l'écart-type. Le rapport signal/bruit est obtenu par le rapport de l'intensité du pic le plus intense sur l'écart-type. La zone 1800-2000 cm^{-1} est exempte de pics Raman pour les échantillons considérés et démontre le bruit le plus intense à cause de la fluorescence généralement maximale dans cette portion du spectre à 514 nm ;
- le zoom permet d'ajuster les bornes du spectre dans une gamme choisie ;
- l'exportation des données en divers formats comme TXT ou SPC.

4.3.3 Bases de données spectrales

Les bases de données spectrales ont été construites dans le logiciel OMNIC version 6.0 (Thermo Nicolet). La création d'une base de données nécessite de fixer l'échelle (Raman intensity), la résolution spectrale (2 cm^{-1}), la gamme (Range) et l'espacement des points (1 cm^{-1}).

Les spectres Raman sont d'abord corrigés en ligne de base et leur intensité est normalisée entre 0 et 1. Leurs bornes spectrales sont ajustées et les données sont exportées en SPC. Les spectres sont alors importés dans la base de données.

Des bases de données séparées ont été créées pour les différents échantillons (colorants ou fibres teintées) et pour les différents lasers utilisés.

La recherche d'un spectre inconnu dans les bases de données est possible via divers algorithmes :

- Correlation : il donne normalement les meilleurs résultats, l'algorithme corrige les effets de décalage dans le spectre inconnu, éliminant les variations de ligne de base ;
- Absolute difference : il ajoute du poids aux petites différences entre le spectre inconnu et celui de la librairie, les impuretés ont un effet plus important sur la recherche ;
- Squared difference : il donne de l'ampleur aux pics larges du spectre inconnu, il est recommandé lorsque le spectre inconnu montre un bruit important ;
- Absolute derivative : il augmente l'importance des petits pics et des écarts de position des pics sur la recherche, l'algorithme corrige les différences entre le spectre inconnu et celui de la librairie causées par un décalage dans le spectre inconnu, il donne plus d'importance aux positions qu'aux intensités des pics et convient pour un spectre dont la ligne de base n'a pas été corrigée ;
- Squared derivative : il donne de l'importance aux pics larges de même qu'à la forme des pics, l'algorithme corrige les différences entre le spectre inconnu et celui de la librairie causées par un décalage dans le spectre inconnu, il convient particulièrement aux spectres de faible qualité. [6]

La corrélation a été préférée, elle est basée sur une régression linéaire de formule suivante :

$$\% \text{ Corrélation} = \frac{\left[\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})(L_i - \bar{L}) \right]^2}{\left[\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2 \right] \left[\sum_{i=1}^n (L_i - \bar{L})^2 \right]} \times 100$$

avec

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad \text{et} \quad \bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{n}$$

où A est le vecteur des intensités du spectre inconnu et L celui du spectre de la librairie. [5]

4.3.4 Traitements statistiques

Les traitements statistiques des données Raman ont été effectués dans le logiciel Statistica version 7.1 (Statsoft) et dans le logiciel Unscrambler version 9.8 et version 10.1 (Camo software AS). Ils seront détaillés au chapitre 8.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Thomas, P. Buzzini, G. Massonnet, B. Reedy & C. Roux, Raman spectroscopy and the forensic analysis of black/grey and blue cotton fibres. Part 1. Investigation of the effects of varying laser wavelength, *Forensic Science International* **2005**, 152(2-3), 189-197.
- [2] A. Rodger & B. Nordén, *Circular Dichroism & Linear Dichroism*, Oxford University Press: New York, 1997.
- [3] D. Klinger, J. Lewis & C. Randall, *Polarised light in optics and spectroscopy*, Academic Press: San Diego, 1990, pp. 162-171.
- [4] K. De Wael & L. Lepot, Dichroism measurements in forensic fibre examination. Part 3 – Dyed cotton and viscose fibres, *Science & Justice* **2011**, in press.
[doi:10.1016/j.scijus.2011.03.001](https://doi.org/10.1016/j.scijus.2011.03.001)
- [5] B. Gilbert, *Spectrométrie Raman*, Notes de cours, Université de Liège, 2005.
- [6] OMNIC Software, *OMNIC Help Topics*, Thermo Nicolet.

CHAPITRE 9 – APPLICATION À LA CRIMINALISTIQUE

La spectroscopie Raman appliquée à l'expertise de fibres textiles

La technique a été utilisée à de multiples reprises pour effectuer des comparaisons entre des fibres de références et des traces, en complément de la séquence analytique classique du laboratoire Fibre et Textiles. La spectroscopie Raman a apporté une information chimique spécifique confortant les résultats obtenus notamment en microspectrophotométrie. Les échantillons analysés provenaient d'une part de dossiers traités au laboratoire et d'autre part, de tests inter-laboratoires organisés au niveau européen.

CHAPITRE 9 – APPLICATION À LA CRIMINALISTIQUE

9.1 Dossiers d'expertises de fibres	247
9.1.1 Préparation des échantillons de fibres.....	247
9.1.2 Expertise de fibres de coton.....	249
9.2 Tests inter-laboratoires	252
9.2.1 Test circulaire 2007.....	252
9.2.2 Test Raman 2007.....	255
9.3 Conclusion	255
Bibliographie.....	257

9.1 DOSSIERS D'EXPERTISES DE FIBRES

La spectroscopie Raman a été utilisée dès 2006 dans les dossiers d'expertise de fibres traités au laboratoire Fibres et Textiles suite aux résultats préliminaires encourageants exposés au chapitre 5. Son application à quelques dossiers a d'ailleurs fait l'objet d'une publication en 2008. [1] Le lecteur est invité à s'y référer pour connaître le contexte criminalistique des exemples qui vont être développés dans ce paragraphe.

9.1.1 Préparation des échantillons de fibres

La séquence analytique du laboratoire Fibres et Textiles impose une méthode de préparation des échantillons. Les fibres – tant les références que les traces – sont déposées sur une lame de verre pour microscopie et recouvertes d'un couvre-lame en verre fixé à l'aide d'une résine de montage (Histomount, National Diagnostics). Cette préparation assure un montage transparent et isotrope pour l'observation en microscopie optique et la mesure en microspectrophotométrie visible, de même qu'il permet la conservation des traces. Le recours à l'analyse infrarouge requiert par contre un démontage à cause de l'absorption du verre et de la résine.

En spectroscopie Raman, le verre est un faible diffuseur par rapport aux colorants et le spectre de la résine de montage est essentiellement dominé par un pic Raman intense vers 1000 cm^{-1} (Figure 9-1). Ce pic est attribuable au solvant de la résine (m-xylène) et va s'estomper avec l'évaporation dans le temps. L'appareillage Raman est aussi pourvu d'un réglage confocal permettant une sélection plus précise du signal Raman provenant du point de focalisation par rapport à son environnement. L'analyse peut donc être réalisée directement sur une fibre englobée dans la résine de montage sous un couvre-lame en verre. La figure 9-1 illustre le spectre Raman d'une fibre de polyamide mauve mesuré dans le montage et permet d'observer la contribution des pics de la résine de montage mais pas ceux du verre (trop faible diffuseur Raman). Une soustraction du spectre de la résine est toujours possible et le spectre résultant est également illustré.

La soustraction spectrale n'est pas toujours recommandée car de légères interactions entre l'échantillon et la résine peuvent induire des artefacts dans le spectre corrigé. Pour comparer des mesures effectuées sur des références et des traces, la présence des pics de la résine de montage n'est pas gênante comme le montre la figure 9-2. Bien au contraire, la résine peut même être considérée comme un étalon interne et offrir un contrôle aisé de la calibration (en nombres d'onde) de l'appareillage pour des mesures éloignées dans le temps.

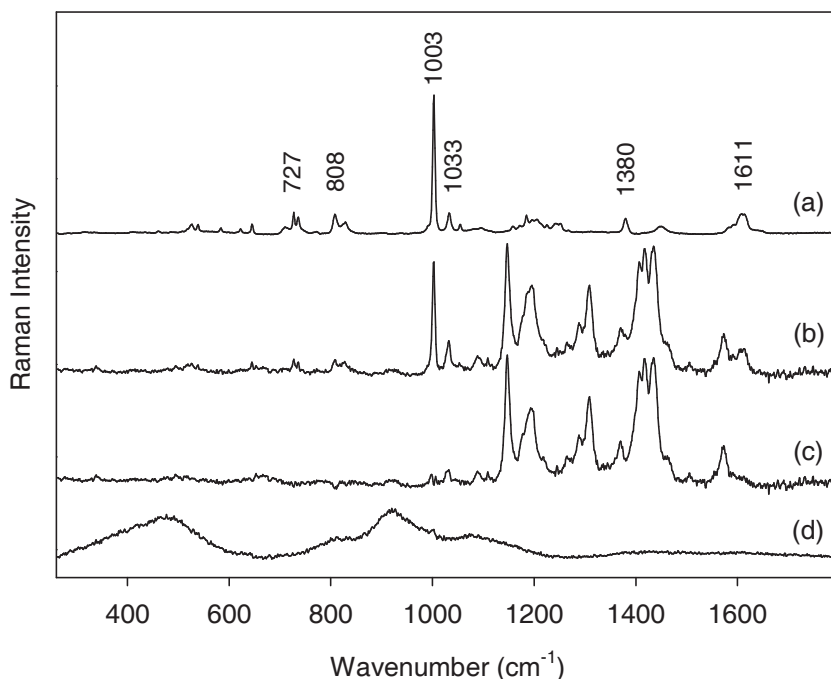


Figure 9-1 : spectres Raman à 514 nm de (a) la résine de montage, (b) la fibre de polyamide mauve mesurée dans le montage, (c) la fibre de polyamide mauve après soustraction du spectre de la résine et (d) le spectre du couvre-lame en verre dont la contribution est négligeable dans le spectre du montage [1]

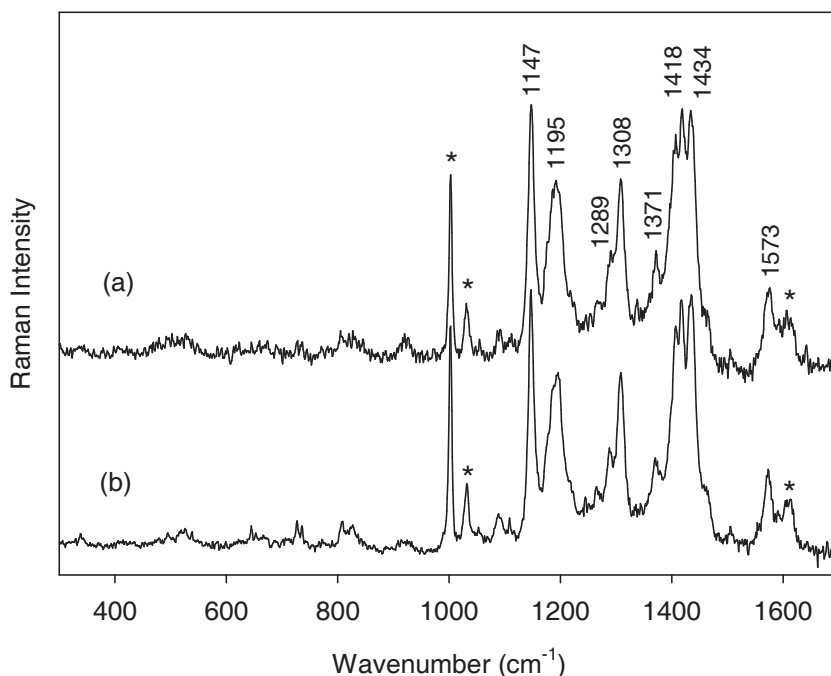


Figure 9-2 : comparaison des spectres Raman à 514 nm (a) des fibres de polyamide mauve retrouvées sur la victime et (b) de celles composant un motif d'impression en flock mauve sur le t-shirt du suspect. Les pics marqués (*) sont attribuables à la résine de montage et ne gênent aucunement la comparaison [1]

9.1.2 Expertise de fibres de coton

L'expertise de fibres de coton est essentiellement basée sur l'analyse du colorant appliqué en teinture sur la fibre. L'information apportée par la spectroscopie Raman est donc précieuse pour conforter ou préciser les résultats obtenus en microspectrophotométrie.

La figure 9-3 illustre le cas idéal d'un spectre Raman extrêmement détaillé qui permet d'établir une correspondance fiable entre les traces de fibres de coton rouges et celles composant une veste en coton de type jeans rouge.

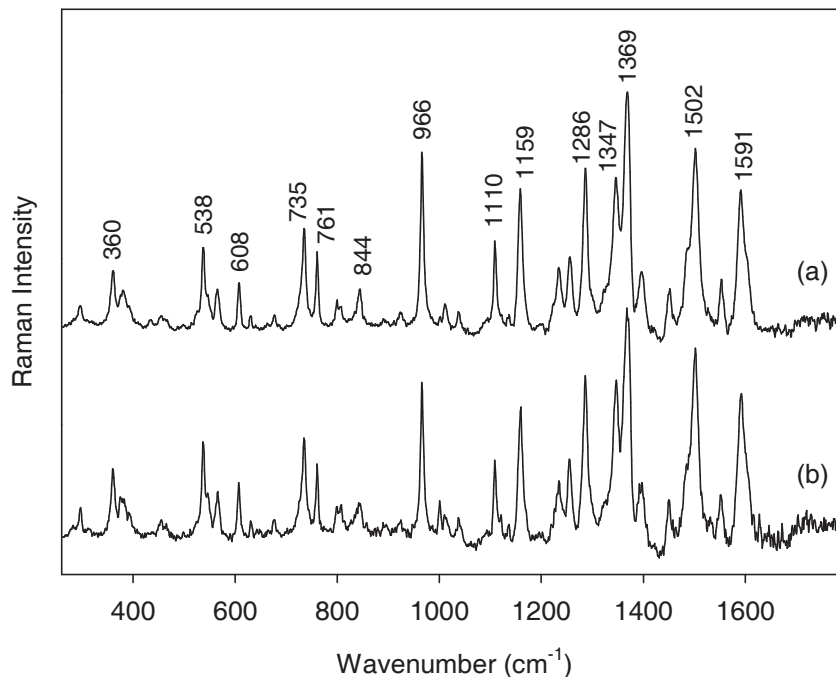


Figure 9-3 : comparaison des spectres Raman à 514 nm (a) des fibres de coton rouges composant la veste de la victime et (b) de celles retrouvées en traces dans le véhicule accidenté. Une correspondance fiable est assurée par plus d'une vingtaine de pics Raman intenses [1]

Dans le cas des fibres de coton bleues, le colorant Reactive Black 5 est très couramment rencontré. Suivant sa concentration, la fibre présentera une teinte bleue à noire, alors que le textile sera proche du noir par effet de masse. L'allure du spectre d'absorption permet déjà de suspecter la présence de ce colorant, souvent utilisé comme composant majoritaire d'un mélange de matières colorantes. La spectroscopie Raman identifie sans équivoque le colorant par interrogation de la base de données spectrales construite au chapitre 7 (Figure 9-4). Le signal Raman de ce colorant est généralement dominant [2] et il convient de toujours combiner plusieurs techniques pour discriminer des échantillons au sein desquels il est identifié.

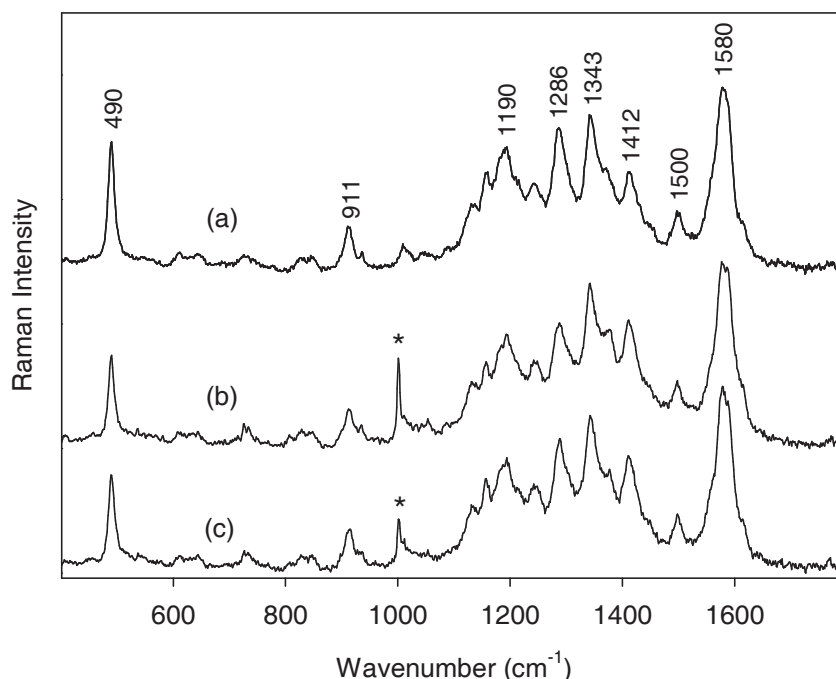


Figure 9-4 : comparaison des spectres Raman à 514 nm (a) de fibres de coton teintées avec le colorant Reactive Black 5, (b) des fibres de coton bleues prélevées sur le siège du véhicule et (c) de celles composant le pantalon de type jeans noir du suspect. Les pics marqués (*) sont attribuables à la résine de montage [1]

Un autre type de coton bleu omniprésent est le bleu indigo. Les fibres teintées avec ce colorant sont à la base de la majorité des textiles de type jeans bleu. L'utilisation d'un seul colorant pour la teinture – l'indigo – est d'ordre historique et confère à ce type de fibre une rareté pratiquement nulle. Cependant, certains jeans peuvent incorporer un pourcentage de fibres synthétiques, notamment du polyester, qui n'est pas toujours mentionné sur l'étiquette. Lors d'une étude de plus de 500 textiles de type jeans bleu [3], des fibres de polyester incolores avec des extrémités déformées et bleutées ont été observées à plusieurs reprises. Les spectres d'absorption et Raman mesurés dans ces zones particulières diffèrent de ceux de l'indigo en poudre et sur coton qui sont équivalents. La figure 9-5 compare les spectres Raman des fibres de coton indigo et des zones bleutées déformées pour un même pantalon en jeans.

L'origine des extrémités bleues déformées peut être attribuée à une exposition à une source de chaleur intense plutôt qu'à un dommage domestique. En effet, des fibres de polyester ($M_p \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$) ont été fondues à la flamme puis mélangées à de la poudre d'indigo. Les spectres d'absorption visible et Raman coïncident alors avec ceux observés pour les extrémités bleues déformées des fibres de polyester du pantalon (Figure 9-5).

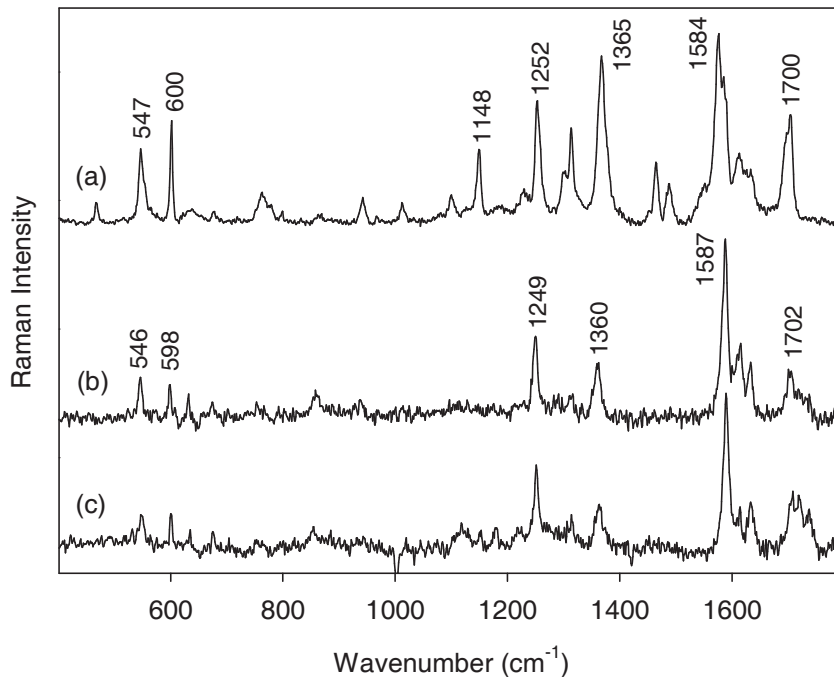


Figure 9-5 : comparaison des spectres Raman à 514 nm (a) des fibres de coton bleu indigo du pantalon, (b) de fibres de polyester fondues avec de la poudre d'indigo et (c) des extrémités bleues déformées des fibres de polyester incolores du pantalon. La dispersion du colorant dans le polyester modifie l'allure du spectre Raman par rapport à la poudre et à la teinture sur coton [1]

La dispersion du colorant et l'effet de matrice pourraient expliquer les différences spectrales entre le coton et le polyester. La teinture de l'indigo sur coton fixe les molécules en larges agglomérats tandis que le polyester va favoriser une incorporation en plus petits agglomérats. L'environnement des chaînes de polyester est également différent de celui de la cellulose, notamment en termes d'interactions et de liaisons hydrogène.

Enfin, la fluorescence de l'échantillon peut compromettre la détection du signal Raman comme dans l'exemple de fibres de coton brunes présenté à la figure 9-6. La correction de ce fond continu de fluorescence permet néanmoins d'observer des pics Raman propres à l'échantillon. Dans ce cas, un changement de source laser permet aussi de contourner le problème de la fluorescence.

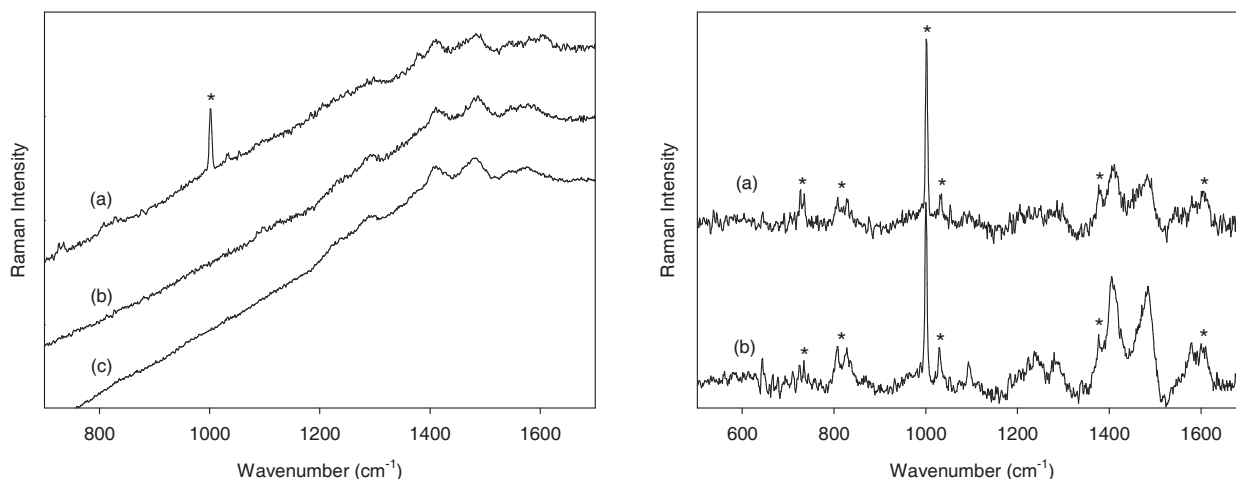


Figure 9-6 : illustration des spectres Raman à 514 nm de fibres de coton brunes avec de la fluorescence (à gauche) et après correction (à droite). Les pics marqués (*) sont attribuables à la résine de montage [1]

9.2 TESTS INTER-LABORATOIRES

L'INCC est membre du réseau européen des instituts de criminalistique (ENFSI). Pour une meilleure communication, ce réseau est divisé en groupes distincts pour les différents types d'indices (Expert Working Groups) dont notamment un groupe « fibres » (European Fibres Group). Ce groupe réunit annuellement les représentants des différents pays membres pour échanger sur les dossiers d'expertises en cours, les projets de recherches scientifiques et les démarches concernant la qualité des résultats fournis. La démarche qualité est basée sur un test circulaire commun envoyé à tous les participants et auquel le laboratoire Fibres et Textiles participe chaque année. La spectroscopie Raman est incluse dans la séquence analytique de ces tests depuis l'année 2007 mais sera ici illustrée par deux exemples de tests circulaires.

9.2.1 Test circulaire 2007

Ce test vise à comparer cinq traces de fibres synthétiques bleues pigmentées à une corde de référence bleue. Les mesures Raman sur les fibres de référence ont tout d'abord démontré des fluctuations inattendues. Pourtant, toute dégradation de l'échantillon est anticipée en travaillant préalablement à faible puissance laser. L'analyse semble dans le cas présent plus sensible au positionnement de l'échantillon dans le plan de la platine du microscope.

A la figure 9-7, l'examen des hauts nombres d'ondes (autour de 3000 cm^{-1}) a permis d'identifier le matériau des fibres comme étant du polypropylène. Des pics Raman de ce polymère sont également présents entre 200 et 2000 cm^{-1} mais ils sont peu intenses par rapport aux pics du pigment. Tous les pics non attribués au polymère correspondent au pigment bleu phtalocyanine de cuivre (C.I. 74160).

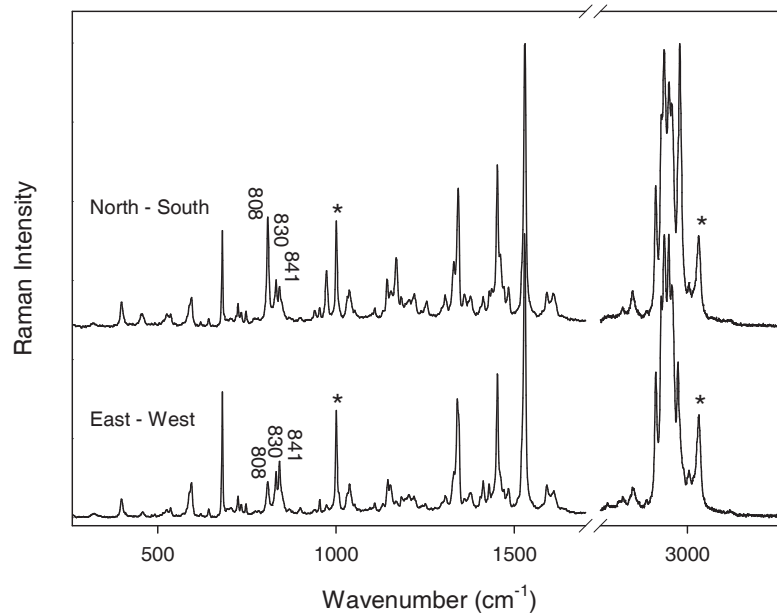


Figure 9-7 : illustration des fluctuations du spectre Raman à 514 nm des fibres de référence bleues pigmentées en fonction de la position de la fibre dans le plan perpendiculaire au faisceau laser. Les pics intenses marqués (*) sont attribuables à la résine de montage

L'attribution des pics a permis de localiser les fluctuations spectrales sur les pics du polypropylène. Les variations des rapports d'intensités sont notamment visibles pour un triplet de pics entre 800 et 850 cm^{-1} . Ces pics sont respectivement attribués à l'arrangement isotactique des chaînes dans une zone cristalline (808 cm^{-1}) ou non cristalline (841 cm^{-1}) et à des zones atactiques (830 cm^{-1}). [4] La figure 9-7 montre une intensification sélective de la vibration des chaînes cristallines (808 cm^{-1}) pour une orientation nord-sud de la fibre, indépendamment de la zone mesurée. Ce phénomène découle de la polarisation du faisceau laser et de l'orientation des chaînes de polymère dans l'axe de la fibre.

Les spectres Raman des cinq fibres en traces (Figure 9-8) présentent les mêmes pics caractéristiques du polypropylène et du pigment phtalocyanine cuivrée (C.I. 74160). Ils démontrent aussi la même intensification sélective du pic relatif aux zones cristallines lorsque la fibre est en position nord-sud dans le plan perpendiculaire au faisceau laser. Des pics additionnels sont toutefois observés pour la trace de fibre D, notamment à 1207 et 1393 cm^{-1} (Figure 9-8). Ces pics subissent une intensification en position nord-sud de la fibre et pourraient être attribués à une différence structurale du polymère.

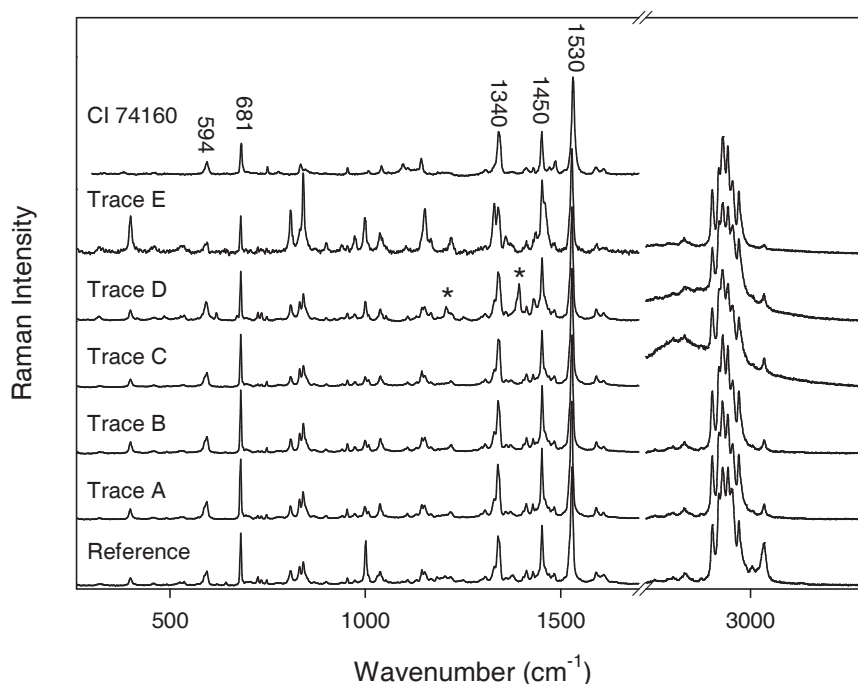


Figure 9-8 : comparaison des spectres Raman à 514 nm des fibres de référence aux spectres des cinq fibres en traces (A, B, C, D et E), ainsi qu'au spectre du pigment phtalocyanine cuivré (C.I. 74160).
Les pics marqués (*) sont des pics additionnels pour la trace D

Les traces C, D et E présentent également une fluorescence plus importante (corrigée pour la clarté de la figure 9-8). Ce facteur n'est pas considéré comme discriminant puisque la fluorescence peut aussi provenir d'une contamination externe à la fibre. L'allure du spectre Raman de la trace E (Figure 9-8) pourrait apparaître différente mais elle s'explique par une plus faible concentration en pigment qui permet aux pics du polypropylène d'être plus visibles par rapport à ceux du pigment. Du point de vue Raman, seule la trace D peut être différenciée de la référence et des autres traces A, B, C et E par sa composition chimique.

La microscopie optique se montre plus discriminante grâce à la morphologie des fibres. En effet, les fibres de référence constituent une population homogène en termes de diamètre de la fibre et de concentration en pigment. Seules les traces A, B et C reproduisent cette morphologie, alors que les traces D et E démontrent des diamètres et des concentrations en pigments différents. La trace C, ainsi que les traces D et E, peuvent être discriminées des références par des mesures du dichroïsme en MSP-Vis. Les résultats du test circulaire [5] confirment que les traces A et B sont issues de la référence et que les traces C, D et E proviennent d'autres sources.

9.2.2 Test Raman 2007

Ce test avait pour but spécifique d'utiliser prioritairement la spectroscopie Raman comme technique de comparaison entre un échantillon de traces de fibres de coton rouge et deux morceaux d'étoffes de référence composées de coton rouge. Du point de vue microscopique, ces trois sources de fibres de coton rouge ne sont pas différenciables en champ clair.

Les trois échantillons ont été mesurés avec les sources lasers disponibles au laboratoire. Le laser 488 nm conduit au spectre de résonance du (des) colorant(s) qui est non différenciable pour les trois échantillons. La fluorescence est dominante avec le laser 514 nm et aucune information Raman n'est obtenue. Le laser 752 nm démontre encore une fluorescence importante et le bruit intense ne permet pas de discriminer les trois échantillons. Enfin, les deux morceaux d'étoffes ont été analysés en macro-spectroscopie FT-Raman (1064 nm) et demeurent non différenciables. Vu la fluorescence à 514 et 752 nm, nous n'avons pas jugé utile de configurer l'appareillage pour des mesures à 633 nm. Les trois échantillons sont par conséquent non différenciables par nos mesures Raman.

Les fibres des trois échantillons ont également été analysées en microscopie de fluorescence et en microspectrophotométrie. Une des deux étoffes de référence peut ainsi être discriminée des traces et de l'autre référence en microscopie de fluorescence sous filtre UV et grâce à la composante UV du spectre d'absorption.

Les résultats du test [6] expliquent que les traces et les deux étoffes de référence proviennent en réalité de trois sources de textiles différentes. Ils confirment que la séquence analytique classique (microscopie et microspectrophotométrie) ne permet pas de discriminer les trois échantillons mais seulement une des deux étoffes de référence. Par contre, un des laboratoires impliqués dans l'exercice obtient la discrimination des trois échantillons en spectroscopie Raman à 633 nm après correction de l'intense fond continu de fluorescence.

Ce test démontre que la spectroscopie Raman peut parfois se révéler plus discriminante que la microspectrophotométrie UV-visible. Il met aussi en lumière l'importance de disposer de plusieurs sources lasers car une seule (633 nm) permet de discriminer les trois échantillons qui sont non différenciables avec toutes les autres (458, 488, 514, 532, 752, 785 et 1064 nm) utilisées par les différents laboratoires participants. [6]

9.3 CONCLUSION

La spectroscopie Raman s'est intégrée facilement à la séquence analytique de l'expertise de fibres textiles à l'INCC. En effet, la préparation des échantillons pour la microscopie optique et la microspectrophotométrie visible ne perturbe pas l'analyse Raman. Un phénomène de luminescence du fer ferrique contenu dans le verre peut parfois gêner le spectre à 785 nm. Il

est en pratique atténué par l'intensité du signal Raman du colorant et l'utilisation d'un trou confocal plus réduit. La combinaison de plusieurs sources lasers est un facteur important pour la discrimination et le contournement du phénomène parasite de fluorescence.

L'analyse Raman confirme généralement les résultats obtenus en microspectrophotométrie mais s'avère dans de rares cas plus discriminante. Elle évite souvent le recours à la spectroscopie infrarouge et donc au démontage des fibres (au risque de perte de l'échantillon). En effet, des pics Raman spécifiques permettent souvent d'identifier la classe générique du polymère des fibres synthétiques (polyéthylène, polypropylène, polyester, polyamide, acrylique), voire la sous-classe (PET pour le polyester, PA6/6.6 pour le polyamide). Seule la détermination du copolymère de l'acrylonitrile (PAN) reste une prérogative de l'analyse infrarouge.

Le laboratoire Fibres et Textiles de l'INCC a donc opté pour une nouvelle séquence analytique basée sur la microscopie optique en champ clair, de polarisation et de fluorescence, suivie de la microspectrophotométrie dans le domaine visible pour terminer par la spectroscopie Raman. La combinaison de ces techniques fournit une somme de résultats suffisante pour assurer une discrimination fiable en expertise de fibres textiles. En effet, une expertise de fibres repose généralement sur la caractérisation de plusieurs types de fibres par opposition aux tests circulaires sur un seul type de fibres où l'acharnement analytique est de rigueur.

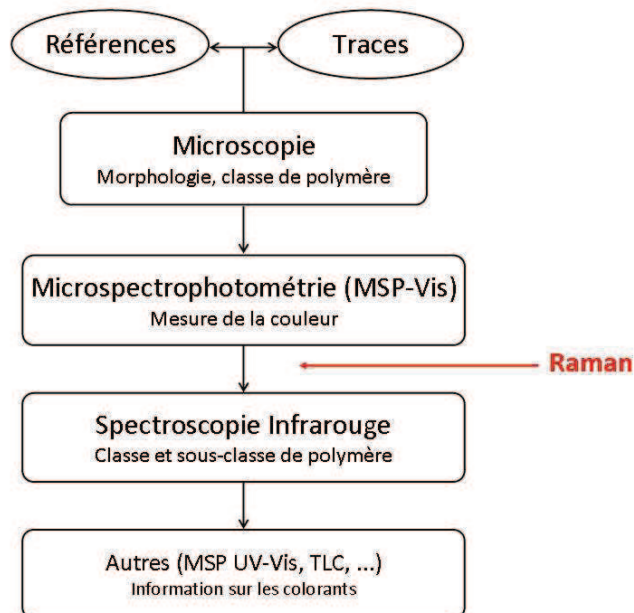


Figure 9-9 : place de la spectroscopie Raman dans la séquence analytique des fibres textiles à l'INCC

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Lepot, K. De Wael, F. Gason & B. Gilbert, Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases, *Science & Justice* **2008**, 48(3), 109-117.
- [2] J. Thomas, *Raman Spectroscopy for the Forensic Examination of Reactively Dyed Cotton*, Ph.D. Thesis (science), University of Technology Sydney, 2006.
- [3] K. De Wael, C. Baes, L. Lepot & F. Gason, On the frequency of occurrence of a peculiar polyester fibre type found in blue denim textiles, *Science & Justice* **2011**, in press.
Doi : 10.1016/j.scijus.2011.02.001
- [4] A.S. Nielsen, D.N. Batchelder & R. Pyrz, Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy, *Polymer* **2002**, 43(9), 2671-2676.
- [5] C. Ganniciffe et al., *Results of the EFG trial*, Proceeding of the 15th Meeting of the European Fibres Group (ENFSI-EFG) : Madrid, 2007.
- [6] G. Massonnet et al., *EFG Raman trial 2007*, Proceeding of the 15th Meeting of the European Fibres Group (ENFSI-EFG) : Madrid, 2007.

CHAPITRE 10 – CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CHAPITRE 10 – CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

10.1 Conclusions..... 261
10.2 Perspectives..... 264

10.1 CONCLUSIONS

Tout au long de ce travail, la spectroscopie Raman a été appliquée à l'analyse de colorants et de fibres textiles teintées. La technique se révèle rapide, non destructive et efficace pour caractériser des échantillons sous forme de poudre, de films minces, en solution aqueuse ou en teinture sur des fibres de quelques dizaines de microns de diamètre. Dans le cas des fibres, l'information fournie par le spectre Raman peut provenir du colorant, du polymère de la fibre ou des deux à la fois, en fonction de la source excitatrice utilisée. Cela dépend en effet du caractère diffuseur Raman de chacune de ces molécules les unes par rapport aux autres, pour une longueur d'onde excitatrice donnée.

L'utilisation d'un laser 514 nm génère souvent un effet Raman de résonance qui va permettre au constituant minoritaire, le colorant (moins de 5 % en poids), de dominer le signal Raman du constituant majoritaire, le polymère (coton, polyamide, etc.). L'inverse se produit lorsque la source excitatrice tend vers l'infrarouge proche et que le phénomène de résonance devient moins probable. Le laser 785 nm détecte conjointement le polymère et le colorant, avec une dominance du signal Raman du polymère.

La limite de détection de la technique, dans le domaine des colorants, ne peut être clairement définie. Premièrement, la fluorescence émise par l'échantillon domine parfois totalement le signal Raman du colorant étudié (quelle que soit sa concentration) ou affecte sa détection par un rapport signal sur bruit médiocre ($S/N < 3$). Deuxièmement, un colorant en très faible proportion (0,01 %) peut être sélectivement détecté alors que le polymère et un ou plusieurs autres colorants en plus grande proportion ne le sont pas. L'étude d'échantillons de colorants en très faible concentration sur fibres de coton à 514 nm a montré qu'il est toujours possible d'obtenir plusieurs pics Raman caractéristiques du colorant. Une estimation de la limite de détection devrait alors englober le caractère diffuseur de la molécule, la longueur d'onde excitatrice employée, la prédiction de la fluorescence et demeure difficile à mettre en pratique.

En général, la principale limite à la détection du signal Raman reste l'émission par l'échantillon d'un fond continu de fluorescence. Elle s'exprime à différents niveaux d'intensité en fonction de l'échantillon et du laser utilisé. Cette intensité est souvent plus élevée avec les lasers visibles (514 et 633 nm) qu'avec le laser NIR (785 nm). Une fluorescence dominant le signal Raman n'a pourtant été observée que pour un seul échantillon de colorant à 514 nm sur les 83 colorants et les 173 fibres de cotons teintés étudiés. La fluorescence à 514 nm est en partie contrebalancée par un signal Raman plus intense (proportionnel à $1/\lambda^4$) voire de résonance ($\times 10^4$ - 10^6). Par contre, le laser 633 nm se révèle peu utile à l'étude des colorants à cause d'une émission de fluorescence souvent maximale dans cette portion du spectre visible. Une fluorescence dominante n'a été observée à 785 nm que pour des colorants anthraquinones de différentes couleurs. Nous avons tenté de prédire l'apparition de fluorescence en essayant de corrélérer le laser utilisé avec la couleur de l'échantillon, les maxima d'absorption du colorant, la couleur émise en

microscopie de fluorescence, la présence d'additifs communs dans les poudre de colorants, l'origine commune des échantillons de coton teint, mais sans succès. Le seul remède facile et rapide à la fluorescence réside en la possibilité d'utiliser plusieurs sources excitatrices.

Une bonne partie de ce travail a été consacrée à l'étude de mélange de colorants purs ou en teinture sur fibres de coton. En effet, les teintures sur textiles reposent généralement sur un mélange de plusieurs colorants en différents proportions : le constituant majoritaire fixe la teinte et le(s) minoritaire(s) apporte(nt) la nuance. Le reproche est souvent fait à la spectroscopie Raman de détecter sélectivement une partie des constituants d'un mélange de colorants, sans apporter une information globale de l'échantillon.

Pour ce faire, nous avons dans un premier temps simulé des mélanges binaires de colorants connus en diverses proportions (10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10). Ces colorants présentent des comportements Raman et de fluorescence différents pour une même source excitatrice, qui varient également en changeant de laser. Les résultats montrent que des colorants de caractère diffuseur Raman équivalent coexistent dans le spectre (50:50) puis se dominent progressivement l'un l'autre en devenant le constituant majoritaire du mélange. Le signal Raman d'un diffuseur considéré comme intense dominera celui d'un autre considéré comme plus faible sauf quand le constituant faible est majoritaire dans le mélange. Un constituant fortement fluorescent dominera généralement le spectre Raman du mélange. Toutefois, un phénomène de quenching de la fluorescence par l'autre constituant permet l'apparition du signal Raman du constituant fluorescent (initialement absent) et la coexistence des signaux des deux constituants quand le non fluorescent est majoritaire dans le mélange. La capacité de détection des deux constituants du mélange en combinant les lasers 514 et 785 nm est de 72 % et un seul constituant est détecté dans les 28 % restants, surtout grâce au laser 785 nm. Les zones à capacité de détection réduite sont précisément les proportions extrêmes (10:90 et 90:10) qui reflètent la réalité des teintures sur fibres textiles.

Des fibres de coton teintées avec un mélange de deux ou de trois colorants ont également été étudiées par spectroscopie Raman à 514 et 785 nm et en microspectrophotométrie visible. La microspectrophotométrie détecte clairement le constituant majoritaire et souvent le second constituant minoritaire via des bandes additionnelles ou des épaulements (environ 80 % des cas). La détection du constituant minoritaire peut devenir difficile par sa concentration (en dessous de 0,5 %) ou lorsque les maxima d'absorption des deux constituants se superposent. La spectroscopie Raman détecte les deux constituants du mélange dans environ 50 % des cas et le constituant (majoritaire ou minoritaire) dont le caractère diffuseur Raman est le plus intense dans le reste des cas. La combinaison des analyses en microspectrophotométrie visible et en spectroscopie Raman augmente la capacité de détection des deux constituants à environ 90 %. Cette complémentarité est particulièrement bien illustrée par un des ménages ternaires pour lequel la microspectrophotométrie détecte clairement le constituant majoritaire et chacun des deux lasers utilisés en spectroscopie Raman détecte sélectivement un des deux constituants mineurs.

La spectroscopie Raman se révèle donc moins efficace que la microspectrophotométrie pour détecter les différents colorants présents sur une fibre teinte. Elle privilégie souvent la détection d'un colorant, qu'il soit le constituant majoritaire ou minoritaire, même si la combinaison des sources lasers peut parfois aider à détecter plusieurs colorants. Néanmoins, elle fournit, pour tous les échantillons étudiés, une information moléculaire spécifique permettant d'identifier le colorant détecté via une base de données spectrales ou d'en estimer la classe chimique.

L'identification de spectres inconnus repose généralement sur l'interrogation de bases de données. Fortement développées en spectroscopie infrarouge, elles sont encore limitées en spectroscopie Raman, surtout dans un domaine aussi vaste que les colorants pour textiles. Ce travail nous a notamment permis de contribuer à la construction d'une base de données criminalistique Raman européenne via les 83 colorants étudiés au chapitre 6 et de construire une base de données de colorants pour coton via les 173 échantillons du chapitre 7. Ces 173 échantillons représentent 75 % des colorants les plus commercialisés d'après le Colour Index. A défaut d'identification, les bases de données peuvent donc aussi aider à faire des liens avec des spectres Raman de molécules connues ou à estimer la rareté d'un spectre inconnu.

Dans le contexte criminalistique, la rareté est un paramètre important à côté de l'acharnement analytique pour vérifier la correspondance ou la distinction de deux échantillons. Elle permet en effet de mettre un poids plus élevé sur la valeur des résultats analytiques obtenus. Dans le domaine des fibres, la rareté provient à la fois de la morphologie des fibres, de leur polymère et des colorants appliqués en teinture. Or, les colorants se répartissent en plusieurs classes chimiques dont la fréquence d'utilisation en teinture est répertoriée dans la littérature. La spectroscopie Raman constitue donc un outil intéressant pour apporter une information spécifique sur les molécules de colorants. A défaut de permettre l'identification, le spectre Raman peut tout de même contenir un ou plusieurs pics caractéristiques d'une classe chimique de molécules de colorants.

Dans cette optique, nous avons recherché visuellement des pics caractéristiques dans chacune des classes chimiques de colorants présente dans les échantillons étudiés. La présence de pics dans des régions caractéristiques a été observée pour les échantillons azo, anthraquinones, triarylméthanes, indigoïdes et formazans. Les autres classes chimiques ne possèdent pas de combinaisons de pics Raman propres à leur classe. Cette démarche reste relativement subjective et l'attribution d'un spectre inconnu à une des classes le sera encore plus, à moins d'établir des critères d'attribution.

L'application de techniques statistiques multivariées (ou chimiométriques) permet de travailler avec plus d'objectivité. En effet, les données sont traitées de manière systématique par le logiciel et les résultats sont énoncés sur base de niveaux de confiance. Le traitement des données a tout d'abord consisté à corriger et standardiser les spectres pour minimiser toute contribution autre que le signal Raman propre à l'échantillon. L'analyse en

composantes principales (PCA) a ensuite permis de réduire l'information spectrale pour la concentrer dans un nombre plus restreint de données, les composantes principales (PC). Ces composantes contiennent l'information des pics permettant d'expliquer un maximum de la variance au sein de tous les spectres étudiés. Elles ont notamment permis de grouper entre eux (clusters) ou de distinguer 20 spectres appartenant à différentes classes chimiques (anthraquinone, monoazo et diazo). L'application de la PCA et l'observation de clusters sur un plus grand nombre de données (74 spectres) n'est en théorie pas problématique, mais s'est révélée difficile dans notre cas à cause de la grande diversité de molécules présentes dans les classes les plus peuplées (mono- et diazo et anthraquinone). Pour y remédier, nous avons construits des modèles PCA indépendants pour chacune des classes chimiques pour y concentrer l'information spécifique à chaque classe. L'attribution d'un spectre inconnu à une des classes chimique a alors été opérée par comparaison des distances Euclidiennes de ce spectre à chacun des différents modèles PCA. L'outil d'attribution est la technique SIMCA (Soft-independent modelling of class analogy) et propose une attribution basée sur un seuil de confiance sélectionné par l'opérateur. La validation de l'outil a été opérée sur 10 spectres supposés inconnus et permet, moyennant un seuil de confiance de 20 %, d'attribuer ou d'exclure correctement une partie des 10 spectres. Les autres constituent des faux positifs et des faux négatifs. Ces résultats sont encourageants mais nécessitent encore d'affiner les modèles et les stratégies de calibration et de validation.

Enfin, ce travail a mené à l'achat d'un appareillage Raman au sein du laboratoire Fibres et Textiles de l'INCC. En effet, les résultats obtenus sur divers échantillons de référence, ainsi que sur des échantillons provenant des dossiers d'expertise ou de tests circulaires européens, ont démontré la place de la spectroscopie Raman dans le processus d'analyses des fibres textiles. Elle apporte une information spécifique et complémentaire à la microspectrophotométrie, en permettant souvent l'identification du polymère des fibres synthétiques et parfois des colorants ou de pigments présents dans les fibres. De plus, l'analyse est directement possible sur la même préparation des échantillons que pour la microscopie optique et la microspectrophotométrie visible. La spectroscopie Raman peut donc s'intégrer facilement dans le processus analytique des fibres après ces deux techniques et avant de devoir recourir au démontage des échantillons comme pour la spectroscopie infrarouge ou la microspectrophotométrie UV-Visible.

10.2 PERSPECTIVES

Plusieurs parties de ce travail pourraient faire l'objet de recherches complémentaires. En effet, nous avons dans la plupart des cas axé les analyses sur le laser 514 nm de même que les traitements des données obtenues.

L'étude des colorants purs au chapitre 6 pourrait s'étendre au laser 785 nm et ainsi compléter les données sur le comportement Raman et de fluorescence des 83 colorants. De nouvelles simulations de mélanges binaires seraient envisageables pour affiner les grandes

tendances générales mises en lumière dans ce travail. Cette étude permettrait aussi d'actualiser la base de données Raman européenne.

L'étude des fibres teintées au chapitre 7 pourrait de la même manière se poursuivre à 785 nm pour actualiser la base de données de colorants pour coton. D'autres sources lasers pourraient être utilisées pour caractériser les mélanges de colorants sur coton, afin d'estimer leur capacité de détection par rapport aux deux lasers 514 et 785 nm. Une nouvelle sélection de mélanges sur coton est également pertinente dans la mesure où celle réalisée dans ce travail ne concerne que la classe chimique anthraquinone. Cette classe posait justement des problèmes de fluorescence à 785 nm.

L'attribution de classe par chimiométrie nécessiterait aussi de plus amples recherches. Les populations de calibration et de validation des modèles PCA, ainsi que la population de test en analyse SIMCA, pourraient être augmentées pour mieux évaluer les réponses apportées dans la prédiction de classe chimique. Plusieurs pistes ont déjà été avancées pour affiner les modèles PCA comme notamment la sélection de composantes principales ou comme la recherche de sous-classes azo et anthraquinone pour diminuer la dispersion des échantillons dans leurs modèles PCA et limiter le recouvrement des modèles en analyse SIMCA.

Enfin, une autre perspective est sans doute la validation de la technique Raman pour l'analyse de fibres textiles dans le cadre de l'accréditation ISO:17025.

LISTE DE PUBLICATIONS

L. Lepot, S. Denoël & B. Gilbert, The technique of the mural paintings of the Tournai Cathedral, *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37(10), 1098-1103.

N. Krins, A. Rulmont, J. Grandjean, B. Gilbert, L. Lepot, R. Cloots & B. Vertruyen, Structural and electrical properties of tellurovanadates glasses containing Li₂O, *Solid State Ionics* **2006**, 177(35-36), 3147-3150.

L. Lepot, K. De Wael, F. Gason & B. Gilbert, Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases, *Science & Justice* **2008**, 48(3), 109-117.

K. De Wael, L. Lepot, F. Gason & B. Gilbert, In search of blood – detection of minute particles using spectroscopic methods, *Forensic Science International* **2008**, 180(1), 37-42.

N. Krins, L. Lepot, R. Cloots & B. Vertruyen, Structural and electrical characterization of mesoporous thin films of Nb₂xV₂-2xO₅ upon lithium intercalation, *Solid State Ionics* **2009**, 180(11-13), 848-852.

R. Bryaskova, N. Willet, A.-S. Duwez, A. Debuigne, L. Lepot, B. Gilbert, C. Jérôme & C. Detrembleur, Gold-loaded carbon nanoparticles from poly(vinyl alcohol)-b-poly(acrylonitrile) non-shell-cross-linked micelles, *Chemistry, An Asian Journal* **2009**, 4(8), 1338-1345.

K. De Wael, L. Lepot, K. Lunstroot & F. Gason, Evaluation of the shedding potential of textile materials, *Science & Justice* **2010**, 50(4), 192-194.

K. De Wael, C. Baes, L. Lepot & F. Gason, On the frequency of occurrence of a peculiar polyester fibre type found in blue denim textiles, *Science & Justice* **2011**, in press.
doi:10.1016/j.scijus.2011.02.001

K. De Wael & L. Lepot, Dichroism measurements in forensic fibre examination. Part 3 – Dyed cotton and viscose fibres, *Science & Justice* **2011**, in press.
doi:10.1016/j.scijus.2011.03.001

CONFÉRENCES

3rd International Conference on the Application of Raman Spectroscopy in Archaeology and Art
Paris, du 31 août au 3 septembre 2005

Poster: « Technique of mural paintings from the Tournai Cathedral », L. Lepot, S. Denoël & B. Gilbert

14th European Fibres Group Meeting
Rome, du 4 au 6 octobre 2006

Présentation: « In situ study of cotton dyed fibres by Raman spectroscopy », L. Lepot

16th European Fibres Group Meeting
Budapest, du 4 au 6 juin 2008

Poster: « On the frequency of occurrence of a peculiar polyester fibre type found in blue denim textiles », K. De Wael, F. Gason, C. Baes & L. Lepot

19th European Fibres Group Meeting
Riga, du 15 au 17 juin 2011

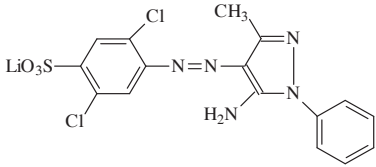
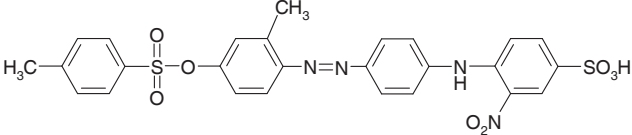
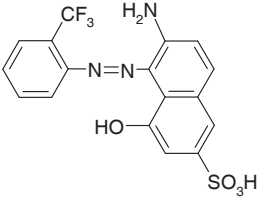
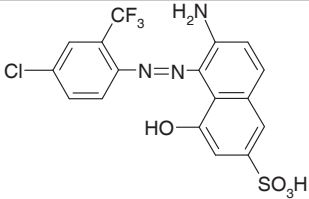
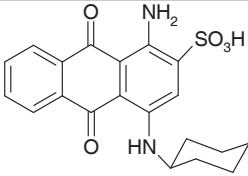
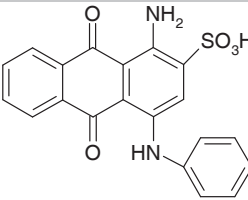
Présentation: « Raman spectroscopy of dye mixtures on cotton fibres », L. Lepot

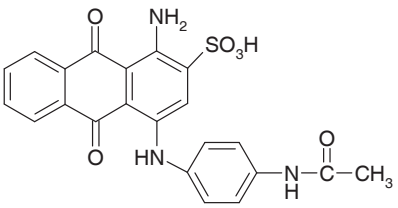
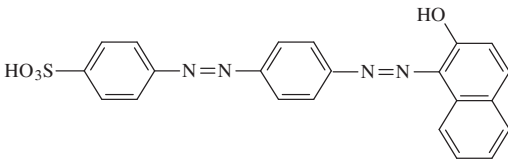
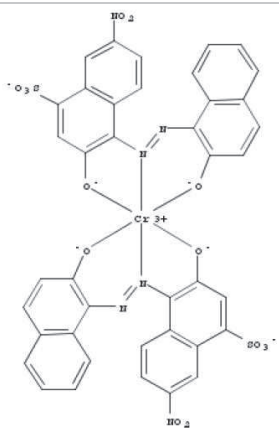
ANNEXES

ANNEXES

1 : 20 colorants de l'étude préliminaire	III
2 : 83 colorants du projet européen	V
3 : 173 colorants de référence sur fibres de coton	VII
4 : mélanges binaires et ternaires sur fibres de coton	XI

Le tableau suivant liste les 20 colorants commerciaux pour fibres de polyamide, envisagés dans l'étude préliminaire (cf. Chapitre 5). Leur numérotation est purement arbitraire, mais est en relation avec les numéros présents dans les figures du chapitre 5. Le nom commercial du colorant a été relié au nom générique via le Colour Index. Ce tableau précise également la classe chimique du colorant, sa structure chimique et son pourcentage dans la fibre (% en poids), fournis par le fabricant. Certaines molécules ne sont pas encore publiées au Colour Index et sont marquées confidentielles.

N°	C.I. Generic Name	Class	Chemical constitution	Dye %
1	Acid Yellow 49	Monoazo		1
2	Acid Yellow 219 :1	Diazo	Confidential	0,8
3	Acid Orange 67	Monoazo		2
4	Acid Red 421	Monoazo	Confidential	2
5	Acid Red 337	Monoazo		1
6	Acid Red 419	Monoazo	Confidential	2
7	Acid Red 266	Monoazo		1
8	Acid Blue 62	Anthraquinone		1,5
9	Acid Blue 25	Anthraquinone		1,5

N°	C.I. Generic Name	Class	Chemical constitution	Dye %
10	Acid Blue 40	<i>Anthraquinone</i>		1,5
11		<i>Stilbene</i>	Confidential	0,8
12	Acid Yellow 159	<i>Diazo</i>	Confidential	2
13	Acid Orange 116	<i>Diazo</i>	Confidential	2
14	Acid Orange 171	<i>Diazo</i>	Confidential	2
15	Acid Red 151	<i>Diazo</i>		1,5
16	Acid Red 299 :1	<i>Diazo</i>	Confidential	1
17	Acid Blue 281	<i>Anthraquinone</i>	Confidential	1,5
18	Acid Blue 345	<i>Diazo</i>	Confidential	2
19	Acid Blue 231	<i>Anthraquinone</i>	Confidential	3
20	Acid Black 172	<i>Monoazo metal complex</i>		4,5

* 3 M⁺

Le tableau suivant liste les 83 colorants commerciaux en poudre, sélectionnés dans l'étude du chapitre 6 et mesurés dans le cadre d'un projet européen visant à la constitution d'une base de données spectrales Raman de colorants pour fibres textiles. Le nom commercial du colorant a été relié au nom générique via le Colour Index. Ce tableau précise également la classe chimique du colorant, sa structure chimique (C.I. Constitution Number) et son fabricant.

N°	Commercial/Usual Name	C.I. Generic Name	Chemical Class	C.I. Number	Company
LL1	Tubolan Yellow 2G	Acid Yellow 17	Azo/Monoazo	18965	CHT
LL2	Intracid Yellow E-2G	Acid Yellow 17:1	Azo/Monoazo	18965	C & K
LL3	Intracid Yellow E-R	Acid Yellow 25	Azo/Monoazo	18835	C & K
LL4	Metanil Yellow	Acid Yellow 36	Azo/Monoazo	13065	BDH
LL5	Intracid Yellow F-2R	Acid Yellow 42	Azo/Diazo	22910	C & K
LL6	Nylanthrene Yellow B-4NGL Telon Yellow FG	Acid Yellow 49	Azo/Monoazo	18640	C & K DyStar
LL7	Intracid Yellow T-W Tubolan Yellow E Telon Yellow GW	Acid Yellow 61	Azo/Monoazo	18968	C & K CHT DyStar
LL8	Fluorescein	Acid Yellow 73	Xanthene	45350	Aldrich
LL9	Neolan Yellow RE	Acid Yellow 104	Azo (Metal)		Ciba
LL10	Neutrilan Yellow K-3R	Acid Yellow 137	Azo/Monoazo (Cobalt Complex)		C & K
LL11	Neutrilan Yellow K-3G	Acid Yellow 155	Azo/Monoazo (Chrome Complex)		C & K
LL12	Nylanthrene Yellow C-FLW	Acid Yellow 159	Azo/Disazo		C & K
LL13	Neutrilan Yellow K-NW	Acid Yellow 151	Azo/Monoazo (Cobalt Complex)	13906	C & K
LL14	Nylanthrene Yellow B-4RK	Acid Yellow 219:1	Azo/Diazo		C & K
LL15	Orange G	Acid Orange 10	Azo/Monoazo	16230	Aldrich
LL16	Methyl Orange	Acid Orange 52	Azo/Monoazo	13025	Merck
LL17	Neutrilan Orange K-RL	Acid Orange 60	Azo/Monoazo (Cobalt Complex)	18732	C & K
LL18	Nylanthrene Yellow C-3RL	Acid Orange 67	Azo/Monoazo	14172	C & K
LL19	Nylanthrene Orange C-SLF	Acid Orange 116	Azo/Diazo		C & K
LL20	Nylanthrene Orange C-ALG	Acid Orange 171	Azo/Diazo		C & K
LL21	Intracid Red E-B	Acid Red 37	Azo/Monoazo	17045	C & K
LL22	Intracid Red E-4B	Acid Red 42	Azo/Monoazo	17070	C & K
LL23	Intracid Red RO	Acid Red 73	Azo/Monoazo	27290	C & K
LL24	Eosine	Acid Red 87	Xanthene	45380	Grubler
LL25	Intracid Red F-GE	Acid Red 97	Azo/Diazo	22890	C & K
LL26	Intracid Red T-W	Acid Red 118	Azo/Monoazo		C & K
LL27	Intracid Bordeaux F-B	Acid Red 119	Azo/Diazo		C & K
LL28	Intracid Red F-3B	Acid Red 128	Azo/Diazo	24125	C & K
LL29	Nylanthrene Red C-3BR	Acid Red 151	Azo/Diazo	26900	C & K
LL30	Neutrilan Bordeaux K-RL	Acid Red 182	Azo/Monoazo (Cobalt Complex)		C & K
LL31	Neolan Red GRE	Acid Red 183	Azo/Monoazo (Metal)	18800	Ciba
LL32	Intracid Red F-2B	Acid Red 249	Azo/Monoazo	18134	C & K
LL33	Nylanthrene Red B-2BSA	Acid Red 266	Azo/Monoazo	17101	C & K
LL34	Nylanthrene Rubine C-5BL	Acid Red 299 :1	Azo/Diazo		C & K
LL35	Nylanthrene Red B-NG	Acid Red 337	Azo/Monoazo	17102	C & K
LL36	Nylanthrene Red B-2B	Acid Red 419	Azo/Monoazo		C & K
LL37	Nylanthrene Scarlet B-2GL	Acid Red 421	Azo/Monoazo		C & K
LL38	Telon Red BRL micro	Acid Red 426	Azo		DyStar
LL39	Fuchsin Acid	Acid Violet 19	Triarylmethane	42685	GT Gurr
LL40	Telon Violet 3R	Acid Violet 42	Anthraquinone	62026	DyStar
LL41	Polar Red 10B	Acid Violet 54			Bayer

N°	Commercial/Usual Name	C.I. Generic Name	Chemical Class	C.I. Number	Company
LL42	Tubolan Blue V	Acid Blue 1	Triarylmethane	42045	CHT
LL43	Nylanthrene Blue B-NL Intracid Blue T-R	Acid Blue 25	Anthraquinone	62055	C & K C & K
LL44	Nylanthrene Blue B-2GL Telon Blue GGL	Acid Blue 40	Anthraquinone	62125	C & K DyStar
LL45	Intracid Blue E-B	Acid Blue 41	Anthraquinone	62130	C & K
LL46	Nylanthrene Blue B-2RF	Acid Blue 62	Anthraquinone	62045	C & K
LL47	Alpacide Cyanine G	Acid Blue 90	Triarylmethane	42655	Alphanil
LL48	Intracid Navy T-R	Acid Blue 113	Azo/Diazo	26360	C & K
LL49	Intracid Navy F-B	Acid Blue 116	Azo/Diazo	26380	C & K
LL50	Neolan Blue 3R	Acid Blue 156	Azo/Monoazo (Metal)		Ciba
LL51	Neolan Blue 2G	Acid Blue 158	Azo/Monoazo (Metal)	14880	Ciba
LL52	Neutrilan Navy M-BR	Acid Blue 193	Azo/Monoazo (Chrome Complex)	15707	C & K
LL53	Nylanthrene Blue B-3BL	Acid Blue 231	Anthraquinone		C & K
LL54	Nylanthrene Blue C-GLF	Acid Blue 281	Anthraquinone		C & K
LL55	Telon Blue BRL micro	Acid Blue 324	Anthraquinone		DyStar
LL56	Nylanthrene Navy Blue C-WG	Acid Blue 345	Azo/Diazo		C & K
LL57	Neutrilan Navy Blue S-NL	Acid Blue 348	Azo/Monoazo (Chrome Complex)		C & K
LL58	Bemacid Green F-VS	Acid Green 16	Triarylmethane	44025	CHT
LL59	Acid Green 25	Acid Green 25	Anthraquinone	61570	Aldrich
LL60	Neutrilan Brown K-G	Acid Brown 240	Azo/Monoazo (Cobalt Complex)		C & K
LL61	Neutrilan Brown S-GR	Acid Brown 282	Azo/Monoazo (Chrome Complex)		C & K
LL62	Neutrilan Brown S-3R	Acid Brown 283	Azo/Monoazo (Chrome Complex)		C & K
LL63	Intracid Black E-B Naphtol Blue Black	Acid Black 1	Azo/Diazo	20470	C & K Aldrich
LL64	Intracid Black T-B	Acid Black 24	Azo/Diazo	26370	C & K
LL65	Neutrilan Gray K-BL	Acid Black 60	Azo/Monoazo	18165	C & K
LL66	Neutrilan Black K-BL	Acid Black 107	Azo/Monoazo (Chrome Complex)		C & K
LL67	Nylanthrene Black C-DPL Neutrilan Black M-R	Acid Black 172	Azo/Monoazo (Chrome Complex)		C & K C & K
LL68	Astrazon Red GTLN	Basic Red 18 :1	Azo/Monoazo	11085	Bayer
LL69	Astrazon Red FBL Maxilon Red GRL	Basic Red 46	Azo/Monoazo	110825	Bayer CGY
LL70	Ethyl Violet	Basic Violet 4	Triarylmethane	42600	Chroma
LL71	Methylene Blue	Basic Blue 9	Thiazine	52015	Merck
LL72	Astrazon Blue FGGL	Basic Blue 41	Azo/Monoazo	11105	Bayer
LL73	Malachite Green	Basic Green 4	Triarylmethane	42000	BDH
LL74	Disperse Orange 1	Disperse Orange 1	Azo/Monoazo	11080	Aldrich
LL75	Disperse Orange 3	Disperse Orange 3	Azo/Monoazo	11005	Aldrich
LL76	Disperse Orange 11	Disperse Orange 11	Anthraquinone	60700	Aldrich
LL77	Disperse Red 19	Disperse Red 19	Azo/Monoazo	11130	Aldrich
LL78	Eriochrome Black T	Mordant Black 11	Azo/Monoazo	14645	Merck
LL79	Alizarine	Pigment Red 83	Anthraquinone	58000:1	Merck
LL80	Intracron Yellow C-3R	Reactive Orange 86	Azo		C & K
LL81	Intracron Red C-5B	Reactive Red 2	Azo/Monoazo	18200	C & K
LL82	Intracron Red C-8B	Reactive Red 11	Azo		C & K
LL83	Indigo	Vat Blue 1	Indigo	73000	Aldrich

Le tableau suivant liste les 173 colorants commerciaux en teinture sur fibres de coton, sélectionnés dans l'étude du chapitre 7. Ces échantillons sont désignés par leur numéro FRC (Fibre Reference Collection) interne au Laboratoire Fibres et Textiles. Le nom commercial du colorant a été relié au nom générique via le Colour Index. Ce tableau précise la classe chimique du colorant, sa structure chimique et le pourcentage de colorant dans la fibre.

Ce tableau présente aussi les résultats des observations microscopiques pour les échantillons de fibres de coton teintés. Les résultats de fluorescence sont décrits pour les trois types d'illumination selon la couleur de fluorescence observée et son intensité estimée visuellement (weak, medium ou strong). Le dichroïsme a été observé (yes), parfois faiblement (weak) ou pas du tout (no). S'il s'accompagne d'un changement de coloration, celui-ci a été noté entre parenthèses. Les échantillons surlignés en gris dénotent un dichroïsme fort et ont fait l'objet de mesures MSP en lumière polarisée.

FRC	Commercial name	C.I. Generic name	Chemical class	C.I. Number	Dye %	Fluorescence microscopy			Microscopy Dichroism
						Green excitation	Blue excitation	UV excitation	
701	Vangaever Red HE-3B	Reactive Red 120	Azo/Diazo	292775	?	Red medium	Orange medium	Red weak	weak
702	Vangaever Navy H-ER	Reactive Blue 171	Azo	CAS77907-32-5	?	Red weak	Orange weak	Violet weak	yes
703	Vangaever Blue HE-F	Reactive Blue 198	Oxazine	CAS124448-55-1	?	Red medium	Orange weak	Violet weak	yes
838	Drimarene Blue K-2RL	Reactive Blue 209	Formazan Cu Complex	CAS110493-61-3	65g/l	/	/	/	yes
1248	Drimarene Brilliant Red P-B	Reactive Red 187	Oxazine	CAS72829-25-5	60g/l	Red strong	Orange medium	Orange weak	weak
6172	Procion Brilliant Red 5BS	Reactive Red 2	Azo/Monoazo	18200	?	Red medium	Orange medium	Red weak	weak
6376	Remazol Golden Yellow G	Reactive Yellow 17	Azo/Monoazo	18852	?	Red weak	Yellow weak	Yellow weak	weak
6384	Remazol Brilliant Orange RR	Reactive Orange 7	Azo/Monoazo	17756	?	Red medium	Orange medium	Red weak	yes
6388	Remazol Brilliant Orange 3R	Reactive Orange 16	Azo/Monoazo	17757	?	Red medium	Orange medium	Red weak	yes
6421	Remazol Red 3B	Reactive Red 23	Azo/Monoazo 1:2 Cu Complex	16202	?	Red weak	Orange weak	Violet weak	yes
6429	Remazol Brilliant Violet 5R	Reactive Violet 5	Azo/Monoazo 1:2 Cu Complex	18097	?	/	/	/	yes
6451	Remazol Brilliant Blue R	Reactive Blue 19	Anthraquinone	61200	?	Red weak	Yellow weak	Violet weak	weak
6502	Remazol Black GF	Reactive Black 5	Azo/Diazo	20505	55g/kg	/	/	/	yes
6507	Intracron Yellow C-3R	Reactive Yellow 86	Azo/Monoazo	192755	?	Red weak	Orange weak	Blue weak	weak
6527	Intracron Blue C-R	Reactive Blue 4	Anthraquinone	61205	?	Red weak	Yellow weak	Orange weak	weak
7636	Cibacron Brilliant Red 3B-A	Reactive Red 4	Azo/Monoazo	18105	?	Red strong	Orange strong	Orange medium	weak
8293	Cibacron Blue F-R	Reactive Blue 182	Formazan/Monoazo Metal Complex	CAS85496-36-2	?	/	/	/	weak
8701	Solar Brilliant Red BA	Direct Red 80	Azo/Tetrazo	35780	3%	Red medium	Orange medium	Red weak	yes
8702	Sirius Supra Brown 3R-LL	Direct Red 84	Azo/Tetrazo	35760	4%	Red weak	Yellow weak	Yellow weak	yes
8703	Cuprophényl Red BL	Direct Red 17	Azo/Diazo	22150	3%	/	/	/	yes
8704	Diazol Fast Black JRA	Direct Black 22	Azo/Tetrazo	35435	4%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	yes (blue>grey)
8705	Diazol Light Green BL	Direct Green 26	Azo/Triazo	34045	2%	Red weak	Orange weak	Blue weak	yes
8706	Diazol Light Blue R	Direct Blue 71	Azo/Triazo	34140	2%	Red weak	Yellow medium	Blue weak	yes
8707	Diazol Light Violet B	Direct Violet 51	Azo/Diazo	27905	2%	Red weak	Orange-yellow weak	Blue weak	yes
8708	Solar Black G	Direct Black 19	Azo/Triazo	35255	6%	red weak	Yellow weak	Blue weak	yes (grey-blue>green)
8709	Solar Flavine 2G	Direct Yellow 44	Azo/Diazo	29000	2%	Red weak	Orange weak	Orange weak	yes
8710	Solar Flavine 5G	Direct Yellow 27	Azo/Monoazo	13950	3%	Red weak	Yellow medium	Blue weak	yes
8711	Solar Orange R	Acid Orange 8	Azo/Monoazo	15575	3%	Red weak	Orange weak		yes
8712	Solar Red B	Direct Red 81	Azo/Diazo	28160	2%	Red medium	Orange medium	Red weak	yes
8713	Solar Violet BL	Direct Violet 66	Azo/Diazo Bis Cu Complex	29120	2%	/	/	/	yes (violet>pink)
8714	Direct Orange R	Direct Orange 10	Azo/Diazo	23370	1,8%	Red medium	Orange medium	Orange weak	yes
8715	Direct Blue RW	Direct Blue 22	Azo/Diazo	24280	4%	Red strong	Red medium	Red weak	yes

Annexe 3 – 173 colorants de référence sur fibres de coton

FRC	Commercial name	C.I. Generic name	Chemical class	C.I. Number	Dye %	Fluorescence microscopy			Microscopy Dichroism
						Green excitation	Blue excitation	UV excitation	
8716	Chrysophenine G	Direct Yellow 12	Azo/Diazo	24895	2%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak
8717	Congo Red	Direct Red 28	Azo/Diazo	22120	3%	Red strong	Orange strong	Red weak	weak
8718	Direct Fast Orange SE	Direct Orange 26	Azo/Diazo	29150	4%	Red medium	Orange medium	Orange weak	yes
8719	Direct Green B	Direct Green 6	Azo/Triazo	30295	4%	Red weak	Orange weak	/	yes (turquoise>green)
8720	Direct Fast Red F	Direct Red 17	Azo/Diazo	22150	2,5%	Red medium	Orange medium	Orange weak	yes
8721	Indanthren Brilliant Violet BBK	Vat Violet 15	Anthraquinone	63355	2,5%	Red medium	Yellow medium	Blue medium	yes (blue>violet)
8722	Anthrasol Golden Yellow GK	Vat Yellow 4	Anthraquinoid	59101	0,4g/l	Red weak	Green medium	Blue weak	no
8723	Indigosol Yellow V	Vat Yellow 7	Anthraquinone	60531	1,2%	/	Yellow medium	Blue weak	no
8724	Indanthren Brown BR	Vat Brown 1	Anthraquinone	70800	5%	Red weak	Orange weak	/	yes (orange-red>brown)
8725	Indanthren Grey BG	Vat Black 29	Anthraquinoid	65225	3%	Red weak	Yellow weak	Blue-violet medium	yes (blue>violet)
8726	Indanthren Rubine GR	Vat Red 21	Anthraquinone	61670	40g/kg	Red weak	Orange weak	Red weak	weak
8727	Indanthren Dark Blue BOA	Vat Blue 20	Anthraquinoid	59800	4%	/	Yellow weak	Blue weak	yes (blue>violet)
8728	Indanthren Navy Blue R	Vat Blue 25	Anthraquinoid	70500	3%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak
8729	Indanthren Grey M	Vat Black 8	Anthraquinoid	71000	2,5%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak
8730	Indanthren Blue RS	Vat Blue 4	Anthraquinone	69800	5%	/	Green weak	Blue weak	no
8731	Indanthren Red Violet RRK	Vat Violet 14	Anthraquinoid	67895	5%	Red medium	Orange medium	Red weak	weak
8732	Indanthren Red FBB	Vat Red 10	Anthraquinone	67000	3%	Red strong	Orange strong	Orange medium	yes
8733	Indanthren Yellow FFRK	Vat Yellow 28	Anthraquinone	69000	2,5%	Red weak	Orange medium	Orange weak	no
8734	Indanthren Red GG	Vat Red 23	Anthraquinoid	71130	5%	Orange strong	Yellow strong	Yellow medium	yes (red>orange)
8735	Indanthren Blue CLB	Vat Blue 30	Anthraquinone	67110	5%	Red weak	Green weak	Blue weak	yes
8736	Indanthren Yellow 4GF	Vat Yellow 20	Anthraquinoid	68420	4%	Red weak	Green medium	Blue weak	no
8737	Indanthren Brilliant Orange RK	Vat Orange 3	Anthraquinoid	59300	4%	Red medium	Orange medium	Red weak	no
8738	Indanthren Olive Green B	Vat Green 3	Anthraquinoid	69500	4%	/	Yellow weak	/	weak
8739	Indanthren Golden Orange G	Vat Orange 9	Anthraquinoid	59700	3,3%	Red medium	Orange medium	Yellow weak	weak
8740	Indanthren Yellow F3GC	Vat Yellow 33	Anthraquinone/Azo	65429	5%	Red weak	Orange weak	Orange weak	no
8741	Caledon Yellow GN	Vat Yellow 1	Anthraquinoid	70600	24%	Red medium	Orange medium	Orange weak	no
8742	Cibanone Golden Yellow RK	Vat Orange 1	Anthraquinoid	59105	2,5%	Red medium	Orange medium	Orange weak	no
8743	Anthrasol Golden Yellow IRK	Vat Orange 1	Anthraquinoid	59106	0,33g/l	/	Green medium	Blue weak	no
8744	Indanthren Brilliant Violet 3B	Vat Violet 9	Anthraquinoid	60005	40g/kg	Red strong	Orange medium	Orange weak	yes (blue>violet)
8761	Safranine T	Basic Red 2	Azine	50240	15g	Red medium	Orange weak	Red weak	no
8762	Auramine O	Basic Yellow 2	Diarylmethane	41000	7g	Orange weak	Green strong	Bblue-green medium	no
8763	Indigo Pure	Vat Blue 1	Indigoid	73000	100g	/	/	/	weak
8764	Indanthren Brilliant Pink R	Vat Red 1	Indigoid	73360	1,5%	Red medium	Orange medium	Red weak	yes
8765	Indigosol Pink IR	Vat Red 1	Indigoid	73361	0,65 %	Red weak	Orange weak	Red weak	weak
8766	Indanthren Brilliant Pink 3B	Vat Red 2	Indigoid	73365	1,2 %	Red medium	Yellow medium	Blue weak	weak
8767	Indanthren Red Violet RRN	Vat Violet 3	Indigoid	73395	1,5 %	Red medium	Yellow medium	Blue weak	weak
8768	Indanthren Brown RRD	Vat Brown 5	Indigoid	73410	5%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	no
8769	Anthrasol Violet ARR	Vat Violet 8	Indigoid	73601	2,5g/l	Red weak	Green weak	Blue weak	weak (violet>red)
8770	Indigosol Grey IBL	Vat Black 1	Indigoid	73671	0,6%	/	Yellow weak	Blue weak	weak (blue>violet)
8771	Solar Brilliant Blue BL	Direct Blue 106	Oxazine	51300	3%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	yes
8772	Phtalogen Brilliant Blue IF3G	Ingrain Blue 2:2	Phtalocyanine	74160	?	/	Yellow weak	Blue weak	no
8773	Solar Turquoise Blue GLL	Direct Blue 86	Phtalocyanine	74180	4%	/	Green weak	Blue weak	no
8774	Solar Turquoise Blue FBL	Direct Blue 199	Phtalocyanine	74190	4%	/	Green weak	Blue weak	no
8775	Solar Orange 2GL	Direct Orange 39	Stilbene	40215	3%	Red weak	Orange weak	/	yes
8776	Solophenyl Yellow FFL	Direct Yellow 28	Thiazole	19555	3%	Red weak	Orange medium	Yellow weak	yes
8777	Fuchsine Diamant	Basic Violet 14	Triarylmethane	42510	10g	Red medium	Orange medium	Red weak	no
8778	Rhodamine B	Basic Violet 10	Xanthene	45170	30g	Red strong	Orange medium	Orange medium	no
8779	Ciba Blue 2B	Vat Blue 5	Indigoid	73065	2,5%	/	Green weak	Blue weak	weak
8780	Anthrasol O4B5	Vat Blue 5	Indigoid	73066	3g/l	/	Green weak	Blue weak	weak

Annexe 3 – 173 colorants de référence sur fibres de coton

FRC	Commercial name	C.I. Generic name	Chemical class	C.I. Number	Dye %	Fluorescence microscopy			Microscopy Dichroism
						Green excitation	Blue excitation	UV excitation	
8781	Anthrasol Orange HR	Vat Orange 5	Indigoid	73336	2g/l	Red medium	Orange medium	Orange weak	weak
8782	Sirius Supra Brown R	Direct Orange 40	Stilbene	40265	2%	/	/	/	yes
8783	Solar Brown 2R	Direct Red 111	Stilbene	40290	3%	Red weak	Orange weak	/	yes
8784	Superlitefast Yellow EFC	Direct Yellow 106	Stilbene	40300	2%	Red weak	Yellow weak	/	yes
8785	Chlorazol Yellow 6G	Direct Yellow 8	Thiazole/Azo	13920	1,5%	Red weak	Yellow strong	Green weak	yes
8786	Direct Fast Yellow B	Direct Yellow 29	Thiazole	19556	4,5%	Red weak	Yellow medium	Blue weak	weak
8787	Direct Fast Yellow B	Direct Yellow 29	Thiazole	19556	4,5%	/	Yellow weak	Blue weak	weak
8788	Methyl Violet R	Basic Violet 1	Triarylmethane	42535	10g	Red medium	Orange medium	Blue weak	no
8789	Methyl Violet B	Basic Violet 3	Triarylmethane	42555	10g	Red weak	Orange medium	Blue weak	weak
8790	Victoria Blue B	Basic Blue 26	Triarylmethane	44045	10g	Red weak	Green weak	Blue weak	no
8791	Victoria Blue B	Basic Blue 26	Triarylmethane	44045	15g	Red weak	Green weak	Blue weak	no
8792	Indanthren Blue ER	Vat Blue 64	Anthraquinone	66730	5%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	yes (blue>violet)
8793	Indanthren Yellow 5GK	Vat Yellow 26	Anthraquinone	65410	5%	Red weak	Yellow strong	Yellow weak	no
8794	Indigosol Red IF2B	Vat Red 10	Anthraquinone	67001	0,5%	Red medium	Orange medium	Red weak	weak
8795	Caledon Yellow 5G	Vat Yellow 2	Anthraquinoid	67300	10%	Red weak	Yellow strong	Yellow weak	weak
8796	Indanthren Orange RR	Vat Orange 13	Anthraquinoid	67820	5%	Red weak	Orange weak	/	weak
8797	Indanthren Blue HCGK	Vat Blue 21	Anthraquinoid	67920	4%	Red weak	Green weak	Blue weak	no
8798	Indanthren Olive R	Vat Black 27	Anthraquinone	69005	5%	Red weak	Yellow weak	/	no
8799	Indanthren Brown R	Vat Brown 3	Anthraquinone	69015	5%	Red medium	Orange medium	Orange weak	weak
8800	Caledon Gold Orange 3G	Vat Orange 15	Anthraquinone	69025	20%	Red medium	Orange strong	Orange weak	weak
8801	Indigosol Olive Green IB	Vat Green 3	Anthraquinoid	69501	0,5%	Red weak	Green weak	Red weak	no
8802	Indanthren Olive T	Vat Black 25	Anthraquinoid	69525	4%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak
8803	Indigosol Grey ISG	Vat Black 25	Anthraquinoid	69526	1,5%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak
8804	Indanthren Blue GCD	Vat Blue 14	Anthraquinone	69810	3,3%	/	Green weak	Blue weak	no
8805	Indanthren Blue BC	Vat Blue 6	Anthraquinone	69825	4%	/	Green weak	Blue weak	weak
8806	Anthrasol Blue IBC	Vat Blue 6	Anthraquinone	69826	6g/l	/	Green weak	Blue weak	no
8807	Caledon Brilliant Blue 3G	Vat Blue 12	Anthraquinone	69840	20%	/	Green weak	Blue weak	no
8808	Indigosol Brown IBR	Vat Brown 1	Anthraquinone	70801	0,6%	Red weak	Orange weak	Blue weak	weak
8809	Indanthren Yellow 3RT	Vat Yellow 11	Anthraquinoid	70405	4%	Red weak	Orange medium	Orange weak	weak (yellow>brown)
8810	Indanthren Brown NG	Vat Brown 9	Anthraquinoid	71025	4%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	no
8811	Indanthren Khaki GG	Vat Green 8	Anthraquinone	71050	5%	/	Orange weak	/	no
8812	Indanthren Bordeaux HRR	Vat Red 15	Anthraquinoid	71100	8%	Red strong	Orange strong	Orange medium	weak (red>orange)
8813	Indanthren Brilliant Orange GR	Vat Orange 7	Anthraquinoid	71105	3,3%	Red strong	Orange strong	Orange medium	weak
8814	Indanthren Scarlet GG	Vat Red 14	Anthraquinoid Mix 71100 + 71105	71110	5%	Red strong	Orange strong	Orange medium	weak
8840	Indanthren Olive GG	Vat Green 7	Anthraquinone	58825	1,5%	Red weak	Green weak	Blue weak	weak (green>brown)
8841	Indigosol Brilliant Orange IRK	Vat Orange 3	Anthraquinoid	59301	1,2%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	no
8842	Indanthren Orange RRTS	Vat Orange 2	Anthraquinoid	59705	4,5%	Red medium	Orange medium	Orange weak	no
8843	Indanthren Navy Blue BF	Vat Blue 19	Anthraquinoid	59805	6%	/	/	/	yes (blue>violet)
8844	Caledon Navy Blue AR	Vat Blue 18	Anthraquinoid	59815	15%	/	/	/	yes (blue>Violet)
8845	Indanthren Brilliant Green FFB	Vat Green 1	Anthraquinoid	59825	2%	Red weak	Green weak	Blue weak	weak
8846	Indigosol Green IB	Vat Green 1	Anthraquinoid	59826	0,3%	/	Yellow weak	Blue weak	no
8847	Indanthren Brilliant Green GG	Vat Green 2	Anthraquinoid	59830	2%	Red weak	Green weak	Blue weak	weak
8848	Indanthren Black BB	Vat Green 9	Anthraquinoid	59850	8,5%	/	/	/	yes (blue>grey)
8849	Indanthren Brilliant Violet RR	Vat Violet 1	Anthraquinoid	60010	4%	/	/	/	yes (blue-violet>red-violet)
8850	Indanthren Cyanine B	Vat Blue 26	Anthraquinoid	60015	55g/kg	Red weak	Orange weak	Blue weak	yes (blue>violet)
8851	Indanthren Direct Black RB	Vat Black 9	Anthraquinone	65230	14%	/	/	/	yes (blue>grey)
8852	Indanthren Rubine R	Vat Red 13	Anthraquinoid	70320	2,5%	Red medium	Orange medium	Orange weak	Yes (purple>red)
8853	Indanthren Navy Blue G	Vat Blue 16	Anthraquinoid	71200	5%	/	Green weak	Blue weak	yes (blue>violet)
8854	Cuprophenyl Grey GRL	Direct Black 122	Azo/Polyazo	36250	3%	Red weak	Orange weak	Blue weak	yes (blue>grey)
8855	Solar Green 5GL	Direct Green 28	Azo/Monoazo Anthraquinone	14155	3%	/	Yellow weak	/	yes
8856	Direct Brown M	Direct Brown 2	Azo/Diazo	22311	3,2%	Red medium	Orange medium	Orange weak	yes (violet>brown)

Annexe 3 – 173 colorants de référence sur fibres de coton

FRC	Commercial name	C.I. Generic name	Chemical class	C.I. Number	Dye %	Fluorescence microscopy			Microscopy Dichroism
						Green excitation	Blue excitation	UV excitation	
8857	Direct Violet O	Direct Violet 12	Azo/Diazo	22550	3,2%	Red strong	Orange medium	Orange weak	yes
8858	Direct Blue 2B	Direct Blue 6	Azo/Diazo	22610	6%	Red strong	Orange medium	Violet weak	weak
8859	Sirius Supra Blue FBGLN	Direct Blue 98	Azo/Diazo Bis Cu Complex	23155	2,25%	/	/	/	yes
8860	Direct Orange G	Direct Orange 6	Azo/Diazo	CAS6637-88-3 + 61814-85-5	1,4%	Red weak	Orange weak	Yellow weak	yes
8861	Deltapurpurine 5B	Direct Red 22	Azo/Diazo	23565	4%	Red medium	Yellow medium	Blue medium	weak
8862	Direct Blue 3B	Direct Blue 14	Azo/Diazo	23850	2,5%	Red medium	Orange weak	Blue weak	yes (blue>grey)
8863	Solar Blue 2RL	Direct Blue 80	Azo/Diazo Bis Cu Complex	24315	3%	/	/	/	yes (deep blue>violet)
8864	Tetrodirect Blue FFN	Direct Blue 15	Azo/Diazo	24400	3%	Red weak	Orange weak	/	yes
8865	Superlitefast Brill Blue 3GLST	Direct Blue 218	Azo/Diazo Cu Complex	24401	3%	/	/	/	yes
8866	Chlorazol Sky Blue FF	Direct Blue 1	Azo/Diazo	24410	3%	/	Yellow weak	/	yes
8867	Diphenyl Brilliant Blue FF	Direct Blue 1	Azo/Diazo	24410	2%	Red weak	Orange weak	Violet weak	yes
8868	Superlitefast Brill Blue 16BLL	Direct Blue 76	Azo/Diazo Cu Complex	24411	3%	/	/	/	yes
8869	Solar Brilliant Blue A	Direct Blue 67	Azo/Diazo	27925	3%	Red weak	Orange weak	/	yes
8870	Solar Flavine RN	Direct Yellow 50	Azo/Diazo	29025	2%	Red weak	Orange weak	/	yes
8871	Diazol Light Yellow RL	Direct Yellow 134	Azo/Diazo	29048	2%	Red weak	Orange weak	Blue weak	yes
8872	Solophenyl Red 6BL	Direct Red 79	Azo/Diazo	29065	3%	/	/	/	yes (red>orange-yellow)
8873	Direct Fast Orange WS	Direct Orange 29	Azo/Diazo	29155	4,4%	Red medium	Yellow medium	Orange weak	yes (red>orange)
8874	Benzo Scarlet 4BS	Direct Red 23	Azo/Diazo	29160	4%	Red strong	Orange strong	Orange weak	yes
8875	Tetrodirect Light Brown 8R	Direct Brown 112	Azo/Diazo Cu Complex	29166	3%	/	/	/	yes (red>orange)
8876	Tetrodirect Light Bordeaux BL	Direct Red 99	Azo/Diazo Cu Complex	29167	3%	/	/	/	yes
8877	Tetrodirect Light Violet 2R	Direct Red 83	Azo/Diazo Bis Cu Complex	29225	3%	/	/	/	yes
8878	Direct Green G	Direct Green 8	Azo/Triazo	30315	3,5%	Red weak	Orange weak	/	yes
8879	Diazophenyl Blue BR	Direct Blue 120:1	Azo/Triazo	34090	3%	/	/	/	yes (blue>violet)
8880	Hydrosol Orange Brown RR	Sulphur Brown 46	Sulphur	53016	3,5%	Red medium	Yellow strong	Blue medium	weak
8881	Hydrosol Yellow 3RT	Sulphur Brown 21	Sulphur	53066	7%	Red weak	Yellow strong	Blue medium	weak
8882	Hydrosol Yellow Brown GG	Sulphur Brown 10	Sulphur	53056	5,5%	Red medium	Yellow strong	Blue medium	no
8883	Hydrosol Black B	Sulphur Black 1	Sulphur	53186	10%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	no
8884	Hydrosol Direct Blue RL	Sulphur Blue 11	Sulphur	53236	2,5%	/	Yellow weak	/	weak
8885	Hydrosol Brown BT	Sulphur Brown 16	Sulphur	53286	7,5%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	no
8886	Hydron Black CL Stabilisol	Sulphur Black 11	Sulphur	53290	80g/l	Red weak	Yellow weak	/	weak (violet-blue>violet-red)
8887	Indocarbon CLG	Sulphur Black 6	Sulphur	53295	?	/	/	/	weak
8888	Hydrosol Cutch RL	Sulphur Brown 52	Sulphur	53321	5,5%	Red weak	Yellow medium	Blue weak	no
8889	Hydrosol Yellow Brown GL	Sulphur Brown 60	Sulphur	53326	9%	Red weak	Yellow medium	Blue medium	no
8890	Hydron Brown GGL Stabilisol	Sulphur Brown 51	Sulphur	53327	60g/l	Red weak	Yellow medium	Blue weak	no
8891	Hydrosol Brown GGL	Sulphur Brown 51	Sulphur	53328	7%	Red weak	Yellow medium	Blue weak	no
8892	Hydrosol Blue B	Sulphur Blue 7	Sulphur	53441	3,8%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak (blue>violet)
8893	Hydrosol Blue R	Sulphur Blue 7	Sulphur	53441	4%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak (blue>violet)
8894	Hydron Blue FG Stabilisol	Sulphur Blue 13	Sulphur	53450	60g/l	Red weak	Yellow weak	Blue weak	weak
8895	Hydrosol Blue FFR	Sulphur Blue 10	Sulphur	53471	6%	Red weak	Yellow weak	Blue medium	weak (blue>grey)
8896	Hydrosol Green GB	Sulphur Green 2	Sulphur	53572	6%	Red weak	Yellow weak	Blue weak	no
8897	Hydrosol Red Brown 3B	Sulphur Red 6	Sulphur	53723	6,5 %	Red medium	Yellow medium	Yellow weak	weak

Les mélanges binaires et ternaires étudiés au chapitre 7 sont listés dans le tableau suivant. Chaque mélange est défini selon ses proportions en plusieurs colorants identifiés par leurs numéros FRC, explicités dans l'annexe 3.

N°	Mélanges binaires
1	3,6 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,005 % Indanthren Brilliant Green GG (FRC8847)
2	1,8 % Indanthren Blue BC (FRC8805) + 0,2 % Indanthren Olive Green B (FRC8738)
3	2 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,3 % Indanthren Golden Orange G (FRC8739)
4	3 % Indanthren Red FBB (FRC8732) + 1,5 % Indanthren Orange RRTS (FRC8842)
5	1,5 % Indanthren Blue BC (FRC8805) + 1 % Indanthren Brilliant Violet 3B (FRC8744)
6	4 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 1 % Indanthren Brilliant Green FFB (FRC8845)
7	2,2 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,17 % Indanthren Golden Orange G (FRC8739)
8	0,4 % Indanthren Blue CLB (FRC8735) + 0,3 % Indanthren Orange RR (FRC8796)
9	3 % Indanthren Olive T (FRC8802) + 1 % Indanthren Olive Green B (FRC8738)
10	2 % Indanthren Red FBB (FRC8732) + 0,65 % Indanthren Rubine GR (FRC8726)
11	0,5 % Indanthren Blue CLB (FRC8735) + 0,07 % Indanthren Red FBB (FRC8732)
12	1,6 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,1 % Indanthren Olive Green B (FRC8738)
13	2,4 % Indanthren Blue RSN (FRC8730) + 1,5 % Indanthren Dark Blue BOA (FRC8727)
14	1,75 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,4 % Indanthren Golden Orange G (FRC8739)
15	1,2 % Indanthren Red FBB (FRC8732) + 0,8 % Indanthren Golden Orange G (FRC8739)
16	4 % Indanthren Blue GCD (FRC8804) + 1,2 % Indanthren Navy Blue G (FRC8853)
17	1,3 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,9 % Indanthren Golden Orange G (FRC8739)
18	0,3 % Indanthren Olive Green B (FRC8738) + 0,1 % Indanthren Orange RR (FRC8796)
19	2 % Indanthren Navy Blue R (FRC8728) + 0,5 % Indanthren Scarlet GG (FRC8814)
20	1 g Indanthren Blue ER (FRC8792) + 0,5 g Indanthren Brown BR (FRC8724)
21	4 g Indanthren Blue ER (FRC8792) + 3 g Indanthren Brown BR (FRC8724)
22	6 g Indanthren Blue ER (FRC8792) + 2 g Indanthren Brown BR (FRC8724)

N°	Mélanges ternaires
23	2,5 % Indanthren Khaki GG (FRC8811) + 0,8 % Indanthren Grey M (FRC8729) + 0,5 % Indanthren Yellow 3RT (FRC8809)
24	0,5 % Indanthren Navy Blue G (FRC8853) + 0,12 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,12 % Indanthren Red FBB (FRC8732)
25	0,33 % Indanthren Yellow 4GF (FRC8736) + 0,69 % Indanthren Golden Orange G (FRC8739) + 0,22 % Indanthren Olive Green B (FRC8738)
26	3,2 % Indanthren Navy Blue BF (FRC8843) + 1,1 % Indanthren Blue RSN (FRC8730) + 0,2 % Indanthren Brilliant Violet 3B (FRC8744)
27	0,8 % Indanthren Orange RR (FRC8796) + 0,6 % Indanthren Golden Orange G (FRC8739) + 0,01 % Indanthren Olive Green B (FRC8738)