

Extraction des métaux lourds par l'acide nitrique (1:10)

Version 1.3 (2020)

Code	HNO3-Ex		Secteurs d'utilisation possibles
Secteur d'utilisation	Conseil de fumure	Grandes cultures et herbage	
		Légumes (en pleine terre et sous serre)	
		Viticulture, Arboriculture, Culture de baies, Plantes aromatiques et médicinales	
	Caractérisation du site		
	Appréciation des polluants		x
	Engrais de recyclage	Compost	
		Digestat solide	
		Digestat liquide	
		Boue d'épuration	
	Engrais de ferme	Fumier	
		Lisier	
	Engrais minéraux		
	Charbon végétal		
	Recherche		
Bases légales / Mise en application de prescriptions légales	Mesure de polluants dans des échantillons de sol selon Osol. Le contenu quasi-total et soluble (méthode NaNO3-Ex) étant connus, des déclarations sur le taux de contamination des sols avec des métaux lourds pourront être faites.		
Critères de reconnaissance pour les laboratoires	Les limites de l'essai interlaboratoire ISE (WEPAL) sont respectées. Une liste actuelle des laboratoires recommandés est publiée sur le site internet d'Agroscope.		
Méthodes correspondantes	Prélèvement de l'échantillon	SDAN-PN	
	Préparation de l'échantillon	SDAN-PA	
	extraction	HNO3-Ex	
	mesure	HNO3-Mes	

Domaine de concentration / de mesure	
Résultat	
Méthodes équivalentes	Méthode de convention
Sécurité / environnement	Danger de brûlures Production de gaz nitreux → travail obligatoire dans une chapelle



Extraction des métaux lourds par l'acide nitrique (1:10)

1. Principe

Les échantillons de sol sont extraits avec l'acide nitrique ($c=2$ mol/L) dans des fioles coniques couvertes posées dans l'eau bouillante du bain-marie pendant 2 heures avec le rapport de volume sol/acide de 1 :10. Après l'extraction, les solutions chaudes sont filtrées.

Cette méthode d'extraction est prescrite dans l'ordonnance sur les atteintes portées aux sols (OSol, 1998) pour la détermination de la teneur quasi-totale des métaux lourds.

2. Exécution

Appareils et ustensiles

- (A) Balance analytique (précision 0.01 g)
- (B) Fioles coniques (Erlenmeyer, 500 ml)
- (C) Verres de montre ($\varnothing$ 6 cm)
- (D) Anneaux en plomb recouverts de Téflon ($\varnothing$ 6.5 cm)
- (E) Cubes en plomb recouverts de Téflon (2.5x2.5x2 cm)
- (F) Bain-marie thermostatisé avec régulateur de niveau
- (G) Ballons jaugés de 1000 ml
- (H) Dispensers de 20 - 100 ml (parties en contact avec le liquide en matière inerte), précision relative: ± 0.5 %
- (I) Entonnoirs $\varnothing$ 8 cm
- (J) Filtres plissés équivalents aux anciens filtres de Schleicher & Schüll 602½ eh $\varnothing$ 18.5 cm, comme par exemple Sartorius 1291 ou Hahnemühle type 597
- (K) Flacons en plastique de 100 ml (LD-PE)
- (L) Agitateur qui assure le mélange de la terre fine dans les 3 dimensions

Réactifs

- (1) Eau déionisée (H_2O , conductibilité ≤ 55 nS/cm)
- (2) Acide nitrique p.a. ($w(HNO_3) = 65$ %, $M = 63.01$ g/mol)
- (3) Agent d'extraction ($c(HNO_3) = 2$ mol/L)
Ajouter 138.5 ml d'acide nitrique (2) à l'aide du dispenser (H) à environ 700 ml d'eau (1) dans un ballon jaugé de 1000 ml. Mélanger et amener à la marque avec de l'eau (1).

Mode opératoire

Mélanger les échantillons de terre fine pendant 10 min (L). Peser (10 ± 0.5) g de terre fine (voir méthode SDAN-PA) dans une fiole conique (B). Noter la pesée exacte.

Ajouter 100 mL de l'agent d'extraction (3) à l'aide d'un dispenser (H) et agiter la fiole afin de bien mouiller l'échantillon de terre fine. Glisser deux anneaux de plomb (D) sur le col de la fiole, couvrir avec un verre de montre (C) et alourdir avec un cube en plomb (E). Il faut toujours prêter attention à ce que la verrerie soit intacte.

Mettre les fioles dans l'eau en ébullition du bain-marie (F). Afin d'éviter de grandes variations de température pendant ce processus, il est conseillé de préchauffer le bain-marie pendant au moins 1 heure. Durant tout le temps d'extraction, il faut s'assurer que le niveau d'eau du bain-marie reste constamment 1 cm au-dessus de la solution dans la fiole. La perte par évaporation d'eau peut être fortement réduite en couvrant la surface du bain avec des sphères en plastique.

Après (120 + max. 15) minutes, les fioles sont sorties du bain-marie et la solution chaude est filtrée à travers des filtres plissés (I, J) dans des récipients en plastique (K). La durée de filtration est limitée à (20±5) minutes.

3. Remarques

- On inclura au moins un blanc (agent d'extraction) avec la série de sols à extraire pour mettre en évidence une contamination possible lors des manipulations. En pesant ces blancs, la justesse du dispenser pourra être contrôlée en même temps.
- Si le mercure doit être mesuré dans les extraits, il est conseillé d'utiliser un acide nitrique (2) avec une teneur en mercure en-dessous de 0.005 ppm.
- Les extraits peuvent être stockés à température ambiante pendant au moins 3 mois dans des récipients en plastique (K) fermés.

4. Explications de la méthode

- Après une durée d'extraction de 2 heures, la **condition d'équilibre** n'est pas encore atteinte. La cinétique chimique dépend de l'élément et de la nature des liaisons minéralogiques. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il est indispensable de respecter la durée d'extraction. Une prolongation de la durée d'extraction de 15 minutes a moins d'effets sur le résultat qu'une diminution.
- La **filtration** doit être finie après 20 minutes, afin de ne pas trop augmenter les erreurs dues à l'évaporation et une durée d'extraction prolongée.
- La dénomination "**Teneurs totales**" dans ce contexte n'est certes pas entièrement correcte, car cette extraction n'est pas complète pour les métaux lourds liés au sol (polluants de nature géogènes et anthropogènes). À cette fin une décomposition complète est indispensable. Comme les décompositions complètes habituellement utilisées (p.ex. HF, HClO₄) sont très pénibles, le traitement à l'acide nitrique, d'utilisation facile, a été préféré comme alternative (Andersson, 1975). Il est cependant admis que le traitement à l'acide nitrique extrait au moins les métaux lourds dus à une pollution anthropogène (adsorbés à la surface de la matrice du sol et pas encore incorporés dans le corps du sol). Pour éviter toute confusion avec une décomposition complète, le traitement à l'acide nitrique est quelquefois désigné comme "Teneur pseudo-totale". Il n'a pas un rapport entre les teneurs quantitatives obtenues par décomposition complète et extraction avec l'acide nitrique. Il dépend de l'élément et de la nature des liaisons minéralogiques. On a pu montrer qu'environ 70% de la teneur totale de Cu, Zn, Pb et Co sont extraits par cette méthode. Visiblement moins de ces métaux sont extraits dans des sols avec une teneur élevée en humus (des fois moins de 20%). En précipitant dans la solution, les substances humiques peuvent entraîner les métaux qui alors ne sont plus accessibles à la mesure. Environ 30%, respectivement 50% sont extraits pour Cr et Ni. Le taux d'extraction est de 90% pour Cd et Hg.
- Une perte de poids (>> 10g) a pu être constatée pour des sols avec des **teneurs élevées en humus** (teneur de Corg > 10%). La perte de poids est définie comme différence du poids brut de la fiole contenant le sol et l'acide avant et après l'extraction. Cette perte est surtout expliquée par le fait que l'acide nitrique oxyde les substances humiques ce qui donne des produits d'oxydation, tels que CO₂ et NO₂ qui dégazent de la solution en entraînant de la vapeur d'eau. Comme cette perte influence directement le calcul, il est indispensable d'analyser cette perte de masse pour des sols qui sont autour des valeurs indicatives, d'investigation ou d'assainissement. Si on calcule avec un volume déterminé de 100 mL, la teneur en métaux du sol est surestimée selon OSol.

5. Méthode alternative

Comme alternative au bain-marie, un bloc de digestion (plaque chauffante avec un support en graphite revêtu de PTFE) peut être utilisé. Des récipients de digestion cylindriques de 300 mL sont placés dans ce bloc. Pour simuler le reflux tel qu'il se produit dans l'Erlenmeyer, un couvercle spécial est utilisé (voir figure 1).

La température à régler dans le bloc est déterminée en mesurant la température dans les récipients de digestion en comparant les résultats des matériaux de référence et des échantillons de la série de l'essai interlaboratoire. Sinon, les mêmes conditions (temps d'extraction et spécifications de filtration) sont maintenues comme décrit ci-dessus.



Figure 1 : Exemple de couvercle pour un récipient de digestion

6. Bibliographie

Andersson A. (1975): Relative efficiency of nine different soil extractants, Swedish J. agric. Res. 5, 125-135.

OSol (1998): Ordonnance du 1er juillet 1998 sur les atteintes portées aux sols (RS 814.12).

7. Histoire

Version	Type du changement	nouveau	avant
Version 1 (1995)	établissement de la méthode		
Version 1.1 (1998)	Révision de la méthode		
Version 1.2 (2015)	Révision de la méthode	Ajout de la dernière remarque	
Version 1.3 (2020)	Introduction méthode alternative Nouveau chapitre éditorial	L'utilisation d'une plaque chauffante est décrite Chapitre « Explications de la méthode » séparé de « Remarques » Publication électronique avec nouveau layout	Seulement chapitre « Remarques »

Impressum

Éditeur	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich www.agroscope.ch/referenzmethoden
Renseignements	Diane Bürge
Copyright	© Agroscope 2020