

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	73 (1982)
Heft:	2
Artikel:	Détermination de composés volatils toxiques dans le sang et dans l'urine par chromatographie en phase gazeuse, méthode de l'espace de tête ("Head-Space") = Determination of toxic volatile compounds in blood and urine by head-space gas chromatography
Autor:	Martin, M. / Haerdi, W.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-983456

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.01.2026

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

Détermination de composés volatils toxiques dans le sang et dans l'urine par chromatographie en phase gazeuse, méthode de l'espace de tête («Head-Space»)

Determination of Toxic Volatile Compounds in Blood and Urine by Head-Space Gas Chromatography

M. Martin et W. Haerdi

Département de chimie minérale, analytique et appliquée de l'Université, Genève

Introduction

Dans un précédent article (1) nous décrivions le dosage de l'éthanol dans le sang par la méthode dite de l'«espace de tête» (Head-space). D'autres espèces chimiques toxiques volatiles peuvent évidemment aussi être déterminées par cette même technique: acétaldéhyde, méthanol, acétone, isopropanol. Dans ce travail nous présentons une méthode permettant la détermination simultanée de ces divers composés dans le sang et dans l'urine. Afin de situer leur domaine de concentration dans le sang, nous avons rassemblé dans le tableau 1 leurs valeurs de référence.

Appareillage et technique

Colonne:	200 cm x 2 mm, GP carbopack B/5 % carbowax 20 M
Gaz porteur:	azote 21 ml/minute
Températures:	Colonne = 80 °C, détecteur = 250 °C
Injection:	bouche à gaz 0,1 ml ou seringue à gaz
Détection:	ionisation de flamme
Standard interne:	Dioxane 1% dans l'eau
Réactif ionique:	H_2SO_4 1 M saturé en $(NH_4)_2 SO_4$

On remarquera que le garnissage de la colonne, tel qu'il est proposé n'est pas le même que celui décrit dans l'article précédent (1). Le remplacement du carbowax 20 M sur chromosorb par le carbopack B (4) permet une séparation plus fine et une amélioration de la précision de l'analyse dans le cas notamment de l'éthanol dans le sang: nous obtenons actuellement un coefficient de variation de 1% au lieu de 2,7% comme publié précédemment (1).

Tableau 1. Valeurs de référence des différents composés volatils étudiés

Acétaldéhyde	0,05 mmol/l (2)
Méthanol	0 mmol/l, sans absorption de méthanol 6 mmol/l, toxique (3) 25 mmol/l, létal
Acétone	0—0,5 mmol/l, valeur acceptable (3) 3—5 mmol/l, toxique 9 mmol/l, létal
Isopropanol	0, sans absorption (3) 50 mmol/l, toxique
Ethanol	17,4 mmol/l, soit 0,8 g/kg de sang, limite légale en vigueur en Suisse

Mode opératoire

0,2 ml de sang et 0,1 ml de dioxanne (utilisé comme standard interne) sont pesés dans des flacons type «pénicilline» de 10 ml. On ajoute 0,5 ml de réactif ionique et l'on bouche rapidement les flacons, sans les sceller. On mélange au moyen d'un agitateur (type vortex), puis on laisse reposer les flacons à la température ambiante (env. 20 °C) jusqu'au moment du prélèvement. Ce prélèvement (1 à 2 ml) est effectué au moyen d'une seringue médicale en plastique, puis est injecté au moyen d'une bouche à gaz de 0,1 ml dans le chromatographe.

Etude de l'influence de divers paramètres

Cette étude a été effectuée en détail pour le dosage de l'éthanol dans le sang (1). Nous n'avons remarqué aucune différence notable entre le comportement des composés volatils étudiés et celui de l'éthanol. A savoir: l'influence du temps écoulé avant le pré-lèvement, l'influence de la température et du volume de l'échantillon de sang. Nous proposons un volume de 0,2 ml, volume relativement faible qui ne nécessite donc pas une prise de sang importante. Il va sans dire que si l'on dispose d'un volume plus important, on améliorera les limites de détection ainsi que la précision.

Droite d'étalonnage

Nous avons préparé des mélanges aqueux standards d'acétaldéhyde, de méthanol, d'acétone et d'isopropanol, de concentrations différentes:

Tableau 2. Concentrations, en mmol/l, des différents composés volatils dans quatre solutions standards

C. volatils \ Standards mmol/l	No 1	No 2	No 3	No 4
Acétaldéhyde	0,3	0,9	4,6	23
Méthanol	2	3,7	4	20
Acétone	0,2	1,6	1,7	8,6
Isopropanol	0,4	4	10,4	52

L'analyse de ces quatre standards ayant été effectuée, nous avons porté en ordonnées la surface des pics correspondants aux divers composés en fonction des concentrations respectives. Ceci nous a permis de tracer les droites d'étalonnage correspondantes. Celles-ci présentent un coefficient de régression jamais inférieur à 0,9999.

Etude de la précision

Nous avons étudié, sur une série de 10 mesures, la précision (coefficient de variation, CV %) de la méthode pour différentes concentrations de volatils (mmol/l).

Comme on peut le constater dans le tableau 3 ci-après, les précisions sont tout à fait convenables, mise à part celle obtenue pour le méthanol (CV = 10 % pour

Tableau 3. Précisions (CV %) obtenues pour différentes concentrations de composés volatils

Acétaldéhyde:	mmol/l	0,9	4,4	25
	CV %	3,7	1,3	1,7
Méthanol:	mmol/l	0,6	3,7	19
	CV %	10	4	1
Acétone:	mmol/l	0,3	1,6	9
	CV %	5,5	1,7	2
Isopropanol:	mmol/l	2	10,4	55
	CV %	3,3	1,5	1,4

une concentration de 0,5 mmol/l). Ceci est certainement dû à la réponse défavorable du détecteur à ionisation de flamme pour ce composé volatil.

Applications au dosage de divers composés volatils dans le sang et l'urine

Nous avons préparé différents échantillons en ajoutant à du sang et à de l'urine des quantités connues de composés volatils. Le chromatographe étant calibré avec une solution aqueuse standard, ces échantillons ont alors été dosés par la méthode décrite précédemment (1).

Tableau 4. Exemple de dosage des différents composés volatils dans des échantillons de sang et d'urine

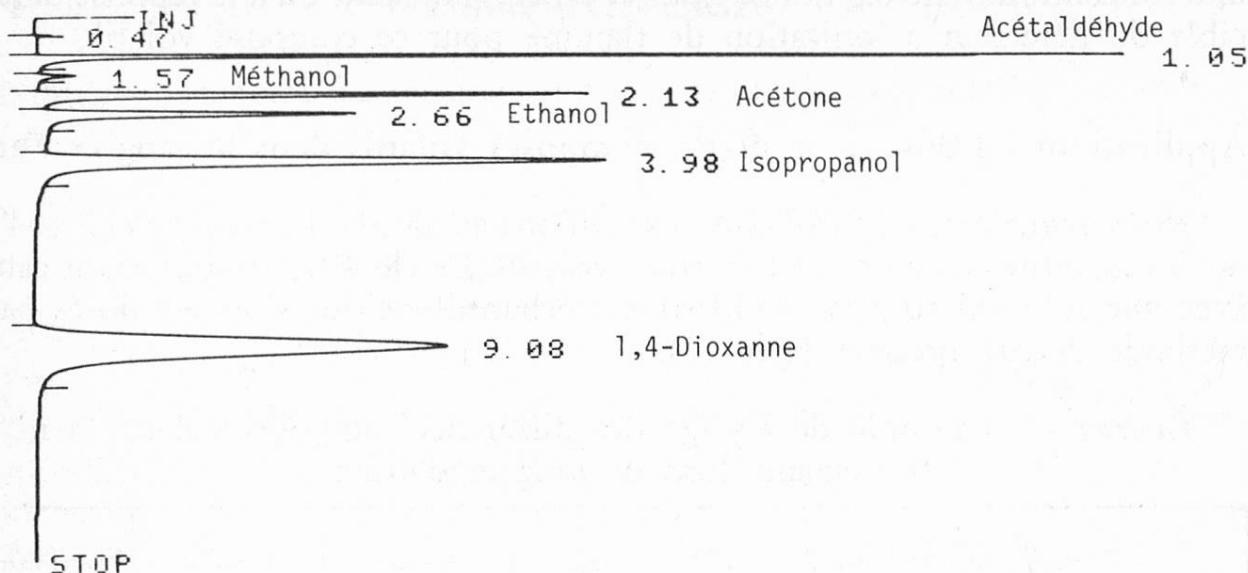
Echantillons \ C. volatils mmol/l	Acétaldéhyde	Méthanol	Acétone	Ethanol	Isopropanol
1. mmol/l (ajouté) (théorique)	2,1	2,0	0,8	6,8	5,3
	1,7	2,1	0,8	6,3	5,2
	1,8	1,7	0,7	6,5	4,8
2. mmol/l (ajouté)	4,4	4,0	1,6	13,4	10,5
	3,3	3,6	1,5	12,6	9,8
	4,1	4,0	1,6	13,7	10,4
3. mmol/l (ajouté)	10,6	10,4	3,9	34,3	26,4
	8,6	10,5	3,8	33,3	25,3
	9,2	10,4	3,7	33,1	25,4

* Le chromatogramme de cette analyse est représenté sur la figure 1.

A la vue de ce tableau, la corrélation entre les valeurs théoriques et nos résultats est bonne. Nous devons cependant attirer l'attention sur la difficulté de conserver les échantillons à analyser, ceci étant spécialement le cas lors du dosage de l'acétaldéhyde, étant donné son point d'ébullition relativement bas : nous trouvons des valeurs systématiquement inférieures à celles correspondant aux ajouts (théoriques).

On pourrait aussi objecter que les différents composés volatils ajoutés «artificiellement» à du sang et de l'urine ne se comportent pas de la même manière qu'*in vivo*. Il est toutefois logique de penser que le réactif ionique, par son effet déprotéinisant d'une part et en augmentant la tension de vapeur des composés volatils d'autre part, permet de circonscrire cette difficulté. Ce qui est bien le cas lors du dosage de l'éthanol dans le sang (1), où une étude approfondie à ce sujet avait été entreprise, et pour autant qu'une extrapolation aux autres composés volatils soit admissible.

XF: 1- 0 0 4 5 ISTD AMT: . 0 9 8 7



STOP

ISTD

RT	TYPE	AREA	ID#	AMT
.47		401		
1.05		66972	2	9.226
1.57		3009	3	10.4
2.13		59165	4	3.754
2.66	M	43324	5	33.12
3.98		115287	6	25.43
9.08		198516	1	

TOTAL 81.93

XF 1.004 ISTD AMT 098 7

HP 3380A
 DLY OFF STOP 15 REJECT OFF
 MV/M 1.00 ATTN 16

Fig. 1. Exemple d'analyse effectuée sur un échantillon d'urine, auquel ont été ajoutées des quantités connues des différents composés volatils étudiés (voir tableau 4)

Conclusion

Nous proposons une méthode d'analyse simultanée de l'acétaldéhyde, acétone, méthanol, éthanol et isopropanol. La technique «Head-space» présentée ici est adaptée au dosage des différents composés volatils dans le sang et l'urine. La finesse de la séparation chromatographique permet une identification aisée des différents pics, ainsi qu'une détermination quantitative relativement précise. Sa commodité d'utilisation et la précision obtenue offrent toutes les garanties en vue d'un dosage toxicologique de ces divers composés volatils chimiques.

Résumé

Une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse (méthode de l'«espace de tête») de divers composés volatils (acétaldéhyde, méthanol, éthanol, acétone, isopropanol) est proposée. La séparation chromatographique permet une identification aisée des différents pics et une détermination quantitative relativement précise. La méthode est adaptée au dosage des divers composés volatils dans le sang et l'urine.

nol) est décrite, permettant leur dosage simultané dans le sang et l'urine. Cette méthode offre, dans certaines limites, une plus grande indépendance de la technique «Head-space» vis-à-vis de paramètres tels que l'échantillonnage, la température, le temps et la force ionique. Sa commodité d'utilisation, associée à sa précision, en font une méthode offrant toutes garanties en vue d'un dosage toxicologique de ces différents composés volatils.

Zusammenfassung

Eine Methode für gleichzeitige Bestimmung im Blut und im Harnstoff von verschiedenen flüchtigen Stoffen (Acetaldehyd, Methanol, Ethanol, Aceton, Isopropanol) anhand der Gaschromatographie («Headspace»-Methode) wird beschrieben. Diese Methode bietet, in gewissen Grenzen, eine größere Unabhängigkeit der «Headspace-technik» gegenüber verschiedenen Parametern wie Probenvorbereitung, Temperatur, Zeit und ionische Stärke. Seine praktische Handhabung und Präzision bieten jegliche Garantie für die toxikologische Bestimmung dieser flüchtigen Stoffe.

Summary

A method for the analysis of various volatile substances (acetaldehyde, methanol, ethanol, acetone, isopropanol) in both blood and urine by head-space gas chromatography is being described. Under the conditions used on this procedure, the results obtained are fairly independent of factors such as sampling, temperature, time and ionic strength. The simplicity of the method, as well as good precision in the results obtained show that this method could be used reliably for toxicological analyses of these volatile compounds.

Bibliographie

1. *Martin, M., Pelletier, M. et Haerdi, W.*: Contributions au dosage de l'éthanol dans le sang. II. Amélioration de la méthode chromatographique en phase gazeuse dite de l'«espace de tête» (Head space). *Trav. chim. aliment. hyg.* **72**, 207–215 (1981).
2. Tables Scientifiques, septième édition, p. 617. Editeur: Ciba-Geigy SA Bâle.
3. *Deom, A.*: Valeurs de référence, taux sanguins, urinaires et autres, lors de traitements ou lors d'intoxications chez l'homme. En élaboration.
4. *Anthony, R., Sutheimer, C. and Sunshine, I.*: Acetaldehyde, methanol, and ethanol analysis by headspace gas chromatography. *J. Anal. Toxicol.* **4**, 43–45 (1980).

Dr. M. Martin
Prof. W. Haerdi
Département de chimie minérale,
analytique et appliquée de l'Université
Sciences II
30, quai Ernest-Ansermet
CH-1211 Genève 4