

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 45 (1954)
Heft: 6

Artikel: Etude critique du dosage de l'alcool dans le sang
Autor: Wenger, P.-E. / Monnier, D. / Rüedi, W.F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984048>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Etude critique du dosage de l'alcool dans le sang

Par P.-E. Wenger, D. Monnier et W. F. Rüedi

(Laboratoire de chimie minérale, de chimie analytique et de microchimie de l'Université, Genève)

I. Introduction

Afin de systématiser et de voir plus clair dans les différentes méthodes de dosage de l'alcool dans le sang utilisées en Suisse, le Laboratoire de chimie minérale, de chimie analytique et de microchimie de l'Université a entrepris une étude systématique des méthodes en usage dans notre pays.

Ce travail comprend:

1. l'étude systématique des diverses méthodes d'analyses utilisées en Suisse, afin de déterminer l'ordre de grandeur des erreurs et la reproductibilité de ces divers procédés;
2. la recherche des corps étrangers pouvant gêner le dosage de l'alcool (plus particulièrement l'acétone);
3. l'étude complète de la méthode *Schifferli*;
4. conclusions générales sur les essais effectués.

II. Considérations générales sur la méthode de travail adoptée, fidélité, précision et détermination des erreurs

Le contrôle d'une méthode d'analyses biologiques exige un certain nombre d'opérations fondamentales. La méthode de Nicloux et de Rochat, par exemple, s'effectue en deux stades principaux: la distillation et le titrage, qu'il faut donc étudier séparément. Nous avons effectué:

1. la distillation de solution aqueuse de teneur connue en alcool;
2. le titrage de solution aqueuse de teneur connue en alcool;
3. l'analyse complète (distillation et titrage) de solution aqueuse de teneur connue en alcool;
4. l'analyse complète de sang renfermant des quantités connues d'alcool (ajouté in vitro et in vivo).

Dans tous les cas, il a été fait un grand nombre d'analyses, par des chimistes différents, afin de déterminer le coefficient personnel (important spécialement dans le cas du titrage).

La solution étalon d'alcool dans l'eau a été préparée à partir de l'alcool éthylique absolu «pro analysi Merck».

Les solutions aqueuses alcooliques titrées vendues dans le commerce sont souvent inexactes et ne peuvent être utilisées pour des recherches systématiques.

La mesure des volumes a été effectuée au moyen de micro-burettes. On doit condamner l'emploi des pipettes, ces dernières ne présentant pas une précision suffisante.

Dans chaque cas, nous avons effectué le calcul d'erreur. Nous donnons ci-dessous un exemple du processus adopté pour cette détermination.

Supposons que le dosage d'une *solution d'alcool 1 ‰* (en poids) ait donné les résultats suivants: 1,02 1,01 1,03 1,00 1,04.

Résultats	Déviation ou écarts
1,02	0,00
1,01	0,01
1,03	0,01
1,00	0,02
1,04	0,02
<u>5,10</u>	<u>0,06</u>

Résultat moyen	Ecart moyen
$\frac{5,10}{5} = \underline{1,02}$	<u>0,012</u>

$$\frac{\text{Ecart moyen relatif en } \%}{1,02} = \underline{1,18 \%}$$

Ce chiffre exprime la *fidélité* ou *précision* de la méthode, c'est-à-dire la dispersion autour d'une valeur moyenne (1,02 ‰). Cette dernière n'est évidemment pas la valeur exacte de la teneur en alcool qui est de 1,00 ‰.

L'*erreur moyenne absolue* est donnée par la différence entre la valeur moyenne obtenue au cours des analyses et la valeur théorique, soit:

$$1,02 - 1,00 = + 0,02$$

Ce dernier chiffre exprime l'*exactitude* de la méthode. On donne souvent l'*erreur moyenne relative* (en ‰):

$$\frac{0,02 \cdot 100}{1,00} = \underline{+ 2 \%}$$

En résumé:	la valeur exacte	=	1,00 ‰
	la valeur moyenne de la méthode	=	1,02 ‰
	l'écart moyen	=	0,012
	l'écart maximum	=	$\pm 0,02$
	l'erreur moyenne absolue	=	+ 0,02
	l'erreur moyenne relative	=	+ 2 ‰

On doit donc distinguer dans une méthode *la fidélité* d'une part et *l'exactitude*, d'autre part. L'emploi d'un coefficient approprié permet d'augmenter l'exactitude d'une méthode. Evidemment, les résultats ne sont valables que s'ils sont établis sur un nombre suffisant d'analyses.

III. La méthode Nicloux directe ¹

Cette méthode comprend 2 parties: la distillation du sang et le titrage volumétrique de l'alcool du distillat, par une solution titrée de bichromate de potassium (16,97 g/l). Un excès de bichromate jaune fait passer la coloration du vert bleuâtre au vert jaunâtre et marque ainsi la fin de la réaction.

Cette méthode est utilisée dans plusieurs laboratoires de notre pays. Elle a subi de nombreuses modifications portant principalement sur la technique de la distillation et du titrage.

Pour le titrage, on utilise, dans certains laboratoires, une simple burette et, dans d'autres, comme à Zurich et à Berne, une microburette de précision.

Pour vérifier la méthode *Nicloux* directe, nous avons effectué tout d'abord l'étude du titrage sur des solutions aqueuses d'alcool de teneur connue puis celle de la distillation avec une colonne de *Vigreux* et enfin nous avons effectué les analyses complètes sur le sang.

a) *La titration Nicloux directe*

Cette titration a été effectuée sur des solutions aqueuses d'alcool préparées au moyen de l'alcool absolu *Merck* pro analysi. Elle a été entreprise par 3 chimistes différents que nous désignerons par les lettres A, B, C.

Remarque: Les valeurs de la première colonne ne correspondent pas à la concentration en alcool lors du titrage, mais à celle qu'aurait le sang lors du prélèvement, en admettant que l'analyse se fasse sur 10 cm³ de ce liquide, que la distillation donne 25 cm³ de ce distillat et que le titrage s'effectue sur une partie aliquote de 5 cm³.

Par exemple, pour une valeur réelle de 0,1 ‰, nous avons:

dans 10 g de sang	1 mg d'alcool
dans 25 cm ³ de distillat	1 mg d'alcool
dans 5 cm ³ de distillat	0,2 mg d'alcool

Le-titrage, pour la concentration de 0,1 ‰ s'effectue donc sur 5 cm³ d'une solution renfermant 0,2 mg d'alcool.

Les concentrations en alcool, colonnes 1 et 2, sont exprimées dans tous les tableaux en ‰ et en poids.

Tableau 1
Titrage Nicloux direct sol. aq. d'alcool
Analyste A

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen abs.	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,100	0,159	0,009	0,168	0,0063	3,76	0,068	+ 68,0	{ + 59
0,100	0,170	0,002						{ + 76
0,100	0,176	0,008						
0,200	0,239	0,002	0,237	0,0067	2,81	0,037	+ 18,5	{ + 11
0,200	0,222	0,015						{ + 20
0,200	0,240	0,003						
0,500	0,540	0,002	0,538	0,0094	1,75	0,038	+ 7,6	{ + 3,2
0,500	0,550	0,012						{ + 10
0,500	0,540	0,002						
0,500	0,516	0,022						
0,500	0,547	0,009						
0,800	0,833	0,001	0,832	0,0078	0,938	0,032	+ 4,0	{ + 3
0,800	0,826	0,006						{ + 6,3
0,800	0,850	0,018						
0,800	0,825	0,007						
0,800	0,825	0,007						
1,000	1,055	0,003	1,058	0,006	0,568	0,058	+ 5,8	{ + 4,9
1,000	1,049	0,009						{ + 7,0
1,000	1,070	0,012						
1,000	1,055	0,003						
1,000	1,061	0,003						
1,200	1,295	0,012	1,283	0,0143	1,112	0,083	+ 6,9	{ + 4,2
1,200	1,300	0,017						{ + 8,4
1,200	1,250	0,033						
1,200	1,280	0,003						
1,200	1,290	0,007						
1,800	1,940	0,050	1,890	0,024	1,27	0,090	+ 5,0	{ + 2,8
1,800	1,850	0,040						{ + 8
1,800	1,900	0,010						
1,800	1,880	0,010						
1,800	1,880	0,010						
2,000	2,130	0,018	2,112	0,0123	0,585	0,112	+ 5,6	{ + 5
2,000	2,100	0,012						{ + 6,5
2,000	2,105	0,007						

Tableau 2
Titrage Nicloux direct sol. aq. d'alcool
Analyste B

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen abs.	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,100	0,112	0,003	0,115	0,0066	5,74	+ 0,015	+ 15	{ + 2 + 28
0,100	0,102	0,013						
0,100	0,128	0,013						
0,100	0,116	0,001						
0,100	0,118	0,003						
0,500	0,548	0,009	0,539	0,0062	1,15	+ 0,039	+ 7,8	{ + 4 + 10
0,500	0,540	0,001						
0,500	0,539	0,000						
0,500	0,541	0,002						
0,500	0,520	0,019						
0,800	0,809	0,038	0,847	0,0146	1,72	+ 0,047	+ 5,87	{ + 1,1 + 8,3
0,800	0,866	0,019						
0,800	0,852	0,005						
0,800	0,843	0,004						
0,800	0,854	0,007						
1,000	1,043	0,003	1,046	0,0106	1,01	+ 0,046	+ 4,6	{ + 2,1 + 6,7
1,000	1,067	0,021						
1,000	1,062	0,016						
1,000	1,021	0,025						
1,000	1,038	0,008						
1,500	1,591	0,005	1,596	0,044	2,76	+ 0,096	+ 6,4	{ + 0,5 + 13,4
1,500	1,580	0,016						
1,500	1,602	0,006						
1,500	1,701	0,105						
1,500	1,508	0,088						
2,000	2,108	0,009	2,117	0,009	0,43	+ 0,117	+ 5,86	{ + 5,4 + 6,6
2,000	2,125	0,008						
2,000	2,132	0,015						
2,000	2,117	0,000						
2,000	2,104	0,013						

Tableau 3
Titration Nicloux direct sol. aq. d'alcool
Analyste C

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolus	Résultats moyens	Ecart moyens abs.	Ecart moyens relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,100	0,110	0,006	0,116	0,0054	4,66	+ 0,016	+ 16	{ + 9 + 24
0,100	0,109	0,007						
0,100	0,120	0,004						
0,100	0,118	0,002						
0,100	0,124	0,008						
0,500	0,530	0,000	0,530	0,0084	1,59	+ 0,030	+ 6	{ + 2 + 8,4
0,500	0,542	0,012						
0,500	0,532	0,002						
0,500	0,510	0,020						
0,500	0,538	0,008						
0,800	0,850	0,004	0,854	0,0052	0,61	+ 0,054	+ 6,75	{ + 6 + 7,8
0,800	0,862	0,008						
0,800	0,847	0,007						
0,800	0,859	0,005						
0,800	0,852	0,002						
1,000	1,065	0,009	1,056	0,0050	0,47	+ 0,056	+ 5,6	{ + 4,9 + 6,5
1,000	1,057	0,001						
1,000	1,062	0,006						
1,000	1,049	0,007						
1,000	1,058	0,002						
1,500	1,820	0,050	1,770	0,0412	2,31	+ 0,27	+ 18	{ + 14 + 21
1,500	1,732	0,038						
1,500	1,704	0,066						
1,500	1,792	0,022						
1,500	1,801	0,031						
3,000	2,729	0,184	2,913	0,1792	6,15	— 0,087	— 2,9	{ + 0,4 — 9
3,000	2,750	0,163						
3,000	3,013	0,100						
3,000	3,260	0,347						
3,000	2,811	0,102						

Plus de dix chimistes ont participé à ces essais, nous n'avons donné, dans les tableaux précédents, qu'une partie des résultats obtenus. De l'avis de tous, le titrage est délicat, le changement de la couleur de la solution (du vert-bleu au vert-jaune) n'est pas facile à observer, même en présence d'un étalon coloré, le point de virage est difficile à déterminer de façon exacte. Les causes d'erreurs sont nombreuses. Elles proviennent principalement de l'éclairage, de la sensibilité visuelle très différente d'un chimiste à l'autre, de la fatigue, et du fait que le changement de teinte n'est pas le même aux différentes concentrations d'alcool, ce qui rend l'emploi d'un étalon coloré peu efficace. D'autre part, il y a des pertes en alcool lors de l'ébullition et on observe la formation de petite quantité d'aldéhyde acétique, ce qui devrait provoquer des erreurs par défaut, alors que, dans presque tous les cas, les résultats obtenus sont trop forts. Il faut en rechercher l'origine dans l'excès de réactif qu'on doit ajouter pour percevoir le virage et dans le fait que la réaction n'est pas stoechiométrique et qu'une partie de l'alcool est oxydé en gaz carbonique. D'autres auteurs trouvent au contraire des résultats trop faibles. Ils ont probablement choisi un autre point de virage.

Les écarts moyens relatifs varient de $+ 0,38 \%$ à $+ 6 \%$. Les erreurs moyennes relatives varient de $- 2,9 \%$ à $+ 68 \%$ et les erreurs maxima peuvent atteindre 76% .

Il est en outre important que l'acide sulfurique soit exempt de matière réductrice. Nous avons constaté que certains acides sulfuriques purs «pro anal.» présentaient un pouvoir réducteur non négligeable. La méthode *Nicloux* ne prévoit pas de contrôle de cet acide. Il est indispensable pourtant d'établir dans chaque cas un facteur de correction afin d'éviter des erreurs qui peuvent être très importantes.

Pour le calcul de la concentration de l'alcool dans le sang, certaines méthodes utilisent un facteur tiré de l'équation stoechiométrique d'oxydation:

3,39 g de bichromate de potassium oxydent 1 cm^3 d'alcool absolu.

D'autres auteurs utilisent un facteur empirique, c'est ainsi que *Nicloux* admet que 3,80 g de bichromate oxydent 1 cm^3 d'alcool absolu.

Si nous appliquons ces 2 facteurs aux résultats obtenus, le premier d'entre eux donne une erreur moyenne de $+ 7 \%$ et le second, une erreur moyenne de $- 5 \%$. Ils ne conviennent donc ni l'un ni l'autre à la méthode *Nicloux* directe.

b) Etude de la distillation

Avant le titrage, on sépare l'alcool du sang par distillation. Plusieurs dispositifs ont été proposés. *Schwarz* a préconisé une distillation sous pression réduite, mais, après avoir constaté des pertes en alcool, il y a renoncé. Nous n'avons donc pas étudié cette technique, bien qu'elle soit encore en usage dans certains laboratoires de notre pays. Nous nous sommes bornés au processus habituel de distillation qui se fait dans un appareil constitué d'un ballon de 500 cm^3

à col haut, surmonté d'une colonne de Vigreux. Les vapeurs d'alcool et d'eau sont condensées dans un réfrigérant de verre et reçues dans un cylindre gradué de 50 cm³ renfermant un peu d'eau dans laquelle plonge l'extrémité du réfrigérant. Pour le contrôle, nous avons titré l'alcool du distillat par la méthode *Rochat*, celle-ci, comme nous le verrons plus loin, est plus précise et plus exacte que la méthode *Nicloux* directe ou ses diverses modifications. Nous avons distillé des solutions aqueuses d'alcool préparées comme précédemment par dilution d'alcool absolu Merck pro analysi. Si la distillation est effectuée dans de bonnes conditions et suffisamment lentement (30 à 40 minutes), les erreurs moyennes relatives ne dépassent pas $\pm 2,5\%$ y compris l'erreur de titration.

c) Analyse complète de l'alcool dans le sang (Méthode Nicloux directe)

Nous avons fait deux séries d'analyses sur le sang, l'une en utilisant, pour la distillation, la colonne de *Vigreux* (voir tableau 4, paragraphe b); pour la seconde, nous avons distillé avec un appareil muni d'un réfrigérant d'étain (voir p. 537). Nous avons procédé comme suit: dans le ballon à distiller, il a été introduit, au moyen d'une burette, des solutions aqueuses d'alcool *Merck* «pro analysi» et nous y avons ajouté 10 g de sang fluoré et une solution d'acide picrique. Pour les analyses, nous avons pris la concentration d'alcool suivante:

4 mg d'alcool pour 10 g, soit 0,4 ‰
 12 mg d'alcool pour 10 g, soit 1,2 ‰
 20 mg d'alcool pour 10 g, soit 2 ‰

Nous ne donnons pas les résultats de la seconde série d'analyses (réfrigérant d'étain), ils sont inclus dans la méthode *Rochat*.

Tableau 4
Distillation simple avec colonne de Vigreux

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen abs.	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,400	0,475	0,010	0,485	0,0066	1,36	0,085	+ 21,0	19
0,400	0,490	0,005						22
0,400	0,490	0,005						
1,200	1,340	0,023	1,317	0,024	1,83	0,117	+ 9,75	6,6
1,200	1,330	0,013						12
1,200	1,280	0,037						
2,000	2,190	0,050	2,140	0,033	1,65	0,140	+ 7,0	5,5
2,000	2,120	0,020						9,5
2,000	2,110	0,030						

d) Spécificité de la méthode Nicloux directe

Certains auteurs assurent que l'acétone ne gêne pas le dosage de l'alcool par la méthode *Nicloux* directe. Pour vérifier cette assertion, nous avons effectué une série de titrages d'alcool en présence d'une quantité variable d'acétone. De cette étude, nous tirons les remarques suivantes:

Pour des teneurs en acétone égales ou supérieures à 0,1 ‰, les erreurs commises dépassent celles inhérentes à la méthode.

Le plus souvent, le pouvoir réducteur des substances physiologiques est négligeable. Dans le cas du diabète, par contre, il atteint évent. 0,35 ‰ (calculé en alcool), de même qu'après une consommation importante de fruits (0,48 ‰); dans ces conditions les résultats obtenus ne sont pas acceptables.

La présence dans le sang de certains réducteurs volatils exogènes sont susceptibles de fausser les résultats d'analyse. Ces substances peuvent être introduites dans l'organisme soit par un traitement médical (narcose)²⁾ soit par des aliments mal conservés ou à la suite d'une intoxication professionnelle. Citons parmi celles-ci l'éther, le chloroforme, le bromure d'éthyle, la formaldéhyde, l'hydrate d'amylène, le sulfure de carbone, les alcools supérieurs, les esters, les produits chlorés, le méthylphénol, le méthanol, la pyridine, le benzène, certains solvants de vernis qui peuvent être absorbés par les voies respiratoires et qui sont éliminés lentement³⁾, les désinfectants⁴⁾ qui renferment par exemple de la formaldéhyde, des dérivés phénoliques, des huiles étherées, de l'acide tartrique, l'eau oxygénée ou des chlorates.

Lors de phénomènes de putréfaction, des réducteurs volatils peuvent également se former et gêner le dosage⁵⁾. Nous avons observé que si l'on conserve du sang stérilisé dans un tube à la glacière pendant 40 jours, il ne se forme aucun corps gênant.

La méthode *Nicloux* directe et ses diverses modifications ne sont donc pas spécifiques. Un contrôle par une autre méthode est nécessaire au moyen de l'interféromètre par exemple bien que ce procédé ne soit pas spécifique; il est à conseiller aussi de rechercher les substances réductrices dans le distillat au moyen du nitrate d'argent et des composés cétoniques par le nitroprussiate de sodium. En cas de résultat positif, le dosage *Nicloux* direct n'est pas utilisable.

e) Conclusions

L'analyse de l'alcool dans le sang par la méthode *Nicloux* directe, telle qu'elle a été effectuée par plusieurs analystes de formation sérieuse, mais non spécialisés dans ce dosage particulier, et sans précautions spéciales (qui ne sont du reste pas spécifiées dans la méthode) manque de précision et d'exactitude. Les erreurs varient d'un analyste à l'autre et, pour un même chimiste, on observe des différences lorsque la concentration en alcool varie. La réaction n'est, en effet, pas stoechiométrique.

La distillation peut entraîner des erreurs appréciables, si elle n'est pas conduite avec soin. Le virage mal défini est une cause d'erreur encore plus grande,

ainsi que la présence de matières réductibles dans l'acide sulfurique. Au voisinage de 1 ‰ d'alcool, les erreurs sont toujours positives et peuvent atteindre dans certains cas 10 ‰.

La méthode n'est pas spécifique et, bien que le mode opératoire soit simple, l'analyse est délicate, aussi ne peut-elle être confiée qu'à des chimistes qualifiés.

L'erreur varie d'une concentration à l'autre et peut, dans certains cas, dépasser 20 ‰.

Il est certain qu'un analyste spécialisé ayant effectué un grand nombre de dosages, peut obtenir, si les conditions sont rigoureuses, des résultats plus précis que ceux que nous avons donnés, mais il est nécessaire, si l'on veut éviter des discussions stériles, que les valeurs obtenues soient suffisamment reproductibles d'un laboratoire à l'autre, ce qui n'est pas le cas actuellement ⁶⁾.

Entre les mains de personnes non qualifiées, cette méthode ne présente plus aucune sûreté.

IV. Méthode de Rochat ⁷⁾

En 1931, *Nicloux* a publié une technique plus exacte que le titrage direct.

Cette méthode est longue et sa technique délicate, aussi n'a-t-elle pas été introduite en Suisse dans la pratique médico-légale.

Rochat reprend l'idée de *Nicloux* en y apportant un certain nombre de modifications afin de rendre le procédé plus simple. L'alcool n'est pas oxydé en tubes fermés. Le bichromate est ajouté en léger excès et, pour éviter les pertes provenant entre autre de la formation d'aldéhyde, il ajoute à la solution un volume suffisant d'acide sulfurique concentré. Le dégagement de chaleur qui en résulte augmente la vitesse de réaction. Le titrage est effectué selon la méthode *Nicloux* indirecte.

Pour la distillation, *Rochat* utilise le dispositif *Schloesing-Aubin* avec réfrigérant en étain (décrit par *Nicloux*), dont l'extrémité plonge dans quelques centimètres d'eau d'un cylindre gradué de 50 cm³. Ce dernier doit pouvoir se fermer hermétiquement. La distillation s'effectue à la pression ordinaire. L'alcool passe avec le premier quart du distillat. Pour plus de sûreté, on distille les $\frac{2}{5}$ du volume initial. Afin d'éviter la formation de mousse, on ajoute au sang 6,5 fois son volume d'acide picrique concentré débarrassé de tout réducteur volatil, par une ébullition préalable.

Rochat utilise les solutions suivantes:

1. solution $\frac{1}{10}$ normale d'oxalate de sodium;
2. solution de bichromate de potassium: 8,475 g/l;
3. solution $\frac{1}{10}$ normale de permanganate de potassium;
4. solution de sel de *Mohr*: on dissout 7,8 g de sel de *Mohr* dans un litre d'eau distillée additionnée de 20 cm³ de H₂SO₄ conc.;

5. acide sulfurique concentré: il est nécessaire de déterminer le pouvoir réducteur éventuel de cet acide avec le permanganate;
6. solution saturée d'acide picrique: on fait bouillir l'acide picrique pendant 20 minutes environ pour éliminer les substances volatiles qu'il pourrait contenir;
7. solution $1/10$ normale de thiosulfate de Na;
8. solution d'iodure de K, à environ 10 %.

La solution de KMnO_4 est titrée préalablement par l'oxalate de sodium. Au besoin, un facteur correctif est introduit dans les calculs.

La solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est contrôlée iodométriquement par comparaison avec la solution de KMnO_4 , elle-même titrée à l'oxalate de sodium.

Titration — Principe

On oxyde l'alcool contenu dans une prise de 5 cm^3 du distillat par un excès de bichromate. Cet excès est réduit à son tour au moyen de la solution de sel de *Mohr*, cette solution étant ajoutée elle aussi en excès. Ce dernier excès est titré par la solution de permanganate.

a) Essai d'orientation

On prélève 5 cm^3 de distillat dans un becher de 150 cm^3 . On ajoute 6 à 7 cm^3 d'acide sulfurique concentré, mesuré dans un cylindre gradué et on mélange *rapidement*. On laisse couler *rapidement* la solution de bichromate d'une microburette jusqu'à coloration distinctement jaunâtre. On détermine ainsi grossièrement un volume de bichromate nettement supérieur à celui qui est réellement nécessaire à l'oxydation de l'alcool.

b) Titration proprement dite

A 5 cm^3 de distillat, on ajoute la quantité de bichromate, telle qu'elle a été évaluée précédemment. On ajoute d'un coup un volume d'acide sulfurique concentré égal au volume de distillat, plus le volume de bichromate, plus encore $1,5 \text{ cm}^3$. On agite le mélange en lui imprimant un brusque mouvement de rotation. On attend 25 à 30 secondes et on dilue au moyen de 50 cm^3 d'eau.

On ajoute une fois, deux fois, etc. . . . 5 cm^3 de sel de *Mohr* pour réduire l'excès de bichromate. Le mélange doit devenir bleu-vert. Finalement on titre en retour l'excès de sel de *Mohr* par KMnO_4 .

a) *Titration selon Rochat*

Cette étude a été faite par 5 chimistes, de la même façon que le titrage *Nicloux* direct (voir paragraphe a, page 3). Pour chacun d'entre eux, les résultats obtenus sont très semblables, aussi ne donnerons-nous ici que ceux obtenus par les chimistes A et B. Pour les calculs, nous avons utilisé le facteur proposé par *Rochat*.

Tableau 5
Titration de solutions aqueuses d'alcool selon Rochat

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,2000	0,2002	0,0001	0,2003	0,44	+ 0,0003	+ 0,15	— 0,45 + 0,8
0,2000	0,1998	0,0005					
0,2000	0,2017	0,0014					
0,2000	0,1998	0,0005					
0,2000	0,2017	0,0014					
0,2000	0,2009	0,0006					
0,2000	0,2009	0,0006					
0,2000	0,1991	0,0012					
0,2000	0,1991	0,0012	0,7968	0,57	— 0,0032	— 0,4	— 1 + 0,9
0,8000	0,8067	0,0099					
0,8000	0,7997	0,0029					
0,8000	0,7935	0,0033					
0,8000	0,7917	0,0051					
0,8000	0,7917	0,0051					
0,8000	0,7975	0,0008					
1,0000	0,9827	0,0018	0,9845	0,23	— 0,0155	— 1,55	— 1,9 — 1,2
1,0000	0,9864	0,0019					
1,0000	0,9845	0,0000					
1,0000	0,9875	0,0030					
1,0000	0,9834	0,0011					
1,0000	0,9886	0,0041					
1,0000	0,9856	0,0011					
1,0000	0,9834	0,0011					
1,0000	0,9816	0,0029					
1,0000	0,9816	0,0029					
1,2000	1,1888	0,0106	1,1782	0,28	— 0,0218	— 1,83	— 2,5 — 1,1
1,2000	1,1877	0,0095					
1,2000	1,1833	0,0049					
1,2000	1,1716	0,0066					
1,2000	1,1756	0,0026					
1,2000	1,1756	0,0026					
1,2000	1,1716	0,0066					
1,2000	1,1716	0,0066					

b) Etude de la distillation

Nous avons distillé des solutions aqueuses d'alcool *Merck* «pro anal.» de la manière décrite dans le chapitre III b, mais en utilisant l'appareil de *Schloesing-Aubin* déjà décrit. Le titrage des distillats a été fait par la méthode *Rochat* qui présente la plus grande exactitude et qui permet ainsi d'évaluer les erreurs inhérentes à la distillation.

Tableau 6
Titrage après distillation de solutions aqueuses d'alcool

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,5000	0,5006	0,0082	0,4924	1,66	— 0,076	— 1,52	{ + 0,12
0,5000	0,4843	0,0081					
0,5000	0,5006	0,0082					{ — 3
0,5000	0,4843	0,0081					
0,2000	0,2050	0,0023	0,2073	0,86	+ 0,073	+ 3,55	{ + 2,5
0,2000	0,2070	0,0003					
0,2000	0,2100	0,0027					{ + 5
0,8000	0,7840	0,0151	0,7991	0,95	— 0,0009	— 0,11	{ + 0,06
0,8000	0,8005	0,0014					
0,8000	0,8005	0,0014					{ — 2
0,8000	0,8115	0,0124					
1,0000	1,0063	0,0057	1,0120	0,75	+ 0,0120	+ 1,2	{ + 0,6
1,0000	1,0233	0,0113					
1,0000	1,0063	0,0057					{ + 2,3
2,0000	1,955	0,0050	1,950	0,43	— 0,05	— 2,5	{ — 2,3
2,0000	1,955	0,0050					
2,0000	1,940	0,0100					{ — 3
3,0000	2,980	0,002	2,978	0,44	— 0,022	— 0,73	{ + 0,3
3,0000	2,980	0,002					
3,0000	2,950	0,028					{ — 1,7
3,0000	2,965	0,013					
3,0000	2,980	0,002					
3,0000	3,010	0,032					

c) *Analyse complète de l'alcool dans le sang (méthode Rochat)*

Les mélanges de sang fluoré et d'alcool ont été préparés selon la méthode décrite dans le chapitre III c.

Tableau 7

Analyses de sangs additionnés «in vitro» de quantités connues d'alcool

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,5000	0,4960	0,095	0,4875	1,23	0,0125	— 2,5	{ — 0,8
0,5000	0,4830	0,045					
0,5000	0,4880	0,0015					{ — 3,4
0,5000	0,4830	0,045					
0,8000	0,7760	0,0137	0,7897	0,97	0,0103	— 1,29	{ + 0,6
0,8000	0,7840	0,0057					
0,8000	0,8050	0,0153					
0,8000	0,7840	0,0057					
0,8000	0,7840	0,0057					{ — 3
0,8000	0,7900	0,0003					
0,8000	0,7900	0,0003					
0,8000	0,8050	0,0153					
1,0000	0,9840	0,0074	0,9766	0,60	0,0234	— 2,34	{ — 1,6
1,0000	0,9840	0,0074					
1,0000	0,9670	0,0096					
1,0000	0,9740	0,0026					{ — 3,3
1,0000	0,9740	0,0026					
2,0000	1,925	0,005	1,930	0,26	0,070	— 3,50	{ — 3,2
2,0000	1,925	0,005					
2,0000	1,935	0,005					{ — 3,8
2,0000	1,935	0,005					
3,0000	2,842	0,087	2,929	0,29	0,071	— 2,37	{ — 3,2
3,0000	2,870	0,059					
3,0000	2,903	0,026					{ — 5,3
3,0000	3,100	0,171					

d) *Spécificité de la méthode de Rochat*

Rochat affirme qu'il est possible de doser l'alcool en présence d'acétone. Cette dernière substance ne gêne pas même si sa concentration est le double de celle de l'alcool. Pourtant, il faut reconnaître que, dans ces conditions, l'analyse est délicate car les vitesses d'oxydation de l'alcool et de l'acétone ne présentent pas de grande différence. Le temps d'oxydation ne doit pas dépasser 15 secondes (au lieu de 25 à 30 secondes dans la technique habituelle). De plus, l'excès de

bichromate doit être au maximum de $0,03 \text{ cm}^3$. La première de ces conditions est facilement réalisable, mais la seconde présente certaines difficultés. Pour des teneurs d'acétone égales à celles d'alcool, nous avons eu des erreurs comprises entre 10 et 20 % (pour 3 chimistes).

e) Conclusions

La méthode *Rochat* est précise et exacte. Les erreurs commises sur un très grand nombre d'analyses effectuées par 5 chimistes différents sont comprises entre $-2,5 \%$ et $+2 \%$ pour le titrage seul. Entre $-5,3 \%$ et $+0,6 \%$ pour l'analyse complète d'un sang auquel a été ajouté in vitro de l'alcool.

L'écart moyen relatif pour l'analyse complète ne dépasse pas $1,23 \%$. La préparation des solutions et des contrôles sont longs et doivent être confiés à des personnes qualifiées. Par des manipulations délicates, il serait possible de doser l'alcool en présence d'acétone. Dans ce dernier cas, ce n'est qu'après une longue mise au point qu'on obtient des résultats satisfaisants.

De façon générale, la méthode *Rochat* n'est pas spécifique. La plupart des réducteurs volatils gênent.

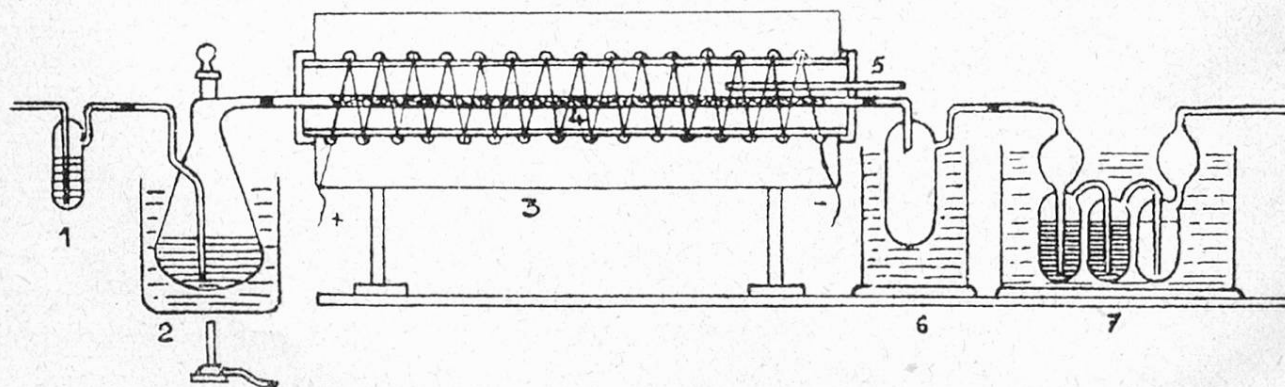
V. Méthode Schifferli ⁸⁾

Elle est basée sur la décomposition pyrogénée de l'alcool en éthylène, en présence d'un catalyseur. Ce dernier est reçu dans une solution titrée de brome dont l'excès est déterminé par iodométrie.

Le catalyseur est constitué par des grains de pierre ponce de 1 à 2 mm de diamètre, imbibés d'acide pyrophosphorique.

Préparation du catalyseur: les grains de pierre ponce sont traités à l'acide chlorhydrique, puis à l'acide sulfurique et lavés jusqu'à réaction neutre, et calcinés au blanc. Après refroidissement, ces grains sont imbibés d'acide orthophosphoriques, puis chauffés plusieurs heures entre 250 et 280° (transformation de l'acide ortho en acide pyrophosphorique). Le catalyseur peut être utilisé pour un grand nombre d'analyses (au moins 50).

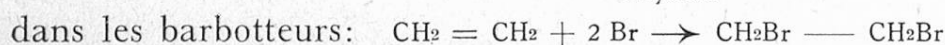
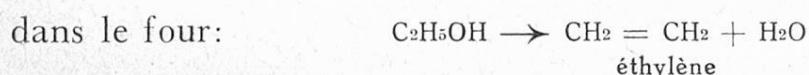
Appareillage et dosage



Le sang est introduit dans une sorte de cornue de 150 cm³ de volume environ (2) plongeant dans un bain-marie salé chauffé à 105° C. La cornue est reliée à un tube de pyrex (65 cm de long. 10 mm de diamètre intérieur) chauffé au moyen d'un four électrique entre 280 et 300°, renfermant le catalyseur. Un courant d'azote purifié dans un flacon laveur (1) renfermant une solution d'hydrosulfite de soude (pour absorber les traces d'oxygène), puis dans un flacon à acide sulfurique concentré *), barbotte ensuite dans le sang et entraîne les vapeurs d'alcool. Celles-ci traversent le four, passent dans un tube (6) refroidi par un bain d'eau, puis dans 2 barboteurs (7) renfermant une solution titrée de brome dans le tétrachlorure de carbone (solution 0,1 normal) enfin dans un troisième récipient contenant du tétrachlorure de carbone pur et qui sert de contrôle (perte en brome).

L'excès de brome est titré par une solution 0,1 normal de thiosulfate de sodium. Cette opération s'effectue dans un petit ballon à col étroit grâce auquel il est aisé d'assurer par agitation un contact étroit entre les 2 phases, après chaque addition de thiosulfate. Le titrage ne présente aucune difficulté puisque au virage la solution passe du violacé à l'incolore. La présence d'amidon n'est pas nécessaire.

En résumé, nous avons les réactions suivantes:



titrage de l'excès de brome:



La méthode n'utilise que 2 solutions: une solution 0,1 N environ de brome dans le tétrachlorure de carbone titrée préalablement par le thiosulfate; une solution 0,1 N de thiosulfate de sodium.

a) Analyses des solutions aqueuses d'alcool (Schifferli)

Ces analyses ont été effectuées sur des solutions *Merck* «pro anal.» (voir p. 9). Trois chimistes ont pris part à ces essais. Nous avons éliminé une dizaine de résultats présentant des erreurs pouvant aller jusqu'à $\pm 20\%$, erreurs dues entre autre au fait que le courant d'azote n'a pas été réglé selon les prescriptions de l'auteur, qu'il renfermait probablement des traces d'oxygène et que la température n'a pas été suffisamment contrôlée.

Pour les teneurs d'alcool de 0,8 ‰ et de 1,5 ‰, nous avons ajouté des quantités variables d'acétone pouvant atteindre le double de la concentration en alcool.

*) (ne figurant pas dans le dessin).

Tableau 8
Analyses de solutions aqueuses d'alcool selon Schifferli

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen abs.	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰	Ana-lyste
* { 0,50 0,50 0,50 0,50	0,48 0,49 0,51 0,47	0,007 0,003 0,023 0,017	0,487	0,0122	2,50	— 0,013	— 2,6	{ + 2 — 6	A
0,80 0,80 0,80 0,80 0,80 0,80	0,79 0,80 0,82 0,78 0,80 0,75	0,000 0,010 0,030 0,010 0,010 0,040	0,790	0,0167	2,17	— 0,010	— 1,25	{ 0 — 6,25	B
1,00 1,00 1,00 1,00 1,00 1,00	0,97 0,96 1,02 0,95 1,02 0,95	0,008 0,010 0,042 0,028 0,042 0,028	0,978	0,0276	2,82	— 0,022	— 2,2	{ + 2 — 5	B
1,20 1,20 1,20 1,20 1,20 1,20	1,15 1,18 1,13 1,20 1,19 1,19	0,023 0,007 0,043 0,027 0,017 0,017	1,173	0,0223	1,90	— 0,027	— 2,25	{ 0 — 4,16	C
* { 1,50 1,50 1,50 1,50 1,50	1,45 1,42 1,48 1,51 1,48	0,018 0,048 0,012 0,042 0,012	1,468	0,0264	1,80	— 0,032	— 2,12	{ + 0,67 — 3,3	B
1,80 1,80 1,80	1,73 1,70 1,74	0,013 0,023 0,017	1,723	0,0177	1,03	— 0,077	— 4,28	{ — 3,32 — 5,55	A
2,00 2,00 2,00 2,00 2,00	1,91 1,88 1,95 1,91 1,97	0,014 0,044 0,026 0,014 0,046	1,924	0,0288	1,50	— 0,076	— 3,8	{ — 1,5 — 6	A

* en présence de quantité double d'acetone

b) Analyses dans le sang (Schifferli)

Comme pour les expériences décrites dans le chapitre III c, nous avons ajouté in vitro des quantités variables d'alcool à 10 cm³ de sang.

Tableau 9

Valeurs réelles en ‰	Valeurs trouvées en ‰	Ecart absolu	Résultats moyens	Ecart moyen abs.	Ecart moyen relat.	Erreurs m. abs. ‰	Erreurs m. relat. ‰	Erreurs extrêmes ‰
0,50	0,47	0,010	0,480	0,0066	1,32	— 0,020	— 4	{ — 2
0,50	0,49	0,010						{ — 6
0,50	0,48	0,000						
1,00	0,97	0,007	0,963	0,0090	0,90	— 0,037	— 3,7	{ — 3
1,00	0,97	0,007						{ — 5
1,00	0,95	0,013						
* { 1,00	0,96	0,010	0,970	0,0066	0,68	— 0,030	— 3	{ — 2
* { 1,00	0,97	0,000						{ — 4
* { 1,00	0,98	0,010						
1,50	1,42	0,030	1,450	0,020	1,33	— 0,050	— 3,3	{ — 1,3
1,50	1,45	0,000						{ — 5,3
1,50	1,48	0,030						

* en présence d'une quantité égale d'acétone

c) Spécificité de la méthode Schifferli

Nous avons effectué les dosages d'alcool selon la méthode *Schifferli* en présence de quantités d'acétone allant jusqu'au double de celles de l'alcool. Voir tableau 11, valeurs 0,5 et 1,5 et tableau 12, valeur 1,00. L'acétone ne gêne pas le dosage.

La transformation pyrogénée catalytique de l'alcool en éthylène et la bromuration rendent cette analyse très sélective pour l'alcool éthylique.

d) Conclusions

La méthode *Schifferli* est suffisamment précise pour les dosages envisagés. L'écart moyen relatif le plus élevé de toutes les séries d'analyses effectués est de 2,82 ‰, l'erreur maximum est de 6 ‰, les erreurs moyennes atteignent au maximum — 4,20 ‰. Comme nous l'avons dit, la méthode est très sélective pour l'alcool éthylique et l'acétone ne gêne pas. Le principe de l'analyse est simple.

Il est nécessaire d'observer les prescriptions suivantes: appareillage soigneusement mis au point, température du four comprise entre 280 et 300°, courant d'azote minutieusement réglé et maintenu constant, et bombe d'azote pur (exempt

d'oxygène). Quant au titrage, il ne présente aucune difficulté, son point de virage étant marqué par le passage du violet à l'incolore.

La macrométhode telle qu'elle est donnée par *Schifferli* exige une quantité trop grande de sang, ce qui rend impossible le contrôle par une seconde analyse. Cette méthode devrait donc être modifiée, afin qu'elle puisse être effectuée sur 2 cm³ de sang seulement.

Comme toutes les erreurs moyennes de toutes les séries d'analyses sont négatives et comprises entre — 1,25 et — 4,28 %, avec le dispositif que nous avons utilisé, l'emploi d'un facteur correctif serait donc recommandable et améliorerait sensiblement les résultats.

Un contrôle par une autre méthode est nécessaire.

VI. Ethylomètre: Analyse d'alcool sur l'air d'expiration

Nous avons fait quelques essais de dosage de l'alcool avec l'éthylomètre (Drunkometer Haarger) mis à notre disposition par la Fédération antialcoolique de Genève.

Des études effectuées en Amérique ont démontré qu'un quart d'heure après ingestion d'alcool, il y a proportionnalité entre la teneur de l'alcool du sang et celle de l'air expiré.

L'appareil comporte un ballon de caoutchouc dans lequel le sujet souffle. Cet air expiré est envoyé dans un barboteur renfermant une solution titrée de permanganate et de l'acide sulfurique concentré jusqu'à décoloration (violet à jaunâtre). Un tube témoin permet d'apprécier de façon précise la fin de la réaction. Le volume d'air expiré nécessaire à cette décoloration est mesuré au moyen d'un cylindre gradué par déplacement de l'eau. La graduation de ce volume est directement exprimée en ‰ d'alcool.

Les essais ont été effectués de la manière suivante: une heure et demie après ingestion de quantité connue d'alcool, nous avons analysé l'air expiré et, dans le même temps, nous avons effectué le dosage d'alcool dans le sang.

Les résultats sont donnés dans le tableau 10.

Tableau 10

Résultat moyen obtenu par méthode Rochat ‰	Résultat moyen obtenu par éthylomètre ‰	Différence absolue	Différence relative en ‰
1,42	1,8	+ 0,38	+ 26,8
1,80	1,5	— 0,30	— 16,7
2,10	2,2	+ 0,10	+ 4,8
2,51	2,1	— 0,41	— 16,6
1,52	1,8	+ 0,28	+ 18,4
1,23	1,0	— 0,23	— 18,7
1,01	1,0	— 0,01	— 1
1,25	1,5	+ 0,25	+ 20
0,92	1,2	+ 0,28	+ 30,4
1,38	1,5	+ 0,12	+ 8,7
1,48	1,6	+ 0,12	+ 8,1
1,55	1,2	— 0,35	— 22,6
1,20	1,4	+ 0,20	+ 16,7
1,75	1,9	+ 0,15	+ 8,6
1,05	1,3	+ 0,25	+ 23,8
0,80	1,2	+ 0,40	+ 50,0
0,92	1,3	+ 0,38	+ 41,5
1,50	1,3	— 0,20	— 13,3
0,90	1,1	+ 0,20	+ 22,1
0,95	1,2	+ 0,25	+ 26,2

Toutes ces opérations ont été effectuées au laboratoire, c'est-à-dire à une température à peu près constante. De plus, les phénomènes d'adsorption, de condensation de l'alcool dans le ballon et dans le tube d'admission ont été rendus aussi faibles et reproductibles que possible par des manipulations rapides et chronométrées.

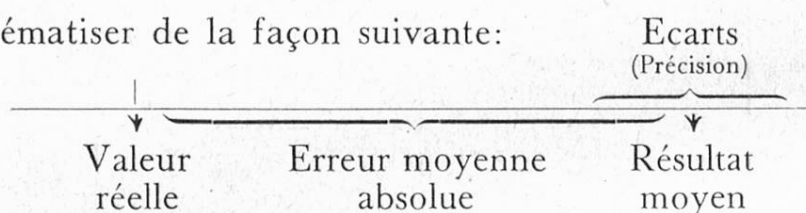
Il n'en reste pas moins que les erreurs sont assez élevées. Nous avons constaté, de plus, que si l'on fait varier le temps entre le remplissage du ballon et le passage de l'air dans l'appareil, on obtient de grandes variations dans les résultats. Cette méthode convient donc bien pour une détermination semi-quantitative, nous ne pensons pas qu'elle puisse remplacer les méthodes actuellement en usage dans le domaine médico-légal, à moins que l'on ne s'entoure de précautions exceptionnelles difficiles à réaliser dans la pratique courante.

Résumé et conclusions

Il a été effectué une étude systématique des 3 principales méthodes de dosage de l'alcool dans le sang en usage dans notre pays. La détermination de la précision et de l'exactitude de chacune d'entre elles a été faite de la façon suivante: Dans chaque cas, un tableau a été donné avec les erreurs et les écarts, par exemple, pour un dosage des solutions d'alcool 1 ‰ (en poids) on a:

Valeur réelle ‰	Résultats trouvés ‰	Résultat moyen ‰	Écarts abs.	Ecart m. abs.	Ecart m. rel. ‰	Erreurs abs.	Erreur m. abs.	Erreur m. rel. ‰	Erreurs rel. min. + max. ‰
1,0	1,1 1,2 1,3	1,2	0,1 0 0,1	0,07	5,9	+ 0,1 + 0,2 + 0,3	+ 0,2	+ 20	+ 10 + 30

qu'on peut schématiser de la façon suivante:



Ce mode de faire rendait en outre possible le contrôle de nos résultats et permettait, le cas échéant, d'éliminer les erreurs systématiques provoquées, par exemple, par un appareillage défectueux, par une pipette mal jaugée, par un réactif empirique ou toute autre cause de cet ordre. Les écarts nous permettaient, d'autre part, de déterminer l'habileté de nos collaborateurs et de se faire une idée sur la valeur de leurs résultats.

Nous rappelons que toutes les déterminations ont été faites par des chimistes analystes qualifiés, non spécialisés dans le dosage de l'alcool dans le sang. Ces dernières ont été faites selon les techniques courantes, sans prendre de précautions exceptionnelles.

Une bonne méthode doit présenter de petits écarts et les valeurs moyennes obtenues doivent se rapprocher autant que possible de la valeur théorique (valeur vraie). Pourtant, dans ce dernier cas, on peut introduire un coefficient qui compense les erreurs systématiques de la méthode.

Nous avons indiqué, comme marge d'erreurs, l'erreur maximum déterminée sur un grand nombre d'analyses. Nous ne pensons pas que, dans le cas particulier, le calcul des écarts standards puisse présenter un grand intérêt.

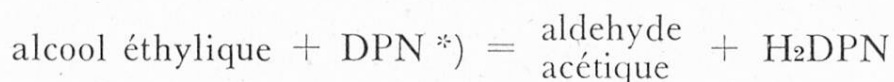
Les méthodes contrôlées sont les suivantes:

1. *Méthode Nicloux directe*: Cette méthode comprend une distillation du sang avec une colonne de *Vigreux* en présence d'acide picrique et un dosage d'une partie aliquote du distillat par une solution titrée de bichromate de potassium. La distillation, si elle n'est pas conduite selon une technique bien déterminée, peut provoquer des erreurs de l'ordre de 6 %. Dans de bonnes conditions, cette dernière est de 2 % environ. En ce qui concerne le titrage, le point de virage est très délicat (passage du vert au jaune-vert) et peut provoquer des erreurs allant jusqu'à 30 %. Dans la zone intéressante, les erreurs maximum sont de l'ordre de 10 à 15 %. L'utilisation comme réactif d'acide sulfurique non contrôlé peut conduire à des erreurs de l'ordre de 30 %. La méthode n'est pas spécifique et il est indispensable qu'elle soit contrôlée par un dosage effectué par une autre méthode, comme dans certaines régions où l'on utilise l'interféromètre (Zurich, Berne, Neuchâtel).
2. *Méthode de Rochat*: Elle comprend également 2 stades: une distillation s'effectue avec un réfrigérant d'étain de 2 mètres et un titrage indirect qui consiste à mettre un excès de bichromate, à réduire l'excès de bichromate par une quantité connue de sel de *Mohr* et enfin de doser l'excès de sel de *Mohr* par une solution titrée de permanganate. Dans l'ensemble, cette méthode est précise et exacte et conduit à des erreurs maximum de 2 %. Malheureusement, elle n'est pas spécifique.
3. *Méthode de Schifferli* (Fribourg): Cette méthode est basée sur la transformation de l'alcool éthylique en éthylène à 290° en présence de pyrophosphate de sodium. L'éthylène formé passe dans une solution titrée de brome dans le tétrachlorure de carbone et on dose l'excès de brome par iodométrie. Cette méthode est suffisamment précise. Elle donne des résultats un peu faibles, avec une erreur maximum de — 6 % mais elle doit s'effectuer dans des conditions rigoureusement déterminées. Le courant d'azote nécessaire à l'entraînement des vapeurs d'alcool doit être minutieusement réglé et ce gaz ne doit pas renfermer d'oxygène. La température du four doit être maintenue à $290^{\circ} \pm 10^{\circ}$. La méthode telle qu'elle est utilisée actuellement exige des quantités trop grandes de sang (environ 10 cm³), ce qui rend un contrôle difficile. Par contre, elle présente le très grand avantage d'être sélective.
4. *Ethylomètre de Harger*: Dans cette méthode, on ne dose pas l'alcool dans le sang, mais dans l'haleine. Cette dernière est récoltée dans un ballon et envoyée dans une solution titrée de permanganate de potassium jusqu'à décoloration. Les résultats obtenus ne sont pas précis et cette méthode n'est pas susceptible d'être utilisée dans la pratique médico-légale. On peut la considérer comme une méthode semi-quantitative. Les erreurs peuvent aller jusqu'à 30 %. Si l'on voulait des résultats plus précis, il faudrait prendre des précautions telles qu'elle ne serait plus utilisable pour des analyses courantes.

La méthode interférométrique est utilisée dans un certain nombre d'instituts de notre pays, comme contrôle. Elle n'est malheureusement pas spécifique; nous n'en avons pas entrepris l'étude ¹⁰⁾.

Il existe un très grand nombre d'autres méthodes qui ne semblent pas présenter de gros avantages sur celles utilisées en Suisse actuellement, sauf peut-être un récent procédé spécifique basé sur un processus de fermentation. Nous n'avons pas encore étudié ce dosage de façon systématique. La technique en paraît très simple et rapide. La distillation n'est pas nécessaire.

Cette méthode utilise la réaction



La forme hydrogénée DPN peut être dosée dans l'ultra-violet au spectrophotomètre. Cette méthode est précise, rapide et sélective.

On doit exiger que tous les dosages d'alcool dans le sang soient effectués sous le contrôle direct d'un chimiste qualifié, de formation universitaire, et non par des personnes ayant une formation plus ou moins complète de chimiste et qui, par la même, sont incapables d'apprécier une erreur, et d'effectuer les contrôles nécessaires.

Il est indispensable, comme nous l'avons fait au cours de ce travail, de déterminer l'ordre de grandeur de l'erreur de chaque méthode adoptée et standardisée.

Les résultats devraient toujours être rendus avec l'indication des erreurs maximum, par exemple si l'on trouve, par la méthode *Rochat*, 1 ‰ d'alcool, nous indiquerons $1 \pm 0,05$ ‰. Pour la méthode *Schifferli*, nous aurions $1 \pm 0,1$ ‰.

En terminant ce rapport, nous tenons à remercier très vivement les Laboratoires VIFOR S.A. de leur collaboration pécuniaire qui nous a permis de mener à chef cette étude.

*) diphosphopyridine-nucléotide

Zusammenfassung

In systematischer Prüfung werden bei 3 in der Schweiz hauptsächlich gebräuchlichen Blutalkoholbestimmungsmethoden die wirklichen Werte, die mittleren Fehler und die Genauigkeit der Methoden ermittelt. Systematische Fehler, deren Ursachen in der Apparatur, in den Reagenzien oder beim Ausführenden selbst liegen, konnten auf diese Weise ermittelt und durch entsprechende Vorkehren, wie z.B. durch Verwendung eines Korrekturfaktors, beseitigt werden.

Es wurden folgende Methoden untersucht:

1. *Direkte Methode nach Nicloux*: Sofern die Destillation nicht nach genauer Vorschrift erfolgt, ergeben sich Fehler bis zu 6 %. Die Fehler können bei Einhaltung günstiger Bedingungen bis auf 2 % herabgesetzt werden. Bei der Titration können infolge schlecht sichtbaren Umschlagpunktes Fehler bis zu 30 % entstehen, normalerweise 10—15 %. Andere Fehler bis zu 30 % sind bedingt durch Verwendung nicht geprüfter Schwefelsäure. Da die Methode unspezifisch ist, muss sie mit dem Interferometer nachgeprüft werden.
2. *Methode Rochat*: Sie ist im allgemeinen genau und reproduzierbar. Die maximale Fehlergrenze liegt bei 2 %. Leider ist sie nicht spezifisch.
3. *Methode Schifferli*: Bei etwas zu geringen Werten weist sie einen maximalen Fehler von — 6 % auf, wobei vorausgesetzt wird, dass stets die Untersuchungsbedingungen streng eingehalten werden. Als Nachteil ist die verhältnismässig grosse erforderliche Blutmenge (10 ml) zu werten; die Methode ist aber selektiv.
4. *Äthylometer von Harger*: Diese Methode beruht auf der Untersuchung von Atemluft auf Alkohol; sie ist weder genau noch praktisch anwendbar und weist eine Fehlerbreite bis zu 30 % auf; sie kann nur als halbquantitative Methode gewertet werden.

Die interferometrische Methode ist leider unspezifisch und wurde von den Autoren nicht überprüft.

Ausser den genannten Methoden existieren verschiedene andere, darunter eine neue und spezifische, welche auf einem Gärungsvorgang beruht und einfach zu handhaben ist: DPN reagiert mit dem Alkohol, wobei das entstehende Dihydro-DPN spektrophotometrisch im Ultraviolettlicht bestimmt wird. Diese Methode wurde indessen noch nicht systematisch überprüft.

Allgemein muss verlangt werden, dass alle Blutalkoholbestimmungen unter der Aufsicht eines qualifizierten Hochschulchemikers erfolgen, welcher auch in der Lage ist, die Fehlermöglichkeiten der Methoden zu überprüfen. Die Resultate sind stets unter Angabe der Fehlerbreite, z.B. $1\% \pm 0,05\%$, bekannt zu geben.

Summary

Critical study of various methods for the determination of the alcohol content in blood, as regard their reproducibility, their precision, and their specificity. The following methods have been examined in detail and are discussed:

- a) determination according to *Nicloux* (direct method)
- b) determination according to *Rochat*
- c) determination according to *Schifferli*
- d) determination according to *Harger* (Ethyl-Meter).

None of these methods is entirely satisfactory and it is strongly recommended to always give the results with the mention of the precision limit of the method, i. e. $1 \pm 0,05\%$ (Rochat's method) or $1 \pm 0,1\%$ (Schifferli's method).

Bibliographie

- ¹⁾ *F. Schwarz*: Deutsche Z. gerichtl. Med. **10**, 377 (1927).
F. Naville: Revue Criminol. I, 1 (1947).
- ²⁾ *Cramer*: Das Lehrbuch der Pharmakologie, 11ème éd. (19937).
J. Koller: Deutsche Z. gerichtl. Med. **26**, 234 (1936).
E. Widmark: Abderhaldens Handbuch biol. Arb. IV, 12/II (1938).
H. Saar, W. Paulus: Beitr. gerichtl. Med. **16**, 114 (1942) und
G. Dotzauer: Deutsche Z. gerichtl. Med. **40**, 170 (1950).
- ³⁾ *P. Fraenkel* und *H. W. Nicolai*: Deutsche Z. gerichtl. Med. II, 134 (1928).
H. Elbel: Die wissenschaftliche Grundlage der Beurteilung von Blutalkoholbefunden, Leipzig, Georg Thieme (1935).
F. Schwarz: Die Alkoholfrage in der Schweiz, Bd. 1, H. 2, Basel, Benno Schwabe & Co.
E. Kohberg: Deutsche Z. gerichtl. Med. **26**, 302 (1937).
- ⁴⁾ *A. Schulze*: Diss. Hamburg (1951).
- ⁵⁾ *A. Landsberg*: Z. physiol. Chem. **41**, 505 (1904).
K. Wagner: Deutsche Z. gerichtl. Med. **26**, 276 (1936).
W. Kallfelz: Jur. Wschr. 2336 (1937).
- ⁶⁾ *J. Rochat*: Revue Méd. Suisse Rom., LXIX, No 2, 65 (1949).
- ⁷⁾ *J. Rochat*: Helv. Chim. A. XXIX, 102 819 (1946).
- ⁸⁾ *E. Schifferli*: Praxis 22 (1949) et Praxis 34 (1951).
- ⁹⁾ *G. Dotzauer, H. Redetzki, K. Johannsmeier* et *Th. Bücher*: Deutsche Z. gerichtl. Med. **41**, 15 (1952).
- ¹⁰⁾ *Wehrli*: Trav. Chim. alim. **45**, 123 (1954).