

# L'éthylotest

Lydie Valade, Jean-Louis Pellegatta et Pierre Fau

**Résumé** Les éthylotests et éthylomètres sont des détecteurs d'éthanol qui mettent en œuvre des réactions chimiques ou utilisent des propriétés physico-chimiques de la molécule d'éthanol pour évaluer l'alcoolémie. Cet article explique leur fonctionnement.

**Mots-clés** **Éthylotest, éthanol, capteurs d'éthanol.**

**Abstract** **Breath-alcohol testing**  
Breathalyzers are ethanol sensors that implement chemical reactions or use physico-chemical properties of the ethanol molecule to evaluate breath-alcohol concentration. How do they work?

**Keywords** **Breath-alcohol testing, ethanol, ethanol sensors.**

Le décret n° 2012-284 du 28 février 2012 prévoit l'obligation de détenir un éthylotest à bord de son véhicule à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2012 [1]. Les conducteurs ont la possibilité d'acquérir des éthylotests à usage unique ou des éthylomètres électroniques. Les éthylotests et éthylomètres sont des détecteurs d'éthanol. Ils mettent en œuvre des réactions chimiques ou utilisent des propriétés physico-chimiques de la molécule d'éthanol pour évaluer l'alcoolémie. Comment fonctionnent-ils ?

© Eric Franchi (professeur d'arts plastiques, Collège de Plaisance-du-Touch, Haute-Garonne).



## Le parcours de l'alcool dans l'organisme

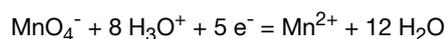
L'alcool contenu dans les boissons est l'éthanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Il n'est pas transformé dans le tube digestif et passe dans le sang très rapidement après l'ingestion [2]. La concentration maximale dans le sang, appelée alcoolémie, est atteinte en une demi-heure lorsqu'on est à jeun et en une heure quand on mange. Plus soluble dans l'eau que dans les graisses, l'alcool se répand dans l'organisme par la circulation sanguine et se concentre au niveau du cerveau, du foie, du cœur, des reins et des muscles. Il est plus concentré dans le lait maternel que dans le sang. Si 5 % de l'alcool contenu dans le sang sont évacués par la sueur, les urines et l'air expiré, c'est dans le foie que la majeure partie (95 % de la quantité ingérée) est éliminée à une vitesse moyenne de 0,17 g/L<sub>sang</sub>/heure [3]. La métabolisation de l'éthanol dans le foie est principalement assurée par deux enzymes : l'alcool déshydrogénase (ADH) intervient dans la conversion de l'éthanol en éthanal, qui est ensuite transformé en acétate par l'aldéhyde déshydrogénase (ALDH) [4].

## L'évaluation de l'alcoolémie

L'alcoolémie est la concentration d'éthanol dans le sang et s'exprime en g<sub>éthanol</sub>/L<sub>sang</sub>. Son estimation à partir d'une mesure sur l'air expiré est fondée sur la loi de Henry qui dit que la pression partielle  $p_i$  d'une substance volatile, qui traduit sa concentration dans l'air au-dessus d'un liquide, est proportionnelle à sa fraction molaire  $x_i$  dans le liquide qui la contient :  $p_i = x_i \times H_i$ , où  $H_i$  est la constante de Henry qui est spécifique

de la substance considérée. Ainsi, l'alcoolémie est exactement proportionnelle à la concentration d'éthanol dans l'air expiré qu'indiquent les éthylotests : 0,25 mg<sub>éthanol</sub>/L<sub>air expiré</sub> correspond à une alcoolémie de 0,5 g/L (voir encadré 1).

Le dosage de l'éthanol dans le sang est la méthode la plus fiable d'évaluation de l'alcoolémie. Elle impose toutefois des contraintes ne permettant pas une évaluation rapide sur le terrain. L'analyse de l'alcool dans l'air expiré s'est donc développée très tôt : le premier instrument, le « Drunkometer », a été mis au point par Rolla N. Harger de l'Université d'Indiana en 1938 [5]. Pour utiliser le Drunkometer, la personne testée soufflait dans un ballon. L'air contenu dans le ballon était ensuite envoyé au travers d'une solution de permanganate de potassium dans l'acide sulfurique. La présence d'alcool dans l'haleine provoquait le changement de couleur de la solution suite à la réduction du permanganate (violet) en ions Mn<sup>2+</sup> (incolores) :



Cependant, le matériel était encombrant et l'évaluation se faisait en fonction de la coloration de la solution par comparaison à une échelle de référence. Le premier équipement réellement compact, mais pas encore portable car il mettait en œuvre des solutions, fut le « Breathalyzer », créé en 1954 par un autre professeur de l'Université d'Indiana, Robert F. Borkenstein. Cet équipement, ancêtre de l'éthylotest jetable actuel, utilisait le dichromate de potassium en milieu acide sulfurique [6].

**Encadré 1****Calculer son alcoolémie**

L'alcoolémie  $T$  (en  $\text{g}_{\text{éthanol}}/\text{L}_{\text{sang}}$ ) peut être évaluée en utilisant la formule suivante :

$$T = \frac{V \times P \times 0,8}{K \times M}$$

avec  $V$  = volume de boisson (en mL) ;  $P$  = concentration de la boisson en éthanol : 5 %  $\rightarrow$  5 mL pour 100 mL  $\rightarrow P = 0,05$  ; 0,8 = masse volumique de l'éthanol (en g/mL) ;  $K$  = coefficient tenant compte du milieu de diffusion de l'éthanol qui est majoritairement l'eau de notre corps : 0,7 L/kg pour un homme et 0,6 L/kg pour une femme. La teneur moyenne en eau du corps d'une femme adulte est inférieure à celle d'un homme adulte ;  $M$  = masse de la personne (en kg).

Par exemple, une femme de 55 kg ayant bu 500 mL de bière à 5 % a une alcoolémie de 0,6 g/L.

De nombreux équipements ont succédé au Drunkometer et au Breathalyzer. Grâce au développement des techniques analytiques et à la fabrication de capteurs intégrables dans des dispositifs miniaturisés, ils atteignent de bonnes performances et offrent une réelle praticité [7].

**L'éthylotest à usage unique**

Le détecteur d'éthanol de l'éthylotest à usage unique est le dichromate de potassium. En présence d'éthanol et en milieu acide, les ions dichromates (jaunes) sont réduits en ions chrome(III) (verts) :



Lors d'un test, le ballon contenant l'air expiré par le conducteur est dégonflé au travers d'un tube qui contient un solide cristallisé constitué de dichromate de potassium et d'acide sulfurique adsorbés sur un gel de silice. La présence d'éthanol est repérée par le changement de couleur du dichromate de potassium jaune qui devient vert lorsqu'il est réduit en sel de chrome(III). Le taux de transformation est proportionnel à la concentration en éthanol de l'air expiré. Le trait noir dessiné sur le tube matérialise la quantité de dichromate de potassium transformée par une quantité d'éthanol correspondant à la limite légale de concentration de 0,25 mg/L d'air expiré (alcoolémie de 0,5 g/L) (figure 1).

**Les éthylomètres électroniques**

Contrairement à l'éthylotest à usage unique, les éthylomètres électroniques sont réutilisables et fournissent une

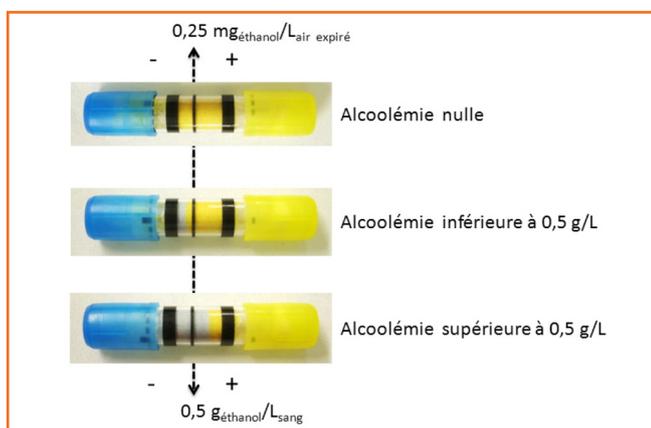


Figure 1 - L'éthylotest change de couleur en fonction de l'alcoolémie.

information quantitative. Ils utilisent plusieurs types de capteurs [8] : des capteurs électrochimiques, à semi-conducteurs, ou à détection par infrarouge. Ils doivent être vérifiés une fois par an par l'utilisation de mélanges de gaz spécifiquement préparés pour leur calibration [9].

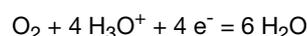
**Capteurs électrochimiques**

Les modèles d'éthylomètres utilisant des capteurs électrochimiques sont principalement équipés de cellules fonctionnant sur le principe de la pile à combustible dans laquelle le dihydrogène est remplacé par l'éthanol (figure 2). Ce type de capteur contient une cellule électrochimique au sein de laquelle se produisent les réactions suivantes :

- Oxydation de l'éthanol à l'anode :



- Réduction du dioxygène à la cathode :



- Réaction globale :

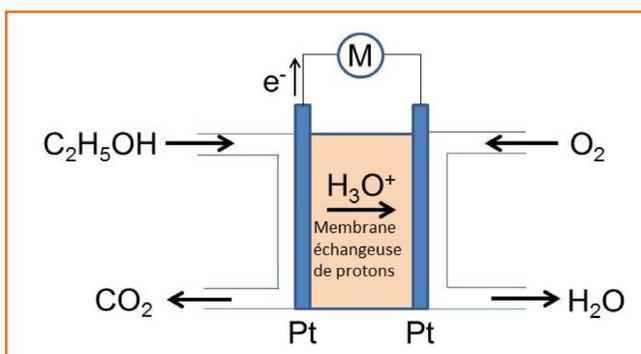
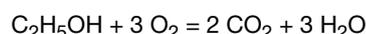
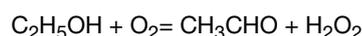


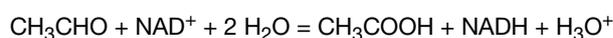
Figure 2 - Principe d'une pile à combustible à éthanol.

À l'anode, l'éthanol contenu dans l'air expiré est oxydé en dioxyde de carbone sur une couche de catalyseur. Les protons produits à l'anode sont transportés au travers d'une membrane échangeuse de protons vers la cathode où ils réagissent avec le dioxygène pour produire de l'eau. Les électrons sont transportés *via* un circuit externe de l'anode vers la cathode. La pile débite dès lors que l'éthanol est présent et l'intensité du courant est directement liée à la concentration d'éthanol dans l'air expiré.

Des biocapteurs ont été également mis au point pour la détection d'éthanol. À l'instar de la réaction de métabolisation de l'éthanol par le foie, ils exploitent le changement de concentration en oxygène ou la formation d'eau oxygénée intervenant dans la réaction biochimique d'oxydation de l'éthanol en éthanal catalysée par l'enzyme alcool oxydase (AO) :



Ils permettent également de suivre l'oxydation de l'éthanal en acide acétique catalysée par l'enzyme aldéhyde déshydrogénase (ALDH). Les biocapteurs détectent la forme réduite de la nicotinamide adénine dinucléotide (NADH) produite par la réaction suivante :



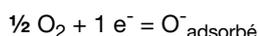
Les travaux sur ces biocapteurs portent sur l'immobilisation de l'enzyme AO par sérigraphie sur des supports comme

des membranes de nitrocellulose [10] ou de papier [4] qui permettent d'envisager leur intégration dans des équipements portables d'analyse de l'air expiré. Les équipements utiliseront des bandelettes jetables comme ceux commercialisés pour le contrôle de la glycémie.

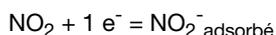
### Capteurs à semi-conducteurs

Les modèles d'éthylomètres électroniques à capteurs à semi-conducteur, aussi appelés capteurs de gaz, sont les plus répandus. Ils sont constitués d'une couche de matériau semi-conducteur dont la composition chimique est modifiée en présence de gaz oxydants ou réducteurs [8]. Les oxydes métalliques constituent la majorité des matériaux appliqués dans ces capteurs. Ces oxydes peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie se traduisant par des lacunes ou des excès en ions métalliques ou en oxygène ( $O^{2-}$ ). L'un des plus utilisés, le dioxyde d'étain, a tendance à être sous-stœchiométrique en oxygène, ce qui conduit à l'écriture  $SnO_{2-x}$ . L'écart à la stœchiométrie est à l'origine de son comportement semi-conducteur de type n. Le dioxyde d'étain est sensible à la présence de gaz, car ceux-ci, en s'adsorbant à sa surface, viennent y modifier la concentration d'électrons. Par exemple, lorsque la température est assez élevée ( $> 150\text{ }^\circ\text{C}$ ), l'oxygène moléculaire physisorbé se chimisorbe sous forme  $O_2^-$  et peut se dissocier ensuite en espèce  $O^-$ . À encore plus haute température, on trouve les espèces  $O^{2-}$  qui peuvent intégrer le réseau.

En présence de dioxygène (gaz oxydant) :



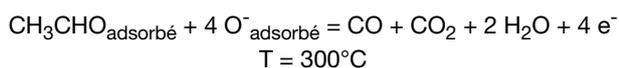
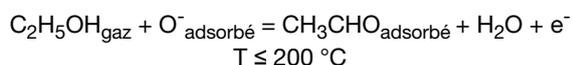
En présence de dioxyde d'azote (gaz oxydant) :



En présence de monoxyde de carbone (gaz réducteur) :



Ainsi, en présence d'un gaz oxydant ou d'un gaz réducteur, la modification de la proportion d'espèces  $O^-_{\text{adsorbé}}$  en surface entraîne une variation des propriétés électriques du matériau qui est mise à profit pour la détection de gaz. L'éthanol étant réducteur, sa présence dans l'air expiré va produire une augmentation de la concentration d'électrons dans le dioxyde d'étain, donc une augmentation de la conductivité du matériau. En présence de vapeurs d'éthanol (gaz réducteur), de nombreuses voies réactionnelles en surface de la couche sensible sont possibles, notamment en fonction de la température. Les réactions suivantes ont par exemple été identifiées [11] :



L'acétaldéhyde  $CH_3CHO_{\text{adsorbé}}$  résultant de la déshydrogénation de l'éthanol est identifié à  $T \leq 200\text{ }^\circ\text{C}$ . À  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , il se décompose en  $CO$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ . En fonctionnement, les capteurs doivent donc être chauffés à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, la surface spécifique du matériau étant d'autant plus grande que celui-ci est finement divisé, les capteurs de gaz à semi-conducteurs nanoparticulaires sont parmi les plus sensibles [12-14] (voir encadré 2).

L'incorporation de nanomatériaux dans des capteurs électrochimiques et des biocapteurs a été étudiée [15]. Des

résultats récents rapportent des capteurs d'éthanol comprenant des électrodes de platine modifiées par des nanotubes de carbone chargés en nanoparticules d'oxyde de nickel et offrant de bonnes limites de détection [16].

### Capteurs à détection par infrarouge

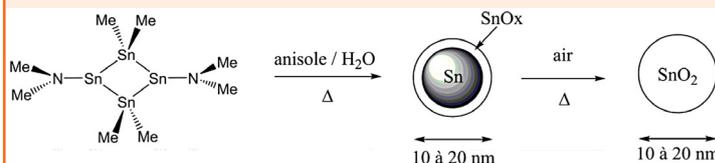
Les éthylomètres à détection par infrarouge sont reconnus comme étant les plus fiables et ceux donnant les mesures les plus exactes. Comme les précédents, ils mesurent la concentration d'éthanol par analyse de l'air expiré. Leur fonctionnement repose sur l'absorption d'un faisceau de radiation infrarouge monochromatique de longueur d'onde  $9,4\text{ }\mu\text{m}$  ( $1063\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-O de la molécule d'éthanol [17]. L'absorption suit la loi de Beer-Lambert qui établit que l'absorption d'un faisceau de lumière monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et à la concentration (en solution) ou la pression partielle (en phase gazeuse) des espèces absorbantes (voir encadré 3). Pour effectuer la mesure, un échantillon d'air expiré est prélevé et envoyé dans la cuve d'analyse qui est traversée par le faisceau infrarouge. L'intensité  $I_0$  du faisceau en l'absence d'air expiré et l'intensité  $I$  du faisceau en présence d'air expiré sont reçues par un détecteur pyroélectrique. Les signaux du détecteur sont traduits en tensions qui sont directement proportionnelles à l'intensité du rayonnement reçu. La tension de sortie, également proportionnelle à la différence  $I - I_0$ , permet de calculer la concentration d'éthanol dans le gaz.

#### Encadré 2

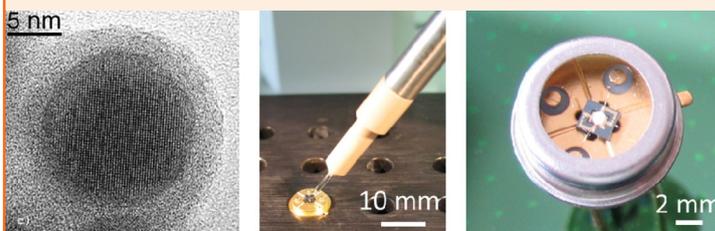
##### Capteur de gaz à nanoparticules de dioxyde d'étain [13]

La synthèse des nanoparticules de dioxyde d'étain de taille contrôlée suit plusieurs étapes :

- thermolyse de la molécule précurseur en atomes d'étain dans un solvant ;
- agrégation des atomes formés en nanoparticules d'étain/ $SnO_x$  ;
- contrôle de la taille des nanoparticules en présence d'un stabilisant limiteur de croissance, dans le cas présent par le contrôle de la teneur en eau dans le milieu réactionnel ;
- oxydation sur la puce des nanoparticules d'étain/ $SnO_x$  en nanoparticules de dioxyde d'étain.



Synthèse des nanoparticules de dioxyde d'étain.



De gauche à droite : image par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRMET) d'une nanoparticule de  $Sn/SnO_x$ , intégration des nanoparticules sur une plate-forme de silicium et capteur prêt à fonctionner (puce Microchemical Systems MiCS).

## Encadré 3

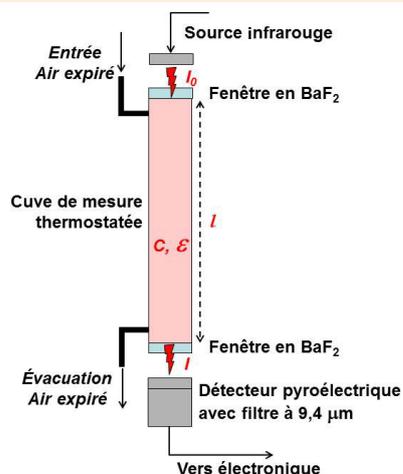
Loi de Beer-Lambert :  
application à l'éthylomètre

La loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$I = I_0 \times e^{-\varepsilon \cdot l \cdot C}$$

$$\text{ou } A_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

avec  $A$  = absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (9,4  $\mu\text{m}$  pour l'éthylomètre) ;  $I_0$  = intensité du faisceau infrarouge incident, en l'absence d'éthanol sur le trajet optique ;  $I$  = intensité du faisceau en présence du gaz analysé ;  $\varepsilon$  = coefficient d'extinction molaire de l'éthanol (il dépend de la longueur d'onde et de la température) ;  $l$  = longueur du trajet optique dans le gaz traversé (elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée) ;  $C$  = concentration molaire en éthanol du gaz analysé.



Les détecteurs d'éthanol que nous avons décrits sont installés sur les équipements commercialisés en France qui diffèrent toutefois significativement les uns des autres par leur coût : de l'ordre de l'euro pour l'éthylomètre jetable, à quelques centaines d'euros pour les modèles électroniques grand public et à quelques dizaines de milliers d'euros pour les modèles professionnels fixes équipant gendarmeries et postes de police.

Nous encourageons la mise en place d'un recyclage organisé des modèles jetables, que ce soit après leur utilisation ou au-delà de leur date de péremption (voir encadré 4), à l'instar de celui des piles et ampoules basse consommation. Les modèles électroniques contiennent des capteurs dont la durée de vie est d'une dizaine d'années, mais qui doivent aussi être éliminés via la filière des matériels électroniques à l'occasion de leur remplacement.

Dans tous les cas, n'oubliez pas : boire ou conduire, il faut choisir !

Les auteurs remercient Maurice Comtat et Gérard Férey pour leurs conseils.

## Références

- [1] [www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000025417826&](http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000025417826&)
- [2] <http://faiteslafete.univ-lorraine.fr/index.php?id=176>
- [3] Pavlic M., Grubwieser P., Libiseller K., Rabl W., Elimination rates of breath alcohol, *Forensic Sci. Intern.*, **2007**, *171*, p. 16.
- [4] Gessei T., Sato H., Kazawa E., Kudo H., Saito H., Mitsubayashi K., Biosniffers for ethanol and acetaldehyde using carbon and Ag/AgCl coated electrodes, *Microchim. Acta*, **2009**, *165*, p. 179.
- [5] Harger R.N., Lamb E.B., Hulpieu R.R., A rapid chemical test for intoxication employing breath, *J. Amer. Med. Assoc.*, **1938**, *110(11)*, p. 779.

## Encadré 4

## Toxicité et recyclage

Il faut 1,06 mg de dichromate de potassium pour oxyder 0,25 mg d'éthanol. Chaque éthylomètre jetable contient donc environ 3 à 4 mg de dichromate de potassium. Ce composé du chrome(VI) est classé cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) par de nombreux organismes, à commencer par l'European Chemicals Agency (ECHA) en charge de REACH (EC number : 231-906-6). Suite à la nouvelle réglementation routière, on peut estimer le nombre d'éthylomètres en circulation en France à 80 millions par an (la date de validité étant d'une année), soit 300 kg de dichromate de potassium... qui certes seraient disséminés sur tout le territoire national, mais rejoindraient donc poubelles puis usines d'incinération. En date du 16 juillet 2012, l'ONG Robin des Bois a appelé les Ministères de l'Écologie et des Transports à mettre en place une filière de récupération des éthylomètres usagés et périmés [18].

- [6] Borkenstein R.F., Smith H.W., The Breathalyzer and its application, *Medicine, Science and the Law*, **1961**, *2(1)*, p. 13 ; <http://breathalyzer.org/history.html>.
- [7] Mason M.F., Dubowski K.M., Breath-alcohol analysis: uses, methods, and some forensic problems - Review and opinion, *J. Forensic Sci.*, **1976**, *21(1)*, p. 9.
- [8] Jaffrezic-Renault N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P., Les matériaux pour les capteurs chimiques, *L'Act. Chim.*, **2002**, *251*, p. 157.
- [9] Pratzler S., Knopf D., Ulbig P., Scholl S., Preparation of calibration gas mixtures for the measurement of breath alcohol concentration, *J. Breath Res.*, **2010**, *4*, p. 036004.
- [10] Alferor V.A., Zaitsev M.G., Ponomarev O.N., Kuznetsova T.A., Rogova T.V., Reshetilov A.N., An alcohol oxidase-based electrochemical sensor for the rapid determination of lower alcohol, *J. Anal. Chem.*, **2011**, *66(12)*, p. 1205.
- [11] Cheong H.W., Lee M.J., Sensing characteristics and surface reaction mechanism of alcohol sensors based on doped  $\text{SnO}_2$ , *Journal of Ceramic Processing Research*, **2006**, *7*, p. 183.
- [12] Chaudret B., Chimie organométallique et nanoparticules, *L'Act. Chim.*, **2005**, *290-291*, p. 33.
- [13] Nayral C., Viala E., Fau P., Senocq F., Jumas J.C., Maisonnat A., Chaudret B., Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing, *Chemistry-a European Journal*, **2000**, *6*, p. 4082.
- [14] Nayral C., Maisonnat A., Chaudret B., Fau P., Method of forming metal colloids, metal colloids and method of forming a metal oxide sensitive layer for a chemical sensor device, European patent EP 0947245 (05/02/1998) ; US patent 6395053 (28/05/2002).
- [15] Yogeswaran U., Chen S.-M., A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing materials, *Sensors*, **2008**, *8*, p. 290.
- [16] Adekunle A.S., Oluwafemi O.S., Ncapayi V., Sadiku R.E., Agee J.T., Ojo S.O., Songca S.P., Ethanol sensor based on platinum-MWCNT-NiO nanoparticles platform electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, p. 2695.
- [17] Laboratoire national de métrologie et d'essais, Certificats d'examen d'instruments destinés à mesurer la concentration d'alcool dans l'air expiré.
- [18] [www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/2012\\_n\\_14.pdf](http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/2012_n_14.pdf) ; [www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete](http://www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete) ; [www.robindesbois.org/communiqués/dechet/recyclage/2012/REP-ethylomètres.html](http://www.robindesbois.org/communiqués/dechet/recyclage/2012/REP-ethylomètres.html)



L. Valade



J.-L. Pellegatta



P. Fau

## Lydie Valade

est directrice de recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse\*, et présidente de la Commission Chimie et Société\*\*.

## Jean-Louis Pellegatta

est maître de conférences à l'Université Toulouse 3-Paul Sabatier (LCC)\* et anime Chimie et Société Midi-Pyrénées.

## Pierre Fau

est ingénieur de recherche de l'Université Toulouse 3-Paul Sabatier (LCC)\*.

\* Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, BP 44099, 205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 4.  
Courriels : [lydie.valade@lcc-toulouse.fr](mailto:lydie.valade@lcc-toulouse.fr)  
[jean-louis.pellegatta@lcc-toulouse.fr](mailto:jean-louis.pellegatta@lcc-toulouse.fr)  
[pierre.fau@lcc-toulouse.fr](mailto:pierre.fau@lcc-toulouse.fr)

\*\* [www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete](http://www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete)