

中华人民共和国国家标准

固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法

GB/T 15555.12—1995

Solid waste—Glass electrode test—
Method of corrosivity

1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了固体废物的腐蚀性,用 pH 玻璃电极的试验方法。
- 1.2 本标准试验方法适用于固体、半固体的浸出液和高浓度液体的 pH 的测定。
 - 1.2.1 固体废物腐蚀性 pH 值的测定,采用玻璃电极法。pH 的测定范围 0~14。

2 定义

本标准所称的固体废物腐蚀性是指单位、个人在生产、经营、生活和其他活动中所产生的固体、半固体和浓度液体,具有下述性质者:

采用指定的标准鉴别方法,或者根据规定程序批准的等效方法,测定其溶液或固体、半固体浸出液的 pH 值小于、等于 2,或者等于、大于 12.5,则这种废物即具有腐蚀性。

3 浸出液的制备

3.1 仪器和材料

- 3.1.1 混合容器:容积为 2 L 的带密封塞的高压聚乙烯瓶。
- 3.1.2 振荡器:往复式水平振荡器。
- 3.1.3 过滤装置:市售成套过滤器,纤维滤膜孔径为 $\phi 0.45 \mu\text{m}$ 。
- 3.1.4 蒸馏水或去离子水。

3.2 浸出步骤

- 3.2.1 称取 100 g 试样(以干基计),置于浸取用的混合容器中,加水 1 L(包括试样的含水量)。
- 3.2.2 将浸取用的混合容器垂直固定在振荡器上,振荡频率调节为 110 ± 10 次/min,振幅为 40 mm,在室温下振荡 8 h,静置 16 h。
- 3.2.3 通过过滤装置分离固液相,滤后立即测定滤液的 pH 值。如果固体废物中干固体的含量小于 0.5%(m/m)时,则不经过浸出步骤,直接测定溶液的 pH 值。

注:固体试样风干、磨碎后应能通过 $\phi 5 \text{ mm}$ 的筛孔。

4 测定方法

4.1 原理

用玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极组成电池。在 25℃ 条件下,氢离子活度变化 10 倍,使电动势偏移 59.16 mV。仪器上直接以 pH 的读数表示。许多 pH 计上有温度补偿装置,可以校正湿度

的差异。为了提高测定的准确度,校准仪器选用的标准缓冲溶液的 pH 值应与试样的 pH 值接近。

4.2 干扰

4.2.1 当废物浸出液的 pH 值大于 10, 钠差效应对测定有干扰, 宜用低(消除)钠差电极, 或者用与浸出液的 pH 值相近的标准缓冲溶液对仪器进行校正。

4.2.2 当电极表面被油质或者粒状物质沾污会影响电极的测定, 应用洗涤剂清洗。或用 1+1 的盐酸溶液除尽残留物, 然后用蒸馏水冲洗干净。

4.2.3 温度影响 pH 值的准确测定。因为, 在不同的温度下电极的电势输出不同, 温度变化也会影响到样品的 pH 值。所以, 必须进行温度的补偿。温度计与电极应同时插入待测溶液中, 在报告测定的 pH 值时同时报告测定时的温度。

5 仪器和材料

5.1 pH 计: 各种型号的 pH 计或离子活度计, 精度 $\pm 0.02\text{pH}$ 。

5.2 玻璃电极, 消除钠差电极。

5.3 参比电极: 甘汞电极、银/氯化银电极或者其他具有固定电势的参比电极。

5.4 磁力搅拌棒、以及用聚四氟乙烯或者聚乙烯等塑料包裹的搅拌棒。

5.5 温度计或有自动补偿功能的温度敏感元件。

6 试剂

6.1 一级标准缓冲剂的盐, 它在很高准确度的场合下使用。由这些盐制备的缓冲溶液需用低电导的、不含二氧化碳的水, 而且这些溶液至少每月更换一次。

6.2 二级标准缓冲溶液, 可用国家认可的标准 pH 缓冲盐, 用低电导率(低于 $2\ \mu\text{s}/\text{cm}$) 并除去二氧化碳的水配制。

6.3 亦可按下表的配方, 用电导率低于 $2\ \mu\text{s}/\text{cm}$, 除去二氧化碳的水配制。

pH 标准液的配制

标准物质	pH(25℃)	1 000毫升水溶液中所含试剂的质量(25℃),g
基本标准		
酒石酸氢钾(25℃饱和)	3.557	6.4 $\text{KHC}_2\text{H}_4\text{O}_6^{1)}$
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41 $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
磷酸二氢钾	6.865	3.388 $\text{KH}_2\text{PO}_4^{2)}$
磷酸氢二钠		3.533 $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{2),3)}$
磷酸二氢钾	7.413	1.179 $\text{KH}_2\text{PO}_4^{2)}$
磷酸氢二钠		4.302 $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{2),3)}$
四硼酸钠	9.180	3.80 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{3)}$
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.092 $\text{NaHCO}_3 + 2.640\text{Na}_2\text{CO}_3$
辅助标准		
二草酸三氢钾	1.679	12.61 $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{4)}$
氢氧化钙(25℃饱和)	12.454	1.5 $\text{Ca}(\text{OH})_2^{1)}$

注: 1) 大约浓度。

2) 在 $110\sim 130^\circ\text{C}$ 烘干 2 h。

3) 用新煮沸过并冷却的二次蒸馏水。

4) 烘干温度不可超过 60°C 。

7 步骤

7.1 按仪器的使用说明书准备。

7.2 如果样品和标准缓冲液的温差大于 2°C ,测量的pH值必须校正。可通过仪器带有的自动或手动补偿装置进行,也可预先将样品和标准在室温下平衡达到同一温度。记录测定的温度。

7.3 宜选用与样品的pH值相差不超过2个pH单位的两个溶液(两者相差3个pH单位)校准仪器。用第一个标准溶液定位后,取出电极,彻底冲洗干净,并用滤纸吸去水分。再浸入第二个标准溶液进行校核,其值应在标准的允许差范围内。否则就该检查仪器、电极或标准溶液是否有问题。当校核无问题时方可测定样品。

7.4 如果在现场测定流体或半固体的流体(如稀泥、薄浆等)的pH值,电极可直接插入样品,其深度适当并可移动,保证有足够的样品通过电极的敏感元件。

7.5 对块状或颗粒状的物料,则取其浸出液(制备方法参见3)进行测定。

将样品或标准溶液倾倒入清洁烧杯中,其液面应高于电极的敏感元件,放入搅拌子,将清洁干净的电极插入烧杯中,以缓和、固定的速率搅拌或摇动使其均匀,待读数稳定后记录其pH值。应重复测定2~3次直到其pH值变化小于0.1pH单位。

8 数据处理与报告

8.1 每个样品至少做3个平行试验,其标准差不得超过 $\pm 0.15\text{pH}$ 单位,取算术平均值报告试验结果。

8.2 当标准差超过规定范围时,必须分析并报告原因。

附 录 A
注 意 事 项
(参考件)

- A1 浸出液的制备国家标准颁布后,执行国家标准。
- A2 可用复合电极。新的、长期未用的复合电极或玻璃电极在使用前应在蒸馏水中浸泡24 h以上。用毕冲洗干净,浸泡在水中。
- A3 甘汞电极的饱和氯化钾液面,必须高于汞体,并有适量氯化钾晶体存在,以保证氯化钾溶液的饱和。使用前必须先拔掉上孔胶塞。
- A4 每次测定样品之前应充分冲洗电极,并用滤纸吸去水分,或用试样冲洗电极。
-

附加说明:

- 本标准由国家环保局科技标准司提出。
- 本标准由中国环境监测总站负责起草。
- 本标准主要起草人王素芳。
- 本标准委托中国环境监测总站负责解释。