

## 47. Un dosage polarographique de l'alcool dans le sang

par D. Monnier et W. F. Rüedi.

(19 I 55)

### I. INTRODUCTION.

On dose, depuis plus de 100 ans, l'alcool éthylique dans le sang. Cette détermination est entrée dans la pratique médico-légale il y a quelque cinquante ans, à la suite des travaux de *Nicloux*. Un grand nombre de publications en décrivent les méthodes de dosage et leurs modifications. On reproche aux techniques courantes de n'être pas assez spécifiques. Il est à craindre, par exemple, que l'acétone éventuellement présente (diabétiques, état de choc ou de grande frayeur), ne fausse les résultats de l'analyse.

Le Laboratoire de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie, a publié un rapport<sup>1)</sup> donnant les résultats d'une étude systématique du dosage de l'alcool dans le sang tel qu'il est pratiqué en Suisse. Les méthodes en usage sont en général peu sélectives. Le virage dans la méthode de *Nicloux* directe est peu apparent; la méthode de *Rochat*, plus précise, exige plusieurs solutions titrées. La méthode *Schifferli*, très sélective, est délicate. Nous avons donc cherché un processus ne présentant pas les inconvénients signalés; celui que nous proposons n'exige pas de solution titrée, il est suffisamment sélectif pour que l'acétone ne gêne pas. Il comprend une distillation, une oxydation au moyen d'un excès de dichromate, dans des conditions telles que l'acétone n'entre pas en réaction, et une détermination au polarographe de l'excès de dichromate. On évite ainsi un virage délicat.

### II. DISTILLATION.

Lors de l'étude critique des méthodes en usage, nous avons pu constater que la distillation effectuée dans l'appareil ordinaire constitué par un ballon à col long de 500 cm<sup>3</sup> (pour 5 à 10 cm<sup>3</sup> de sang) surmonté d'une colonne de *Vigreux* d'environ 25 cm et muni d'un réfrigérant d'une longueur d'environ 60 cm, ne donne pas de résultats assez reproductibles. Suivant le temps nécessaire à la distillation des 2/5 du volume initial, on observe des pertes en alcool ou un entraînement de matières réductrices dans le distillat. Les erreurs commises par différents analystes sont comprises entre 0,8 et 5,4 % pour une concentration de 1%<sub>oo</sub> d'alcool dans le sang.

<sup>1)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **45**, 528 (1954).

Par contre, la distillation avec réfrigérant en étain, selon *Schloes-sing-Aubin*, proposée par *Rochat*<sup>1)</sup> et effectuée d'une manière très pratique par *Wehrli*<sup>2)</sup>, donne d'excellents résultats, aussi l'avons-nous retenue.

### III. OXYDATION DE L'ALCOOL.

La méthode *Nicoloux*-directe, qui consiste à oxyder l'alcool par le dichromate, en solution sulfurique, est rapide, mais peu sélective; le virage délicat (vert bleuâtre à vert jaunâtre) rend la méthode peu précise. L'emploi d'un indicateur externe (bleu de méthylène) ne l'améliore pas beaucoup, de même que l'utilisation de filtres colorés. Dans la pratique médico-légale, cette méthode ne présente pas suffisamment de sûreté, aussi faut-il lui adjoindre un processus de contrôle, par interférométrie par exemple. Les méthodes indirectes sont préférables. Parmi elles, la méthode de *Rochat* semble la meilleure (erreur environ 3 à 4 %). Malheureusement, en présence d'acétone, elle n'est plus aussi précise et le dosage devient très délicat. Dans les conditions d'oxydation des méthodes *Nicoloux* et *Rochat*, l'alcool est transformé en acide acétique, mais la réaction n'est pas rigoureusement stoechiométrique; de plus, l'acétone réagit, en partie du moins. De nombreux essais nous ont montré que l'oxydation au mélange nitro-chromique, proposé par *Cordebard*<sup>3)</sup> et *Thivolle & Sonntag*<sup>4)</sup> présente de réels avantages. Nous avons pu montrer que, dans certaines conditions aisées à respecter, l'acétone ne gêne pas le dosage. Pour la pratique courante, il est préférable de mélanger préalablement l'acide nitrique et la solution de dichromate. Lorsque l'acide nitrique est coloré, on élimine les vapeurs nitreuses par ébullition ou mieux encore par passage à travers la solution d'un courant d'air pendant 10 min. L'acide *Merck* concentré ( $D = 1,40$ ) est incolore, des essais effectués sur trois échantillons de cet acide nous ont montré qu'ils ne renfermaient aucun produit susceptible de gêner le dosage de l'alcool. Le mélange nitro-chromique est assez stable, même à chaud, si on a soin de le conserver dans un flacon brun, bouché à l'émeri. Dans ces conditions, le titre en dichromate diminue au maximum de 2 % environ en un mois.

Les conditions d'oxydation de l'alcool par le mélange nitro-chromique ont été recherchées par *Thivolle & Sonntag* (loc. cit.). D'autre part, nous avons étudié la vitesse de réaction par la détermination au polarographe, à divers temps, du dichromate non réduit.

L'oxydation à froid de 2 mg d'alcool éthylique avec le mélange sulfo-chromique exige environ 12 h. Il ne faut qu'une heure avec le

<sup>1)</sup> Helv. **29**, 819 (1949).

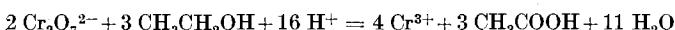
<sup>2)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. **45**, 123 (1954).

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. France [5] **5**, 959 (1938).

<sup>4)</sup> Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1369 (1939).

mélange nitro-chromique. Après 10 min., les 98 % de l'alcool sont déjà oxydés. On peut augmenter la vitesse de réaction en portant le mélange au bain-marie. La durée de la réaction est alors de 15 min. au maximum. Il est inutile de travailler en tube fermé car l'alcool est transformé quantitativement en acide acétique. La concentration de l'acide doit être au moins de 2 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> conc. pour 8 cm<sup>3</sup> de solution totale. On a donc beaucoup plus de latitude que dans le cas du mélange sulfo-chromique. Nous avons néanmoins fixé des conditions précises d'oxydation, soit: 3 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> ( $D = 1,40$ ) pour 8 cm<sup>3</sup> de solution totale. Voir mode opératoire (v. p. 409).

*Equivalence alcool éthylique-dichromate de potassium.* D'après l'équation stœchiométrique:



il faut 4,26 mg de dichromate de potassium pour oxyder 1 mg d'alcool. Les différents auteurs sont en désaccord en ce qui concerne la quantité effectivement consommée, il est vrai que les conditions dans lesquelles ils opèrent sont quelque peu différentes.

auteur	mg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> pour oxyder 1 mg d'alcool	moyen d'oxydation
Schwarz <sup>1)</sup> . . . . .	4,30	sulfo-chromique
Wehrli <sup>2)</sup> . . . . .	4,30	sulfo-chromique
Rochat <sup>3)</sup> . . . . .	4,30	sulfo-chromique
Nicloux <sup>4)</sup> . . . . .	4,82	sulfo-chromique
Thivolle & Sonntag <sup>5)</sup> . . .	4,82	nitro-chromique

Dans nos conditions de travail, la réaction est stœchiométrique, le facteur d'équivalence est de 4,26 mg de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> par mg d'alcool. Dans le cas de l'oxydation à froid, il est, semble-t-il, un peu plus élevé que dans l'oxydation à chaud, mais les différences sont négligeables.

#### IV. POLAROGRAPHIE.

Après oxydation, l'excès de dichromate est déterminé par polarographie. Cette manière de procéder présente les avantages suivants:

1<sup>o</sup> On évite l'emploi de solution titrée et la détermination du point final par virage;

2<sup>o</sup> la sensibilité de cette méthode permet de doser l'alcool dans 0,1 g de sang;

3<sup>o</sup> avec un polarographe enregistreur, on dispose d'une courbe-témoin.

<sup>1)</sup> Deutsch. Z. gerichtl. Med. **10**, 377 (1937).

<sup>2)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. **45**, 123 (1954).

<sup>3)</sup> Helv. **29**, 819 (1949).

<sup>4)</sup> C. r. Soc. biol. **74**, 267 (1937).

<sup>5)</sup> Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1369 (1939).

La réduction de l'ion chromate sur l'électrode à goutte a été étudiée par *Lingane & Kolthoff*<sup>1)</sup>. On obtient, en milieu alcalin (0,2 à 1-m. NaOH), une vague bien dessinée. Le courant de diffusion est proportionnel à la concentration de l'ion chromate et le potentiel de demi-vague est de  $E_{\frac{1}{2}} = -0,85$  v. par rapport à l'électrode de calomel saturé. Dans cette réaction, le chrome (VI) est réduit en chrome (III).

Toutefois, seuls les résultats obtenus dans les mêmes conditions d'alcalinité sont comparables entre eux (*Thautreiser & Willem*s)<sup>2)</sup>. On dispose d'une certaine latitude dans la préparation des solutions, par exemple, il n'est pas nécessaire que la densité de l'acide nitrique soit exactement de 1,40, à condition toutefois qu'on utilise le même réactif pour la détermination de  $h_0$ ,  $h_1$  et  $h_x$  (v. ci-dessous).

*Appareillage et conditions de travail.* Nous avons utilisé le polarographe Sargent XXI. L'erreur due à la température entre 15 et 25° est d'environ 1,6% par degré.

L'oxygène dissous peut être chassé par un courant d'hydrogène (10') mais, dans les conditions de sensibilité auxquelles nous travaillons, cette opération n'est pas nécessaire, les erreurs dues à la présence de cet élément sont de 0,05% entre 19 et 22°. La courbe polarographique de la réduction du chromate présente un palier plus ou moins incliné. La détermination de la hauteur devrait se faire par une construction graphique appropriée. Toutefois, en faisant varier la hauteur du réservoir de mercure, il est possible d'obtenir un palier parfaitement horizontal, ce qui permet une mesure directe de la hauteur de la vague.

La solution, après oxydation nitro-chromique, est parfaitement stable à l'air pendant 24 h., qu'elle soit alcalinisée ou non. De nombreux essais ont montré que l'acide picrique qui peut être entraîné lors de la distillation ne provoque pas d'erreur sensible, même après ébullition prolongée.

*Principe de la détermination polarographique de l'alcool.* Il s'agit d'un dosage indirect, par détermination polarographique de l'excès de dichromate. Pour éviter les erreurs dues entre autres au capillaire, à la hauteur du réservoir de mercure et au polarographe, nous procérons comme suit: on effectue le polarogramme d'un distillat ne renfermant pas d'alcool, auquel on a ajouté une quantité déterminée du mélange nitro-chromique, soit  $h_0$  le saut de la vague polarographique. Dans un 2<sup>e</sup> essai, on répète les mêmes opérations, mais en ajoutant la même quantité du mélange nitro-chromique au distillat d'un sang renfermant un pourcentage connu d'alcool d (par exemple 1 %) (il se conserve pendant 3 semaines au frigorifique) et on obtient une hauteur  $h_1$  due à l'excès de dichromate.  $h_0 - h_1$  est proportionnel à la quantité de dichromate ayant été réduit par l'alcool renfermé dans le sang (1 %). On effectue alors la même opération sur le distillat d'un sang dont la teneur en alcool est inconnue; soit  $h_x$  la hauteur de la vague polarographique ( $h_0 - h_x$  est proportionnel à la teneur inconnue d'alcool); le % d'alcool sera donné par la formule:

$$x \% = \frac{(h_0 - h_x)}{(h_0 - h_1)} \cdot d . \quad (1)$$

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **62**, 852 (1940).

<sup>2)</sup> Arch. Eisenhüttenw. **13**, 73 (1939).

Les 2 premières mesures  $h_0$  et  $h_1$  ne se font qu'au début de chaque série d'essais, lorsqu'on renouvelle un réactif ou quand on modifie l'appareillage (capillaires, hauteur du réservoir de mercure, etc.). Si on utilise comme étalon, au lieu de sang alcoolisé, une solution d'alcool dans l'eau distillée, il faut déterminer expérimentalement un coefficient de correction pour  $h_1$  (ce fait est dû sans doute à une légère différence des coefficients de diffusion).

#### V. PRÉCISION DE LA MÉTHODE.

*Considérations théoriques.* Les résultats du dosage de l'alcool dans le sang sont souvent destinés aux médecins et aux juristes et peuvent entraîner de graves conséquences. Il est donc indispensable que les chimistes puissent évaluer l'erreur de la méthode qu'ils utilisent et qu'ils l'indiquent en rendant les résultats: par exemple  $1 \pm 0,05\%$  ou  $0,95$  à  $1,05\%$ , afin d'éviter toute fausse interprétation. Nous allons donc rechercher les causes d'erreurs de la méthode. Beaucoup de facteurs peuvent en altérer les résultats, mais le processus que nous proposons permet d'en éliminer un certain nombre (par exemple les erreurs dues au capillaire, à l'appareillage, à la solution-étalon, au coefficient de diffusion, etc.).

Nous devons, en tout premier lieu, examiner l'erreur due à la mesure polarographique, c'est-à-dire l'erreur commise sur la hauteur des sauts  $h_0$ ,  $h_x$  et  $h_1$ . Nous admettrons, ce qui est proche de la vérité dans notre cas, que, quelle que soit la hauteur mesurée et quelle que soit sa valeur, nous fassions une même erreur de  $\pm a$  ( $h_0 \pm a$ ,  $h_1 \pm a$ ,  $h_x \pm a$ ).

Partant de la formule (1), les valeurs maximum ( $x_{\max} \%$ ) et minimum ( $x_{\min} \%$ ) sont données par les formules:

$$x_{\max} \% = \frac{h_0 - h_x + 2a}{h_0 - h_1}; \quad x_{\min} \% = \frac{h_0 - h_x - 2a}{h_0 - h_1}.$$

On peut en déduire l'erreur polarographique absolue  $E_A$  et l'erreur polarographique relative  $E_R$  en %:

$$E_A = \frac{\pm 2 ad}{h_0 - h_1} \quad E_R = \frac{\pm 2a \cdot 100}{h_0 - h_x}.$$

Pour avoir des erreurs absolues et relatives aussi faibles que possible, il faut donc que  $(h_0 - h_1)$  et  $(h_0 - h_x)$  soient aussi grands que possible, c'est-à-dire que d'une part le saut dû au dichromate avant l'adjonction d'alcool doit être grand, et, d'autre part, l'excès de ce réactif doit être aussi faible que possible ( $h_x$ ) après oxydation de l'alcool. Il s'agit donc de mettre un très léger excès de dichromate de potassium et de prendre une sensibilité telle que l'on obtienne pour  $h_0$  un saut aussi grand que possible. On prendra comme étalon une solution de concentration en alcool telle que  $h_1$  soit à peu près égal à

$h_x$ . Il faut aussi considérer les autres erreurs (pesée, mesures de volume, distillation, oxydation). L'expérience montre que l'erreur de pesée est négligeable. Les autres peuvent être évaluées à  $\pm 2\%$  au maximum.

*Considérations pratiques.* Comme il n'est pas possible de travailler dans des conditions idéales, il nous a fallu rechercher celles qui permettent une détermination suffisamment précise et rapide.

Il a été effectué plusieurs séries d'essais. Dans chaque série, nous avons pris une quantité constante de dichromate et des quantités variables d'alcool et nous avons déterminé d'une part l'erreur expérimentale effectuée et d'autre part, nous avons calculé l'erreur théorique polarographique  $E_R$ .

Tableau I.

Alcool dans le sang %/oo	Résultat %/oo	Erreur absolue	Erreur relative %	Sensibilité $\mu A/mm$	$h_0$	$h_I$	$h_x$	$E_A$	$E_R$
0,00	0,00	0,00	0,0	0,15	26,0	18,0	0,0	-	-
0,25	0,29	+ 0,04	+ 16,0	0,15	26,0	18,0	23,7	0,050	17,4
0,25	0,35	+ 0,10	+ 40,0	0,15	26,0	18,0	23,2	0,050	14,2
0,50	0,55	+ 0,05	+ 10,0	0,2	24,3	16,9	20,2	0,054	9,8
0,50	0,55	+ 0,05	+ 10,0	0,15	26,0	18,0	21,6	0,050	9,2
0,75	0,78	+ 0,03	+ 4,0	0,2	24,3	16,9	18,5	0,054	6,9
0,75	0,79	+ 0,04	+ 5,3	0,15	26,0	18,0	19,7	0,054	6,4
1,00	0,96	- 0,04	- 4,0	0,2	24,3	16,9	17,2	0,054	5,6
1,00	1,08	+ 0,08	+ 8,0	0,15	26,0	18,0	17,4	0,050	4,6
1,00	1,05	+ 0,05	+ 5,0	0,15	26,0	18,0	17,6	0,050	4,8
1,50	1,52	+ 0,02	+ 1,34	0,15	26,0	18,0	13,8	0,025	1,6
1,50	1,51	+ 0,01	+ 0,67	0,15	26,0	18,0	13,9	0,025	1,6
2,00	1,99	- 0,01	- 0,50	0,2	24,3	16,9	9,6	0,027	1,3
2,00	2,02	+ 0,02	+ 1,00	0,2	24,3	16,9	9,3	0,027	1,3
2,00	2,01	+ 0,01	+ 0,50	0,15	26,0	18,0	9,9	0,025	1,2
2,50	2,50	0,00	0,00	0,2	24,3	16,9	5,8	0,027	1,1
2,50	2,50	0,00	0,00	0,15	26,0	18,0	6,0	0,050	1,0
3,00	2,97	- 0,03	- 1,00	0,2	24,3	16,9	2,3	0,027	0,9
3,00	2,98	- 0,02	- 0,67	0,15	26,0	18,0	2,2	0,025	0,7
3,00	2,95	- 0,05	- 1,67	0,15	26,0	18,0	2,4	0,025	0,8

*Remarque.* Pour les faibles valeurs de  $(h_0 - h_x)$ , nous avons pris l'erreur de lecture  $a = \pm 0,2$  (ici, jusqu'à 1%). Pour les concentrations plus fortes nous avons pris  $a = \pm 0,1$ . Aux valeurs de  $E_R$  il faut encore ajouter les autres erreurs (2 à 3%).

Dans une première série d'essais, nous procédons de la façon suivante: la quantité de dichromate ajoutée correspond à l'oxydation totale de 3,25 %/oo d'alcool. La distillation est conduite de telle sorte qu'on reçoive 3,2 cm<sup>3</sup> de distillat par gramme de sang. On prend alors 3 cm<sup>3</sup> de ce distillat qu'on analyse selon le procédé indiqué. Un calcul montre que si l'échantillon renferme 3,25 %/oo d'alcool, il faut, pour

oxyder complètement ce dernier, 13 milligramme de dichromate de potassium par g de sang. Les résultats pour diverses teneurs d'alcool sont donnés dans le tableau I.

Si on tient compte de toutes les erreurs, les résultats expérimentaux confirment ce que les calculs de l'erreur avaient révélé. Pour une quantité de dichromate choisie, l'erreur augmente rapidement lorsque les teneurs en alcool décroissent. Les résultats sont acceptables jusqu'à 1,5 à 2 % d'alcool. Au-dessous de cette valeur, les erreurs atteignent ou dépassent 5 %.

Nous avons effectué une 2<sup>e</sup> série d'essais avec des quantités initiales de dichromate de 10 milligrammes correspondant à 2,44 % d'alcool dans le sang. Les résultats conduisent aux mêmes remarques. Les valeurs les meilleures sont obtenues pour des concentrations comprises entre 2 et 2,44 %, ils sont acceptables jusqu'à 1 % d'alcool. Pourtant, étant donné les normes fixées par la plupart des cantons, c'est au voisinage de 1 % d'alcool dans le sang que les résultats doivent présenter le plus de précision. C'est pourquoi nous avons effectué une 3<sup>e</sup> série d'essais avec une quantité de dichromate capable d'oxyder 1,3 % d'alcool dans le sang. Dans ces conditions, les erreurs au voisinage de 1 % sont inférieures à  $\pm 0,5\%$  (voir Tab. II).

Tableau II.

Alcool dans le sang %	Résultats %	Erreur absolue	Erreur relative %	Sensibilité $\mu\text{a/mm}$	$h_0$	$h_1$	$h_x$	RN $\text{cm}^3$	$E_A$ $a = \pm 1$	$E_R$ $a = \pm 1$
0,00	0,00	0,00	—	0,15	17,25	4,45	17,25	1	—	—
0,30	0,31	+ 0,01	+ 3,3	0,10	19,90	4,15	15,04	1	0,013	4,1
0,30	0,31	+ 0,01	+ 3,3	0,15	17,25	4,45	13,30	1	0,016	5,0
0,60	0,59	- 0,01	- 1,7	0,15	17,25	4,45	9,70	1	0,016	2,7
0,60	0,60	0,00	—	0,15	17,25	4,45	9,56	1	0,016	2,6
0,60	0,62	+ 0,02	+ 3,3	0,10	19,90	4,15	10,19	1	0,013	2,0
1,00	1,00	0,00	—	0,10	19,90	4,15	4,09	1	0,013	1,3
1,05	1,05	0,00	—	0,15	17,25	4,45	3,80	1	0,016	1,5
1,20	1,20	0,00	—	0,10	19,90	4,15	0,69	1	0,013	1,0
1,32	1,34	+ 0,02	+ 1,5	0,15	34,50	21,70	17,32	2		
2,40	2,43	+ 0,03	+ 1,2	0,15	34,50	21,70	3,40	2		
2,50	2,55	+ 0,05	+ 2,0	0,15	34,50	21,70	1,85	2		
3,00	3,06	+ 0,06	+ 2,0	0,15	51,75	38,95	12,55	3		
3,00	2,99	- 0,01	- 0,33	0,10	59,70	43,95	12,60	3		
3,50	3,45	- 0,05	- 1,43	0,10	59,70	43,95	5,30	3		

## VI. DOSAGE DE L'ALCOOL EN PRÉSENCE D'ACÉTONE.

Le sang renferme parfois de l'acétone (cas de diabète, de choc, etc.) qui passe dans les distillats et gêne le dosage de l'alcool dans la plupart des méthodes utilisant le dichromate de potassium. Nous

avons constaté que lors de l'oxydation de l'alcool par le mélange nitro-chromique dans les conditions établies, l'acétone n'entre pas en réaction et ne gêne donc pas le dosage jusqu'à la concentration de 6 % dans le sang. Tout au plus l'erreur est-elle quelque peu augmentée. La dispersion autour de la vraie valeur est plus grande. Dans le tableau suivant, nous donnons quelques-uns des résultats obtenus.

Tableau III.

Alcool dans le sang %	Acétone dans le sang %	Résultats %	Erreurs absolue	Erreurs relative %
0,60	2,00	0,61	+ 0,01	+ 1,7
0,80	2,00	0,82	+ 0,02	+ 2,5
1,00	2,00	1,01	+ 0,01	+ 1,0
1,00	6,00	1,02	+ 0,02	+ 2,0
1,50	6,00	1,54	+ 0,04	+ 2,7
1,50	6,00	1,48	- 0,02	- 1,3
2,00	2,00	2,01	+ 0,01	+ 0,5
2,00	4,00	1,98	- 0,02	- 1,0
2,50	4,00	2,53	+ 0,03	+ 1,2
3,00	4,00	2,93	- 0,07	- 2,3

## VII. MODE OPÉRATOIRE.

1<sup>o</sup> Réactifs utilisés. Solution saturée d'acide picrique. On la porte à l'ébullition pendant quelques min. pour chasser les réducteurs volatils qu'elle pouvait contenir.

Acide nitrique puriss. Merck, D = 1,40. On y fait passer un courant d'air sec pendant 15 min. pour chasser les oxydes d'azote. A conserver dans un flacon brun.

RN.-Réactif nitro-chromique. On dissout à froid 2,20 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pur dans 250 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique conc. incolore.

Alcool absolu. Pour la préparation des solutions-étalons (alcool absolu Merck ou alcool Bender & Hobein à 99,8% Vol.).

Soude caustique 4-n.

2<sup>o</sup> Prise et distillation. Le tube à essais bouché, renfermant le sang fluoré ou non, est sorti de la glacière et amené à la température du laboratoire. Si le sang est coagulé, on écrase le caillot avec une baguette de verre pendant que le tube est encore froid.

La pesée du tube, avant et après, doit se faire à 0,05 g près pour 5 g de sang (ce qui correspond à une erreur absolue sur l'alcool de 0,01% pour un sang en renfermant 1%). Le sang est introduit dans un ballon pyrex à long col de 500 cm<sup>3</sup>. On y ajoute, pour éviter la formation d'une mousse gênante lors de la distillation, 6,5 fois son volume d'une solution aqueuse d'un acide picrique sat. On recueille le distillat dans un cylindre gradué de 25 à 50 cm<sup>3</sup> (selon la quantité d'échantillon initial) renfermant un peu d'eau distillée dans lequel plonge le tube sortant du réfrigérant.

Afin de pouvoir comparer plus facilement le distillat des échantillons et des témoins, on reçoit environ 3 cm<sup>3</sup> de distillat par g de sang, puis on ajoute de l'eau distillée au moyen d'une pipette, afin d'obtenir exactement 3,2 cm<sup>3</sup> de distillat par g de sang. Ces mesures de volume doivent être faites avec minutie car elles peuvent être à l'origine d'erreurs sensibles.

*Remarque.* Pour éviter la formation de mousse au cours de la distillation, le sang est additionné d'acide picrique; or, il peut arriver que des traces de cet acide soient entraînées; le distillat est parfois très légèrement coloré. Bien que les groupements nitrés soient réduits au polarographe, la quantité entraînée est trop faible pour que les résultats en soient altérés.

*Essais préliminaires.* Il est nécessaire de connaître la quantité approximative d'alcool renfermée dans l'échantillon, afin de n'ajouter qu'un faible excès de dichromate de potassium. On effectue donc un essai préliminaire qui consiste à prendre une partie aliquote du distillat ( $5 \text{ cm}^3$ ). On ajoute  $3$  à  $5 \text{ cm}^3$  d'acide nitrique concentré et  $1 \text{ cm}^3$  du réactif nitro-chromique. On chauffe une minute. Si la solution reste jaunâtre, il y a excès de dichromate; par contre, si on observe une coloration vert-bleuâtre, on ajoute un  $2^{\text{e}}$   $\text{cm}^3$  de réactif nitro-chromique et, par la suite, un  $3^{\text{e}}$   $\text{cm}^3$  si la solution n'est pas devenue jaunâtre. Dans le cas contraire, l'échantillon renferme plus de  $3\%$  d'alcool. On diluera pour se trouver dans les conditions de la méthode.

$3^{\text{o}}$  *Oxydation de l'alcool par le dichromate.* On prélève  $5 \text{ cm}^3$  du distillat, ajoute  $1$ ,  $2$  ou  $3 \text{ cm}^3$  de réactif nitro-chromique selon les résultats de l'essai préliminaire. On porte s'il y a lieu le volume à  $8 \text{ cm}^3$  par addition d'acide nitrique concentré. On laisse reposer 1 h., ou bien l'on chauffe pendant 5 min. au bain-marie bouillant.

$4^{\text{o}}$  *Polarographie de l'excès de dichromate.* Après oxydation, on prélève  $2 \text{ cm}^3$  de la solution précédente. On y ajoute  $4 \text{ cm}^3$  d'une solution d'hydroxyde de sodium 4-n. L'acide nitrique est ainsi neutralisé et l'excès de soude est de  $0,94\text{-m}$ . On peut chasser l'oxygène par un courant d'hydrogène ou d'azote débarrassé d'oxygène et on polarographie avec une sensibilité de  $0,15 \mu\text{a/mm}$  par milligramme, Damping 2, hauteur du mercure  $45 \text{ cm}$ , temps de goutte 3 sec.

*Remarque.* L'expérience nous a montré que lorsqu'on ne chasse pas l'oxygène, l'erreur faite est négligeable.

*Erreurs.* Nous admettrons une erreur totale maximum de  $\pm 5\%$ . Lorsqu'on travaille dans de bonnes conditions, c.-à.-d. ( $h_0 - h_0$ ) grand, les erreurs dépassent rarement  $2\%$ .

### Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Alkohols im Blut beschrieben. Der Alkohol wird dabei mit einem Nitrochromsäuregemisch oxydiert, und zwar unter solchen Bedingungen, dass  $6\%$  Aceton die Bestimmung nicht stören. Der Überschuss an Dichromat wird polarographisch bestimmt. Sofern dieser Überschuss klein gehalten wird, ist der Fehler kleiner als  $2-3\%$  für Alkoholgehalte zwischen  $0,5$  und  $3\%$ .

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

---