

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市污水 五日生化需氧量的测定 稀释与接种法

CJ/T 54—1999

Municipal sewage—Determination of biochemical
oxygen demand after 5 days (BOD₅)
—Dilution and seeding method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用稀释与接种法测定城市污水中五日生化需氧量。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中五日生化需氧量的测定。

1.1 测定范围

本方法适用于测定 BOD₅ 大于或等于 2 mg/L 的样品,大于 6 000 mg/L 会造成较大误差,有必要对测定结果加以说明。

1.2 干扰

水中某些有毒物质的干扰,如杀菌剂、重金属、游离氯等,会抑制生化作用。藻类或硝化微生物可能造成结果偏高。

2 方法原理

五日生化需氧量的测定采用稀释法,即取原样品或经适当稀释的样品,要含有足够的溶解氧,能满足五日生化的需氧要求。将上述样品分成两份,一份测定当天的溶解氧含量,将另一份放入 20℃ 培养箱内,培养五天以后再测其溶解氧含量,两者之差即为五日生化需氧量。如经稀释培养则应乘以稀释倍数。

3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水,水中含铜不应高于 0.01 mg/L。

3.1 接种水

如样品本身不含有足够的合适的微生物,应采用下述方法之一,以获得种子。

3.1.1 将生活污水保持 20℃ 放置 24~36 h,取用上层清液。

3.1.2 污水生化处理后未经消毒的出水。

3.1.3 当分析样品为工业废水时,应取排放口下游的水作种液或经实验室培养驯化后的种液,其驯化方法是采用适量的生活污水,开始加入少量的待测废水,连续曝气培养逐渐增加待测废水投加量,直至驯化液中含有可分解废水中有机物的微生物种群为止。驯化周期一般为 10 d 左右。

3.2 盐溶液

下述溶液应贮存在玻璃瓶内,置于暗处,至少可稳定一个月。一旦发现有生物滋长现象,应弃去不用。

3.2.1 磷酸盐缓冲溶液

将 8.5 g 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)、21.75 g 磷酸氢二钾 (K₂HPO₄)、33.4 g 磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄·

中华人民共和国建设部 1999-06-04 批准

1999-06-04 实施

7H₂O)和1.7 g 氯化铵(NH₄Cl)溶于500 mL水中,稀释至1 000 mL,混匀。此缓冲溶液的pH值为7.2。

3.2.2 硫酸镁溶液:22.5 g/L

将22.5 g 硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)溶于水中,稀释到1 000 mL并混匀。

3.2.3 氯化钙溶液:27.5 g/L

将27.5 g 无水氯化钙(CaCl₂)溶于水中,稀释到1 000 mL并混匀。

3.2.4 三氯化铁溶液:0.25 g/L

将0.25 g 三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)溶于水中,稀释到1 000 mL并混匀。

3.3 稀释水

将水于20℃恒温下,曝气1 h以上,静置24 h或自然充氧3~4 d,确保溶解氧浓度不低于8 mg/L。每1 000 mL水中加入盐溶液(3.2.1、3.2.2、3.2.3、3.2.4)各1 mL,作为微生物的营养剂,此溶液即为稀释水。它的五日生化需氧量不得超过0.2 mg/L,每次使用前需新鲜配制。

3.4 接种的稀释水

每升稀释水(3.3)中加2.0~5.0 mL接种水(3.1),接种水应在使用时加入稀释水中,用时现配。接种的稀释水五日生化需氧量一般控制在0.6~1.0 mg/L之间。

3.5 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.5\text{ mol/L}$

取42 mL盐酸(HCl)用水稀释成1 000 mL。

3.6 氢氧化钠溶液:20 g/L

称取20 g 氢氧化钠(NaOH)溶于1 000 mL水中。

3.7 硫化硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0125\text{ mol/L}$

配制及标定方法参照附录A中A3.5。

3.8 葡萄糖-谷氨酸标准溶液

将无水葡萄糖(C₆H₁₂O₆)和谷氨酸(HOOC—CH₂—CH₂—CHNH₂—COOH)在104℃干燥1 h,每种称量150±1 mg,溶于水中,稀释至1 000 mL,混匀。此溶液于用前配制。

4 仪器

4.1 生化需氧量瓶或250 mL具塞细口瓶。

4.2 20±1℃恒温培养箱。

使用的玻璃器皿要洗干净,并防止沾污。

5 样品

样品需装满并密封于瓶中,放在2~4℃下保存,一般采样后6 h之内应进行测定,贮存时间不得超过24 h。

6 分析步骤

6.1 样品预处理

6.1.1 pH值的控制

如样品中含有游离酸或碱,将会影响微生物活动,应用盐酸溶液(3.5)或氢氧化钠溶液(3.6)调节到pH值7.0~8.0之间。

6.1.2 去除游离氯或其他氧化剂

加入硫代硫酸钠溶液(3.7)使样品中的游离氯或其他氧化剂失效。具体方法是:取100 mL污水于碘量瓶中,加入5 mL $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6\text{ mol/L}$ 的硫酸,再加入1 g 碘化钾,摇匀,放暗处静置5 min,此时碘被游离,以淀粉作指示剂,用标准硫代硫酸钠溶液滴定,计算所需硫代硫酸钠溶液的量,根据稀释培养用的实际污水量,计算并加入硫代硫酸钠溶液的量。

6.1.3 抑制硝化作用

经生物处理净化后的污水,或类似生物净化水等,可在加营养剂及缓冲溶液的同时每升稀释水中加入 10 mg 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶或者每升稀释水中加入 10 mg 丙烯基硫脲且在报告结果时加以说明。

6.2 选择稀释倍数

若样品含溶解氧在 6 mg/L 以上,则无需稀释,可直接测定五天前后的溶解氧,而受污染的地面水、污水或工业废水则应根据其污染程度进行不同倍数的稀释,一般应使经过稀释的样品保持在 20℃ 下,培养五天后,剩余溶解氧至少有 1 mg/L 和消耗的溶解氧至少 2 mg/L。

稀释倍数也可参照化学需氧量(COD_{Cr})来折算,一般是将污水的 COD_{Cr} 值除以 5~15,作 3 个稀释倍数。

当难于确定恰当的稀释比时,可先测定水样的总有机碳(TOC)和重铬酸盐法化学需氧量(COD),根据 TOC 和 COD 估计 BOD₅ 可能值,再围绕预期的 BOD₅ 值,作几种不同的稀释比,最后从所得测定结果中选取合乎要求条件者。

6.3 稀释样品

生活污水可用稀释水稀释,工业废水则需用接种的稀释水来稀释。根据已决定的稀释倍数,正确计算并量取所需的污水量及稀释水量(或接种的稀释水量)进行稀释。把经过稀释的样品沿瓶壁缓缓倾入两个编号的生化需氧量瓶内,直至满溢为止。轻轻敲击瓶颈使气泡完全逸出,盖紧瓶塞。再用稀释水灌满瓶口凹处,达到水封。如稀释倍数大于 50,先用蒸馏水将原水样稀释 10、100 或 1 000 倍,再按上述步骤操作。若无生化需氧量瓶,也可用 250 mL 细口瓶代替,在培养五天的过程中,应将盛有样品的瓶倒置于水中,水面应保持淹没瓶口,保证水封的可靠性,按照同法,可分别做 3 个不同的稀释倍数。

6.4 空白试验

另取两个编号的生化需氧量瓶,倒入稀释水(或接种的稀释水)盖紧瓶塞后,一瓶水封,一瓶用于测定当天溶解氧。

6.5 测定

将上述各稀释倍数的样品(包括空白)一份测定当天溶解氧值,另一份放在 20±1℃ 培养箱内,培养五天后再次测定其相应的溶解氧值。

测定溶解氧的方法均用碘量法(参照附录 A)。

6.6 为了检验测定正确性,需进行验证试验,将 20 mL 葡萄糖-谷氨酸标准溶液(3.8)用接种稀释水(3.4)稀释至 1 000 mL,并按照(6.5)步骤进行测定,所得 BOD₅ 值应为 200±37 mg/L。本试验同测试样品同时进行。

7 分析结果的表述

7.1 被测定溶液若满足以下条件,则能获得可靠的结果。

培养五天后:剩余 DO≥1 mg/L

消耗 DO≥2 mg/L

若不能满足以上条件,一般应舍去该结果。

7.2 五日生化需氧量 BOD₅(mg/L)由下式计算:

$$BOD_5 = - \frac{(C_1 - C_2) - f_1(C_3 - C_4)}{f_2}$$

式中: C₁——稀释后的样品在培养前的溶解氧,mg/L;

C₂——稀释后的样品在培养 5 天后的溶解氧,mg/L;

C₃——稀释水在培养前的溶解氧,mg/L;

C₄——稀释水在培养 5 天后的溶解氧,mg/L;

f₁——稀释水(或接种稀释水)在培养液中所占比例;

f_2 ——样品在培养液中所占比例。

若样品有几种稀释比所得结果都符合(7.1)所要求的条件,则这些结果皆有效,以平均值表示测定结果。

8 精密度

测定 300 mg/L 葡萄糖-谷氨酸(BOD₅ 为 199.4 mg/L)混合标准溶液 32 次,实验室内相对误差 3%,相对标准偏差为 1.8%。

附录 A

碘量法测定溶解氧 (补充件)

A1 方法原理

样品在碱性条件下,加入硫酸锰,产生的氢氧化锰被样品中的溶解氧氧化,产生锰酸锰,在酸性条件下,锰酸锰氧化碘化钾析出碘,析出碘的量相当于样品中溶解氧的量,最后用标准硫代硫酸钠溶液滴定。

A2 仪器

A2.1 溶解氧瓶(同生化需氧量瓶)。

A2.2 250 mL 三角烧瓶。

A2.3 50 mL 滴定管。

A3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

A3.1 浓硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

A3.2 硫酸锰溶液

称取 360 g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于水中,稀释到 1 000 mL,过滤备用。

A3.3 碱性碘化钾溶液

称取 500 g 氢氧化钠及 150 g 碘化钾溶于水中,稀释到 1 000 mL,静置 24 h 使所含杂质下沉,过滤备用。

A3.4 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0125\text{ mol/L}$

将分析纯重铬酸钾放在 180℃ 烘箱内,干燥 2 h,取出,置于干燥器内冷却。称取 $0.6129 \pm 0.0006\text{ g}$ 重铬酸钾溶于水中,倾入 1 000 mL 容量瓶,稀释到标线。

A3.5 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0125\text{ mol/L}$

称取分析纯硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)约 32 g 溶于煮沸并冷却的水中,稀释液 100 mL 稀释到 1 000 mL,然后按下法标定。

在具塞的三角烧瓶中加入 1 g 碘化钾及 50 mL 水,用移液管加入 20 mL 重铬酸钾标准溶液(A3.4)及 5 mL、 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6\text{ mol/L}$ 的硫酸静置 5 min 后,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚退去为止,记录用量,根据公式($c_1V_1=c_2V_2$)计算硫代硫酸钠的浓度,并校正为 0.0125 mol/L 。

A3.6 淀粉溶液

称取 1 g 可溶性淀粉用少量水调成糊状,再用刚煮沸的水稀释成 100 mL,冷却后加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。

A4 分析步骤

A4.1 在已知体积的溶解氧瓶中装满样品(或经稀释的样品)轻轻敲击瓶颈使气泡完全逸出,使瓶塞下不留气泡。

A4.2 用滴定管浸入样品,加入 1 mL 硫酸锰溶液(A3.2),1 mL 碱性碘化钾溶液(A3.3)盖紧瓶塞,把样品摇匀,使之充分混合,静置数分钟使沉淀下降。

A4.3 加 1 mL 浓硫酸盖紧瓶塞,摇动瓶子使沉淀全部溶解。

A4.4 静止 5 min 后,量取 100 mL,沿壁倒入三角烧瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液(A3.5)滴定至淡黄色,再加入 1 mL 淀粉溶液(A3.6),继续滴定至蓝色刚退去为止,记下用量。

A5 分析结果的表述

溶解氧(DOmg/L)用下式计算

$$DO = \frac{V_1 \times 0.0125 \times 8 \times 1000}{100}$$

式中: V_1 ——样品耗用硫代硫酸钠标准溶液(A3.5)的体积,mL;

100——被测定溶液的体积,mL。

A6 其他

A6.1 如样品中含有亚硝酸盐时,可改用叠氮化钠修正法,操作步骤不变(同上所述),仅在步骤(A4.2)中以叠氮化钠碱性碘化钾溶液(叠氮化钠的浓度为 10 g/L)代替碱性碘化钾溶液。

A6.2 如样品含有还原性物质时,可选用高锰酸钾修正法,样品装满溶解氧瓶后,先往瓶中加 0.5 mL 浓硫酸和 0.5 mL 0.4% 高锰酸钾溶液,盖紧瓶塞,摇匀,放置 15 min,在此时间内粉红色褪去,应随时补加高锰酸钾溶液,直至粉红色保持不褪,然后加 1 mL 1% 草酸钠溶液去除多余的高锰酸钾,再加入 3 mL 碱性碘化钾,其他试剂及操作步骤同碘量法。

A6.3 含有较多铁盐的样品,在测溶解氧前,应先加 40% 氟化钾溶液 1 mL,使氟化钾与铁生成络合物,以消除铁的影响。

附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人李允中、严英华。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。