

# Extraktion von Schwermetallen mit Salpetersäure (1:10)

Version 1.3 (2020)

Code der Referenzmethode	HNO <sub>3</sub> -Ex		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	
	Standortcharakterisierung		
	Schadstoffbeurteilung	x	
	Recyclingdünger	Kompost	
		Gärgut fest	
		Gärgut flüssig	
		Klärschlamm	
	Hofdünger	Mist	
Gülle			
Mineraldünger			
Pflanzkohle			
Forschungsmethoden			
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	Messen von Schadstoffen in Bodenproben laut VBBo. Wenn der quasi-totale und der lösliche (Methode NaNO <sub>3</sub> -Ex) Schwermetallanteil gemäss VBBo bekannt sind, können Aussagen über den Schwermetall-Belastungsgrad von Böden gemacht werden.		
Zulassungskriterien für Labors	Die Grenzen des Ringversuches ISE (WEPAL) werden eingehalten. Jährlich wird eine aktuelle Liste der empfohlenen Labors auf der Internetseite von Agroscope publiziert.		
Analysenprogramm	Probennahme	SDAN-PN	
	Probenaufbereitung	SDAN-PA	
	Aufschluss	HNO <sub>3</sub> -Ex	
	Messung	HNO <sub>3</sub> -Mes	

Konzentrations- / Messbereich	
Angabe der Ergebnisse	
Äquivalente Methoden	Konventionmethode
Sicherheit / Umwelt	Gefahr von Verbrennungen. Entstehung von nitrosen Gasen während der Extraktion → Arbeiten in Kapelle!



# Extraktion von Schwermetallen mit Salpetersäure (1:10)

## 1. Prinzip

In einem zugedeckten Erlenmeyerkolben werden die Bodenproben in einem siedenden Wasserbad während 2 Stunden mit Salpetersäure ( $c = 2 \text{ mol/L}$ ) im Verhältnis Einwaage Boden zu Volumen Säure 1:10 extrahiert und anschliessend heiss filtriert.

Diese Extraktionsmethode ist in der Verordnung über Schadstoffe im Boden (VBBö, 1998) für die Bestimmung der Quasi-Totalgehalte der Schwermetalle vorgeschrieben.

## 2. Durchführung

### Apparaturen und Geräte

- (A) Waage (0.01 g Teilung)
- (B) 500 ml Erlenmeyerkolben
- (C) Uhrgläser  $\varnothing$  6 cm
- (D) Teflon-beschichtete Bleiringe  $\varnothing$  6.5 cm
- (E) Teflon-beschichtete Bleiwürfel  $2.5 \times 2.5 \times 2 \text{ cm}$
- (F) Wasserbad mit Niveauregler
- (G) 1000 ml Messkolben
- (H) Säurefeste Dispenser mit einem Volumen von 20-100 mL (relative Genauigkeit:  $\pm 0.5 \%$ )
- (I) Trichter  $\varnothing$  8 cm
- (J) Faltenfilter äquivalent zu den ehemaligen Schleicher & Schüll 602½ eh  $\varnothing$  18.5 cm, beispielsweise Sartorius 1291 oder Hahnemühle Typ 597
- (K) 100 ml Plastikflaschen (LD-PE)
- (L) Mischmaschine zur Homogenisierung der Feinerdeproben

### Reagenzien

- (1) Deionisiertes Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ , Leitfähigkeit  $\leq 55 \text{ nS/cm}$ )
- (2) Salpetersäure p.a. ( $\text{HNO}_3$  65 %,  $M = 63.01 \text{ g/mol}$ )
- (3) Extraktionsmittel ( $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ ):  
138.5 ml  $\text{HNO}_3$  p.a. (2) mit Dispenser (H) zu ca. 700 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (1) geben (G), Lösung mischen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  (1) zur Marke verdünnen.

### Arbeitsvorschrift

Feinerdeproben während 10 min in der Mischmaschine (L) homogenisieren. ( $10 \pm 0.5$ ) g getrocknete Feinerde (vgl. Methode SDAN-PA) in Erlenmeyerkolben (B) einwiegen. Genaue Einwaage notieren. 100 ml 2 M  $\text{HNO}_3$  (3) mit Dispenser (H) zugeben und hin- und herschwenken, damit der ganze Boden benetzt wird. Den Erlenmeyerkolben mit 2 Bleiringen (D) versehen, mit einem Uhrglas (C) bedecken und mit Bleiwürfel (E) beschweren. Immer darauf achten, dass unbeschädigte Glaswaren benützt werden. Die Erlenmeyerkolben in ein siedendes Wasserbad (F) stellen. Um grosse Temperaturschwankungen beim Einstellen der Kolben zu vermeiden, muss das Bad mindestens 1 h vorgeheizt werden. Während der Extraktionszeit muss darauf geachtet werden, dass das Wasserniveau stets etwa 1 cm oberhalb der Extraktionslösung ist. Grosser Wasserverlust durch Verdampfen kann durch Abdecken der Wasseroberfläche mit Kunststoffkugeln vermieden werden.

Nach 120 (+ max. 15) min werden die Proben aus dem Wasserbad genommen und die heissen Lösungen durch Faltenfilter (I, J) während maximal ( $20 \pm 5$ ) min in Plastikflaschen (K) filtriert.

### 3. Bemerkungen

- Um Kontaminationen zu erkennen, müssen in regelmäßigen Abständen Blindlösungen mitgemessen werden. Dies ist eine Lösung mit nur Extraktionsmittel (3), die gleich behandelt wird wie die zu analysierenden Probelösungen. Es wird empfohlen, eine solche Blindlösung mindestens einmal pro Aufschlussstag zu messen und jedes Mal, wenn neue Extraktionslösung hergestellt wird. So können allfällige Kontaminationen erkannt werden.
- Wenn Quecksilber in den Extrakten gemessen werden soll, wird empfohlen eine Salpetersäure (2) mit einem zertifizierten Hg-Gehalt unterhalb von 0.005 ppm zu verwenden.
- Die Bodenextrakte sind in verschlossenen Plastikflaschen (K) bei Raumtemperatur mindestens 3 Monate haltbar.

### 4. Erklärungen zur Methode

- Nach 2 Stunden wurde bei der Extraktion der **Gleichgewichtszustand** noch nicht erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist elementspezifisch und hängt von der mineralogischen Bindungsform des Schadstoffes ab und also auch der Bodenbeschaffenheit ab. Um reproduzierbare Resultate zu erzielen, ist es daher notwendig, die vorgeschriebene Extraktionsdauer genau einzuhalten. Eine Verlängerung der Extraktionsdauer bis 15 Minuten hat weniger Auswirkungen auf das Resultat als eine Verkürzung.
- Die **Filtration** soll nach 20 min abgebrochen werden. Der Fehler durch Verdampfung und Aufkonzentrierung der Lösung wird sonst zu gross.
- Die Bezeichnung „**Totalgehalte**“ für die Metallkonzentrationen im HNO<sub>3</sub>-Extrakt ist nicht ganz korrekt, da mit dieser Säurelösung nicht die effektiven (geogen und anthropogen bedingten) Schwermetallgehalte im Boden extrahiert werden können. Hierzu wäre ein Totalaufschluss notwendig. Da Totalaufschlüsse (z. B. mit HF, HClO<sub>4</sub>) recht mühsam sind, wurde die einfachere HNO<sub>3</sub>-Behandlung gewählt (Andersson, 1975). Es wird angenommen, dass mit diesem HNO<sub>3</sub>-Extrakt der anthropogen bedingte Anteil (Metalle, die auf der Bodenmatrix adsorbiert und noch nicht eingebaut sind) extrahiert werden kann. Damit keine Missverständnisse aufkommen, wird der HNO<sub>3</sub>-Extrakt auch als Pseudo-Totalgehalt bezeichnet. Von dem Schwermetallgehalt aus der HNO<sub>3</sub>-Methode kann nicht auf den Totalgehalt im Boden geschlossen werden. Diese Beziehung ist zum einen elementspezifisch und hängt ausserdem noch von der Bindungsform der Schadstoffe ab. Es konnte gezeigt werden, dass etwa 70% des totalen Cu, Zn, Pb und Co durch den HNO<sub>3</sub>-Aufschluss extrahiert werden können. Bei Böden mit hohem Humusgehalt werden deutlich weniger von diesen Schwermetallen extrahiert (teils weniger wie 20%). Wenn Huminstoffe in der Lösung ausfallen, können sie die Metalle aus der Lösung einschliessen. Diese sind dann nicht mehr für die Messung zugänglich. Bei Cr und Ni werden je etwa 30, bzw. 50% extrahiert. Cd und Hg werden zu etwa 90% aus dem Boden extrahiert mit dieser Methode.
- Bei stark **humosen Böden** ( $C_{org} > 10\%$ ) wurde bei der HNO<sub>3</sub>-Extraktion ein grosser Massenverlust ( $>> 10g$ ) festgestellt. Als Massenverlust wird die Differenz des Bruttogewichtes des Erlenmeyerkolbens mit Boden und Säure vor und nach der Extraktion definiert. Dieser Verlust wird vor allem auf die Oxidation von organischem Material mit Verlust von CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>, sowie mitgerissenem Wasserdampf, zurückgeführt. Da dieser Massenverlust direkt in die Berechnung eingeht, müssen diese Böden genauer untersucht werden, insbesondere, wenn sie knapp um den Richt-, Prüf- oder Sanierungswert liegen. Wird mit einem Volumen von 100 mL berechnet, wie in dieser Referenzmethode festgehalten, wird der Metallgehalt im Boden überschätzt.

### 5. Alternative Methode

Alternativ zum Wasserbad kann ein Aufschlussblock (Heizplatte mit PTFE-beschichteter Graphitaufgabe) benutzt werden. In diesen werden 300 mL zylindrische Aufschlussgefässe gestellt. Um den Rückfluss zu simulieren, wie er im Erlenmeyerkolben stattfindet, wird ein Spezialdeckel aufgelegt (siehe Abbildung 1). Die einzustellende Temperatur im Block wird bestimmt durch Messen der Temperatur in den Aufschlussgefässen, sowie Vergleich der Resultate der Referenzmaterialien und der

Ringversuchsproben. Ansonsten werden die gleichen Bedingungen (Extraktionszeit und Angaben zur Filtration) beibehalten wie oben beschrieben.



Abbildung 1: Beispiel für Deckel auf Extraktionsgefäss

## 6. Literatur

Andersson A. (1975): Relative Efficiency of Nine Different Soil Extractants, Swedish J. agric. Res. 5, 125 - 135.

VBBö (1998): Verordnung vom 1. Juli 1998 über Belastungen des Bodens (SR 814.12).

## 7. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1 (1995)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (1998)	Überarbeitung Methode		
Version 1.2 (2015)	Überarbeitung Methode	Bemerkungen ergänzt	
Version 1.3 (2020)	Überarbeitung Methode	Apparaturen und Geräte (J) Filter mit heutigen Produktbeispielen ergänzt	
	Ergänzung Methode	Alternative Methode: Benutzung von Heizblock statt Wasserbad wird beschrieben.	
	Editorisch	Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	

### Impressum

Herausgeber	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich <a href="http://www.agroscope.ch/referenzmethoden">www.agroscope.ch/referenzmethoden</a>
Auskünfte	Diane Bürge
Copyright	© Agroscope 2020