Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 70 (1979)

Heft: 3

Artikel: Dosage de traces de mercure dans les denrées alimentaires

Autor: Aubort, J.-D. / Etournaud, A. / Jedrzejewska, Y.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983727

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: 15.07.2025

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

Trav. chim. aliment. hyg. **70**, 416—425 (1979)
Présenté le 30 mars 1979. Accepté le 4 mai 1979

Dosage de traces de mercure dans les denrées alimentaires

J.-D. Aubort, A. Etournaud, Y. Jedrzejewska et *A. Ramuz*
Laboratoire cantonal, Epalinges-Lausanne

Introduction

L'absorption atomique sans flamme est sans doute la méthode la plus satisfaisante pour le dosage des traces de mercure. L'analyse des échantillons solides ou liquides se déroule généralement en trois étapes:

a) Minéralisation: des réactifs acides et oxydants convertissent le mercure présent dans l'échantillon sous diverses formes (Hg°, Hg_2^{++}, Hg^{++}, R-Hg-X ou R_2Hg avec R = radical organique et X = halogène) en cation Hg^{++}.
b) Réduction: le cation Sn^{++} réduit Hg^{++} en mercure élémentaire (Hg°) qui est aisément volatilisé dans un courant gazeux à température ordinaire.
c) Dosage: le mercure ainsi vaporisé est conduit dans la cellule de mesure d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à 253,7 nm.

La technique proposée par *Hatch* et *Ott* (1) consiste à connecter, en système fermé, un barboteur dans lequel la réduction est effectuée, la cellule d'absorption atomique et une pompe qui assure la circulation de l'air. La lecture photométrique est faite lorsque l'équilibre est atteint. Bien que relativement peu sensible, cette technique est encore fréquemment utilisée (2).

En travaillant en circuit ouvert avec un gaz vecteur à débit constant qui entraîne à travers la cellule d'absorption atomique l'ensemble du mercure libéré par la réduction, la sensibilité est fortement accrue. Cependant, pour que les signaux d'absorption ainsi enregistrés soient significatifs et reproductibles, il est indispensable de maintenir constant un grand nombre de paramètres opératoires (3). La réduction de Hg^{++} en Hg° est pratiquement instantanée, mais le coefficient de partage du mercure entre la phase liquide et la phase gazeuse n'est pas particulièrement favorable (4) et son entraînement est progressif. Une manière élégante de remédier à cet inconvénient consiste à absorber transitoirement le mercure libéré par la réduction sur un support duquel il peut être désorbé rapidement et de façon aisément contrôlable. Divers dispositifs, plus ou moins complexes, ont été décrits (2, 7, 8).

Le présent travail propose l'emploi à cet effet d'un dispositif aisé à mettre en oeuvre, peu coûteux, utilisant comme support l'amiante dorée (5) et qui a été appliqué avec succès au dosage du mercure dans l'air (6).

Le procédé de minéralisation adopté pour les échantillons de denrées alimentaires solides (poissons, conserves de poissons et autres) utilise l'acide nitrique 65% seul (9) dont l'efficacité a déjà été démontrée (10); la réaction est favorisée par l'adjonction de quantités catalytiques de pentoxyde de vanadium (11).

Partie expérimentale

Principe

Le dosage du mercure total dans les denrées alimentaires se déroule en trois temps:

— minéralisation avec HNO_3 65% en présence de V_2O_5,
— réduction de Hg^{++} par $SnCl_2$, entraînement de la vapeur de Hg° dans un courant d'air et amalgamation sur amiante dorée,
— désorption thermique de Hg° et mesure par absorption atomique sans flamme.

Réactifs

— Acide nitrique 65%, p. a. (Merck no 454)
— Pentoxyde de vanadium «reinst» (Merck no 824)
— Réactif de réduction: dissoudre 10,0 g de $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ p. a. (Merck no 7814) dans environ 20 ml d'eau distillée et 2 ml d'acide sulfurique conc. p. a. (Merck no 731), compléter à 50 ml avec de l'eau distillée.
Ce réactif est efficace et peu contaminé ($<$ 0,1 ng Hg/ml), mais il ne se conserve pas plus de deux jours.
— Standard Hg^{++} 1 mg/litre: diluer 1 : 1000 le standard 1 g/litre (Merck no 9916) avec HNO_3 0,5%. Renouveler chaque jour.

Equipement

Le montage illustré à la figure 1 comporte les éléments suivants:

— Barboteur A: ballon forme «cœur» de 50 ml, RN 14,5/23 avec tête de barbotage rodée. Le tube d'admission d'air (diamètre intérieur 2 mm) plonge jusqu' au fond du ballon.
— Tube de protection B: tube de verre de diamètre intérieur 4 mm et de longueur 60 mm, effilé à une extrémité et rempli de coton hydrophile que l'on renouvelle périodiquement. Il retient les gouttelettes de solution aqueuse entraînées par le courant gazeux.
— Tube d'absorption C: tube de verre Pyrex dans lequel est placé l'amiante dorée et le dispositif de chauffage, comme décrits précédemment (6).
Une minuterie électronique a été réalisée pour contrôler l'opération de désorption. La phase de chauffage (durée optimale de 75 s) est suivie d'une phase de refroidissement (120 s); la fin du cycle est indiquée par l'extinction d'un voyant lumineux*.

* Le schéma de ce dispositif peut être obtenu auprès des auteurs.

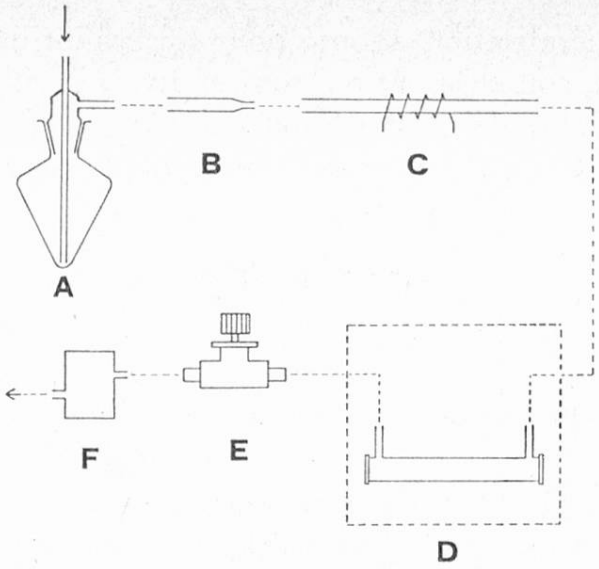

Fig. 1. Dispositif de dosage du mercure
A = barboteur, B = tube de protection, C = tube d'absorption avec dispositif de chauffage, D = spectrophotomètre d'absorption atomique avec cellule de passage, E = vanne à pointeau, F = pompe à membrane

— Spectrophotomètre d'absorption atomique D: MAS-50 (Coleman, Perkin-Elmer) modifié (12), relié à un enregistreur potentiométrique Metrohm E 478. La cellule de passage est la même que celle décrite auparavant (6). Tout spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'une lampe à cathode creuse Hg et d'une cellule de passage analogue peut être utilisé.
Les mesures sont effectuées en absorbance, avec une sensibilité de 0,1 à 1 absorbance pleine échelle.
— Vanne à pointeau E: modèle courant, par exemple Nupro type B-2M. Elle permet d'ajuster le débit d'air qui représente le meilleur compromis entre la durée d'aération, le temps de libération et la hauteur du pic d'absorption (6, 13). Il est de l'ordre de 200 à 500 ml/min.
— Pompe à membrane F: modèle F. A. S., *Schaan* (Liechtenstein).
L'aspiration de l'air à travers le système a été préférée à l'introduction à débit constant utilisée pour l'analyse de l'air. L'influence des défauts d'étanchéité est ainsi minimisée et la manipulation est particulièrement simple (absence de vannes de commutation).
— Les liaisons entre A, B, C, D, E et F sont réalisées au moyen de tuyau silicone de diamètre approprié.
— Pipettes automatiques à volume réglable, par exemple Pipetman (Gilson) P 20 (0—20 µl), P 200 (0—200 µl) et P 1000 (0—1 ml).

Mode opératoire

Minéralisation (poissons, conserves de poissons, produits carnés, végétaux divers et toutes autres denrées solides)

Une prise de 2,0 g d'échantillon homogénéisé est placée dans un erlenmeyer de 50 ml avec 10 à 20 ml de HNO_3 65% et une petite pointe de spatule de V_2O_5. Après repos de quelques heures à température ordinaire, la réaction est complétée par chauffage progressif du mélange réactionnel jusqu'à obtention d'une solution limpide faiblement colorée. Le volume du liquide est généralement réduit d'un tiers à la moitié au terme de l'opération.

Après refroidissement, la solution est transférée dans un ballon jaugé de 50 ml. On rince et complète avec de l'eau distillée. Il est possible de diluer la solution de minéralisation à des volumes plus faibles (par ex. 10 ml) en vue du dosage d'autres éléments (Pb, Cd, etc.) par absorption atomique.

Il est évident que tout autre procédé de minéralisation peut être utilisé avec le dispositif décrit ici.

Les échantillons d'eau (effluents industriels, eaux naturelles), dans lesquels seul le mercure ionique a été dosé, ne subissent pas de traitement préliminaire. Ils sont acidifiés, au moment du prélèvement, au moyen de 1 ml HNO_3 65%/litre.

Dosage du mercure total dans les échantillons solides

Pipetter 5 ml de réactif réducteur dans le barboteur A, mettre la pompe en marche et opérer un cycle de mesure.

Cycle de mesure:

— mettre la tête de barbotage en place et aérer pendant 180 s,
— sortir la tête de barbotage du ballon et attendre 30 s,
— enclencher le chauffage du tube d'absorption pendant 75 s,
— laisser refroidir pendant 120 s.

Ce premier cycle permet d'éliminer toute trace de mercure pouvant contaminer le réactif de réduction, ou absorbée précédemment sur l'amiante dorée.

Etalonnage: Pipetter dans le barboteur 10 µl de solution standard contenant 1 mg Hg^{++}/litre (= 10 ng Hg^{++}) et répéter le cycle de mesure comme indiqué ci-dessus. Répéter l'étalonnage avec 20 µl de standard (= 20 ng Hg^{++}).

Afin d'éviter toute contamination du standard par la solution réductrice, le cône de prélèvement est jeté après chaque usage.

Mesure: Pipetter, selon la teneur en mercure total présumée, 0,1 à 1 ml (= 4 à 40 mg d'échantillon) de chaque solution de minéralisation et répéter le cycle. Mesurer en double tous les échantillons.

Terminer avec un cycle de 10 et de 20 µl de standard chacun.

Remarques: La capacité de réduction du réactif et le volume du barboteur sont tels que 10 prises d'échantillon au moins peuvent être traitées avant qu'il soit nécessaire de renouveler la solution réductrice. Les durées de chaque phase du cycle doivent être contrôlées au moyen d'un chronomètre. L'enregistrement des pics d'absorption atomique est effectué en continu durant l'ensemble de toutes les opérations.

La figure 2 illustre un déroulement type pour l'analyse de 4 échantillons.

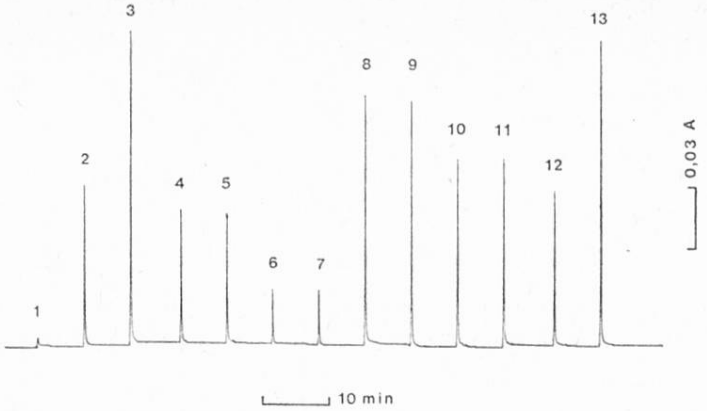

Fig. 2. Enregistrement des signaux d'absorption atomique lors de la mesure de 4 échantillons

1: aération du réactif de réduction (1er cycle)
2 et 12 : 10 µl de standard Hg^{++} 1 mg/litre
3 et 13 : 20 µl de standard Hg^{++} 1 mg/litre
4 et 5: 1er échantillon
6 et 7: 2ème échantillon
8 et 9: 3ème échantillon
10 et 11: 4ème échantillon

Dosage du mercure ionique dans les eaux

Pipetter 1 ml de réactif réducteur dans le barboteur A et opérer un cycle de mesure comme précédemment.

Pipetter 10 ou 20 ml d'échantillon et répéter le cycle avec un temps d'aération de 6 minutes.

Ajouter encore 10 puis 20 µl de standard Hg^{++} (1 mg/litre) et répéter le cycle avec le même temps d'aération (6 minutes).

Vider le barboteur.

L'ensemble de ces opérations doit être exécuté pour chaque échantillon.

Remarque: Il est également possible d'étalonner au moyen d'air saturé de vapeur de mercure métallique avec le dispositif décrit précédemment (6). Dans ce cas, des volumes de 0,5 ou 1 ml sont injectés au moyen de la seringue «gas — tight» à travers le tuyau silicone, en tête du tube d'absorption C.

Calculs

Calculer les moyennes des hauteurs des pics d'absorption pour les standards 10 et 20 µl ainsi que pour les échantillons.

Soit: a_{10} = hauteur moyenne des pics de 10 µl de standard (en mm)
a_{20} = hauteur moyenne des pics de 20 µl de standard (en mm)
b = hauteur moyenne des pics de l'échantillon (en mm)
c = volume de solution de minéralisation pipetté dans le barboteur (en ml) pour les échantillons solides.

$$\text{Teneur en mercure de l'échantillon solide (en mg/kg)} = \frac{\frac{10 \cdot b}{a_{10}} + \frac{20 \cdot b}{a_{20}}}{80 \cdot c}$$

d = volume d'eau analysée (en ml) pipetté dans le barboteur

$$\text{Teneur en mercure de l'échantillon d'eau (en } \mu\text{g/litre)} = \frac{\frac{10 \cdot b}{a_{10}} + \frac{20 \cdot b}{a_{20}}}{2 \cdot d}$$

Discussion

Les avantages de la technique proposée par rapport à la mesure par réduction — aération et entraînement direct de la vapeur de Hg à travers la cellule du spectrophotomètre en circuit ouvert ou en circuit fermé sont de deux ordres:

— Pour une quantité donnée de mercure, la réponse (hauteur du pic) est amplifiée très significativement (figure 3).

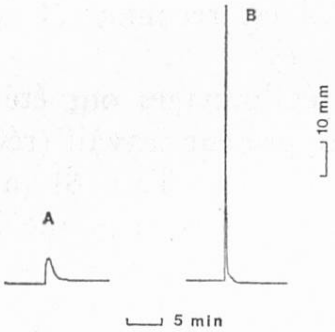

Fig. 3. Comparaison entre les signaux d'absorption atomique obtenus pour 20 ng de mercure par la méthode de réduction — aération et entraînement direct (*A*) et par la méthode avec piège à amiante dorée (*B*)

La limite de détection, déjà évaluée précédemment (6), est de l'ordre de 0,1 ng de mercure fixé sur l'amiante dorée, soit par conséquent, 0,1 ng Hg^{++} dans l'aliquote de solution de minéralisation qui est réduite. La concentration minimale décelable dans l'échantillon est donc de 2,5 µg/kg pour les échantillons solides et 5 ng/litre pour les eaux. Cette limite pourrait être encore abaissée, pour les échantillons solides, en utilisant une prise de solution minéralisée supérieure à 1 ml.

En pratique, il est possible de mesurer efficacement des concentrations dix fois plus grandes, valeurs qui sont très largement inférieures aux tolérances en vigueur pour les denrées alimentaires et les eaux de boisson. Il n'est donc pas nécessaire de mettre en oeuvre des dispositifs de préconcentration, tel celui décrit par *G. Topping* et *J. M. Pirie* (14) pour l'eau de mer.

— Le nombre de paramètres instrumentaux qui déterminent la réponse est diminué de façon intéressante par rapport à la technique de réduction-aération en

circuit ouvert (3). Le temps minimal d'aération étant fixé — et les conditions de désorption ne variant pas — seul le débit d'air influence la réponse. Il en résulte une reproductibilité que l'on peut qualifier d'excellente (tableau 1). Enfin, la vitesse de libération du mercure élémentaire après réduction, qui peut varier de façon importante selon la nature des échantillons, n'influence pas la réponse.

Tableau 1. Reproductibilité des mesures

Quantité de mercure dosée (ng)	Hauteur moyenne des pics mesurés (10 mesures, hauteur en mm)	Déviation standard (en mm)	Déviation standard relative (%)
2	38,6	1,7	4,4
20	101,7	2,5	2,5

Quant à la linéarité de la réponse, il a déja été démontré qu'elle est très satisfaisante jusqu'à des quantités de mercure mesurées de l'ordre de 50 ng (6, 12). Lorsque cette limite est dépassée, il est recommandé de réduire la prise de solution de minéralisation.

A titre expérimental, des étalonnages ont été réalisés en utilisant parallèlement le principe décrit dans le présent travail (réduction de Hg^{++}) et celui élaboré pour le dosage du mercure dans l'air (6) (air saturé de vapeur Hg^{o}). Les courbes obtenues, qui présentent une très bonne linéarité, sont reproduites à la figure 4.

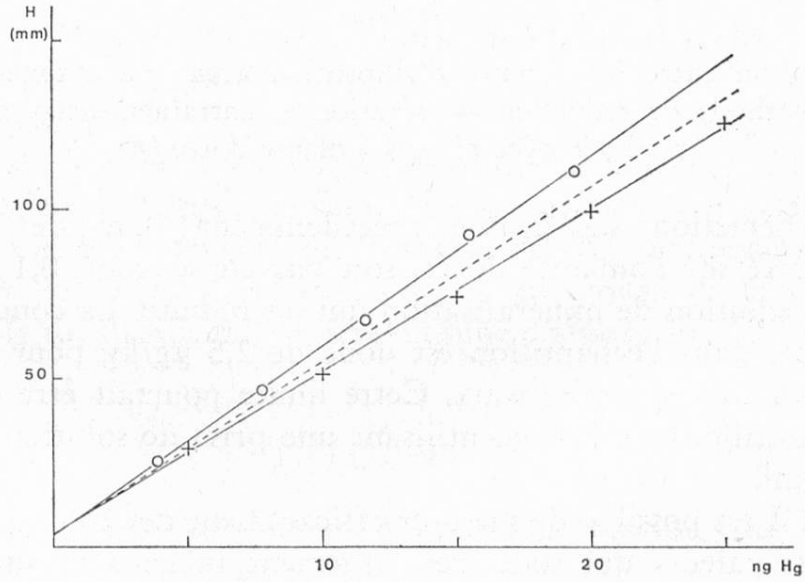

Fig. 4. Etalonnage par réduction de Hg^{++} (+) et par injection d'air saturé de vapeur de Hg^{o} (o) (1 ml d'air saturé à 25,0 °C et 760 Torr contient 19,38 ng Hg (15)). H est la hauteur des pics d'absorption en mm. Les droites de régression correspondantes sont représentées en trait continu et la relation corrigée pour la pression atmosphérique en trait discontinu

La différence de pente entre les deux droites peut être ramenée à une valeur acceptable (droite en trait discontinu de la figure 4), en opérant une correction élémentaire pour la pression atmosphérique, soit:

1 ml d'air saturé de vapeur de mercure à 25,0 °C et à la pression p (Torr) contient: $19{,}38 \cdot \frac{760}{p}$ ng Hg°.

Les deux modes d'étalonnage sont donc pratiquement équivalents. Si l'installation est utilisée aussi bien pour le dosage du mercure dans l'air que dans les échantillons solides et liquides, les calibrations peuvent être systématiquement opérées avec de l'air saturé de vapeur de Hg°.

Le temps d'aération nécessaire au déplacement quantitatif de Hg° du milieu liquide sur l'amiante dorée a été déterminé expérimentalement dans des conditions extrêmes (figure 5).

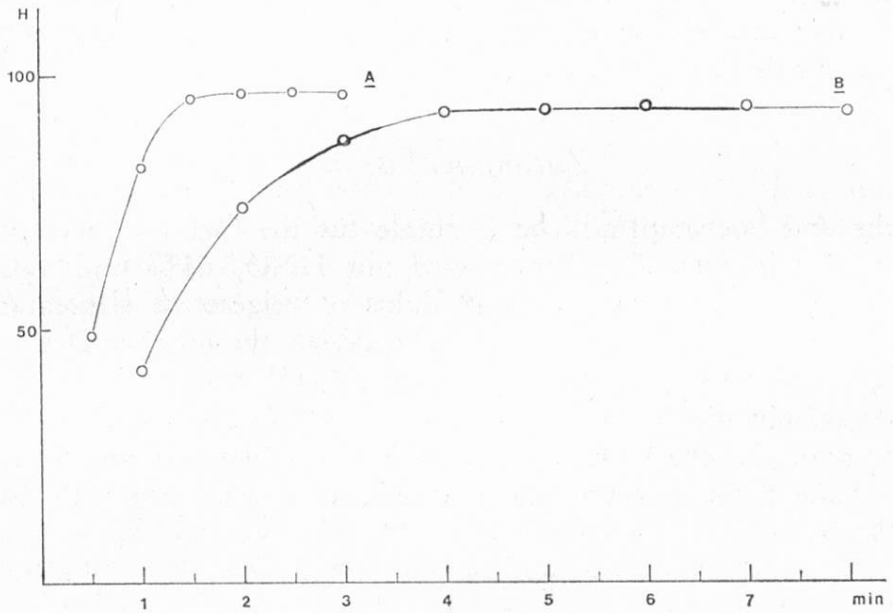

Fig. 5. Hauteurs des pics d'absorption atomique (H) pour 20 ng Hg en fonction du temps d'aération lorsque le barboteur contient 1 ml de réactif réducteur (courbe *A*) et après adjonction de 20 ml d'eau (courbe *B*)

Lorsque le barboteur ne contient que 1 ml de réactif réducteur, la valeur optimale de la réponse pour 20 ng Hg est atteinte après un temps d'aération de 90 s déjà (courbe A). A l'opposé, en présence de 20 ml d'eau, le temps minimum est de l'ordre de 300 s (courbe B).

Sur la base de ces observations, les temps d'aération qui ont été adoptés sont de 180 s dans le cas des échantillons solides et de 360 s dans le cas des échantillons d'eau. Il est évident qu'une aération insuffisante provoquerait l'accumulation de Hg° dans la solution réductrice, qui se manifesterait par des réponses aberrantes.

En combinant le principe de la réduction — aération et la fixation intermédiaire sur amiante dorée, on aboutit à une technique qui, tout en restant relative-

ment simple à mettre en œuvre, offre de grands avantages de sensibilité et de reproductibilité.

Exploitée depuis trois ans dans nos laboratoires à l'examen d'échantillons forts divers (poissons, conserves de poissons, champignons et autres végétaux, échantillons de l'environnement, eaux naturelles, etc.), elle a prouvé son efficacité.

Résumé

Une méthode simple et très sensible pour le dosage de traces de mercure dans les denrées alimentaires est décrite. L'échantillon est minéralisé avec HNO_3 65% en présence de V_2O_5. Le mercure élémentaire libéré par réduction avec $SnCl_2$ est transféré sur amiante dorée où il est fixé. Après désorption thermique, la mesure est effectuée par absorption atomique sans flamme.

Il est possible de doser par cette méthode 25 µg/kg de mercure total dans les échantillons solides et 50 ng/l de mercure ionique dans les eaux; des teneurs dix fois plus faibles sont détectables.

L'étalonnage peut être réalisé soit avec une solution standard de Hg^{++} soit avec de l'air saturé de vapeur de Hg°.

Zusammenfassung

Eine einfache und hochempfindliche Methode für die Quecksilberbestimmung in Lebensmitteln wird beschrieben. Die Probe wird mit HNO_3 65% und V_2O_5 als Katalysator mineralisiert. Das durch mit $SnCl_2$-Reduktion freigesetzte elementare Quecksilber wird auf vergoldetem Asbest amalgamiert. Nach dessen thermischer Desorption wird die Messung mittels flammenloser Atomabsorption durchgeführt.

Die Methode erlaubt die Bestimmung von 25 µg/kg Gesamtquecksilber in festen Proben und 50 ng/l anorganischem Quecksilber in Wasser. Zehnfach niedrigere Mengen sind nachweisbar. Für die Eichung verwendet man entweder wässerige Hg^{++}-Lösungen oder Hg°-gesättigte Luft.

Summary

A simple and very sensitive method for the determination of traces of mercury in foods is described. The sample is mineralized using HNO_3 65% and V_2O_5 as catalyst. The elemental mercury liberated by reduction with $SnCl_2$ is trapped on gold-coated asbestos by amalgamation. After thermal desorption, the quantitation is made by flameless atomic absorption spectrophotometry.

With this method it is possible to measure 25 µg/kg total mercury in solid samples and 50 ng/l inorganic mercury in waters. Ten times lower concentrations are detectable. Calibration can be made either using standard solutions of Hg^{++} or Hg°-saturated air.

Bibliographie

1. *Hatch, W. R.* and *Ott, W. L.:* Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chem. **40**, 2085—2087 (1968).
2. *Crosby, N. T.:* Determination of metals in foods. Analyst **102**, 225—268 (1977).

Uthe, J. F. and *Armstrong, F. A. J.:* The microdetermination of mercury and organomercury compounds in environmental materials. Toxic. Environ. Chem. Rev. **2**, 45—77 (1974).
3. *Hoggins, F. E.* and *Brooks, R. R.:* Instrumental parameters for determination of mercury by flameless atomic absorption spectrophotometry. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **56**, 1306—1312 (1973).
4. *Koirtyohann, S. R.* and *Khalil, M.:* Variables in the determination of mercury by cold vapor atomic absorption. Anal. Chem. **48**, 136—139 (1976).
5. *Anderson, D. H., Evans, J. H., Murphy, J. J.* and *White, W. W.:* Determination of mercury by a combustion technique using gold as a collector. Anal. Chem. **43**, 1511—1512 (1971).
6. *Aubort, J. D., Rollier, H.* et *Ramuz, A.:* Dosage de traces de mercure dans l'atmosphère. Trav. chim. aliment. hyg. **68**, 155—161 (1977).
7. *Willford, W. A., Hesselberg, R. J.* and *Bergman, H. L.:* Versatile combustion-amalgamation technique for the photometric determination of mercury in fish and environmental samples. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **56**, 1008—1014 (1973).
8. *Vondenhof, T.* und *Beindorf, H.:* Beschreibung eines Infrarotstrahlers aus Quarzglas zur Bestimmung von Quecksilber in Wasser und Lebensmitteln. Deut. Lebensm. Rundschau **72**, 158—159 (1976).
9. *Hoover, W. L., Melton, J. R.* and *Howard, P. A.:* Determination of trace amounts of mercury in foods by flameless atomic absorption. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **54**, 860—865 (1971).
10. *Pearce, I. D., Brooks, R. R.* and *Reeves, R. D.:* Digestion of fish samples for mercury determination by flameless atomic absorption spectrophotometry. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **59**, 655—657 (1976).
11. *Deitz, F. D., Sell, J. L.* and *Bristol, D.:* Rapid, sensitive method for determination of mercury in a variety of biological samples. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **56**, 378—382 (1973).
12. *Aubort, J. D.* et *Ramuz, A.:* Amplificateur de courant photoélectrique à réponse logarithmique pour l'analyseur de mercure «MAS-50». Trav. chim. aliment. hyg. **68**, 151—154 (1977).
13. *Long, S. J., Scott, D. R.* and *Thompson, R. J.:* Atomic absorption determination of elemental mercury collected from ambient air on silver wool. Anal. Chem. **45**, 2227—2233 (1973).
14. *Topping, G.* and *Pirie, J. M.:* Determination of inorganic mercury in natural waters. Anal. Chim. Acta **62**, 200—203 (1972).
15. *Handbook of chemistry and physics.* Weast R. C., Ed., 53 ed., p. D 174. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1972—1973.

Dr J.-D. Aubort
Dr A. Etournaud
Y. Jedrzejewska
Dr A. Ramuz
Laboratoire cantonal
Les Croisettes
CH-1066 Epalinges