

中华人民共和国城镇建设行业标准

生活垃圾渗沥水 五日生化需氧量 (BOD₅) 的测定 稀释与培养法

Leachate—Determination of biochemical oxygen demand after 5
days (BOD₅)—Dilution and incubation method

CJ/T 3018.11—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了通过稀释和培养（或接种培养）测定渗沥水五日生化需氧量的经验性常规方法，其中包括测定溶解氧的碘量滴定法。

本标准适用于从生活垃圾中渗出来的液体。

本标准测定试料BOD₅浓度的适用范围为2~6000mg/L（以O₂计）。

2 引用标准

GB 7488 水质 五日生化需氧量（BOD₅）的测定 稀释与接种法

GB 7489 水质 溶解氧的测定 碘量法

CJ/T 3018.12 生活垃圾渗沥水 化学需氧量（COD）的测定 重铬酸钾法

3 术语

渗沥水的五日生化需氧量是指水中有机物和无机物在规定条件下生物氧化所消耗的溶解氧的质量浓度。

4 原理

将试样装满在密封良好（水封）的瓶中，在20℃下培养5d时间，在培养开始前和培养结束后分别测定溶解氧（DO），由开始和结束的溶解氧之差计算20℃ 5 d生化耗氧量，即BOD₅。

由于渗沥水中含有较多的需氧物质，其需氧量往往超过空气饱和水中可能的溶解氧量，因此在培养前必须稀释样品，以使需氧和供氧达到适当的平衡，稀释时细菌生成所需的营养物和合适的pH范围都需满足。

在测定BOD₅的同时，需用葡萄糖—谷氨酸标准溶液进行校正试验。

5 试剂

本标准所用试剂，除另有说明外，均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂，均使用全玻璃蒸馏器制得的重蒸馏水和去离子水，水中含铜量不应超过0.01mg/L。

5.1 接种水

渗沥水自身就是一种合适的接种水。如果试样本身不含有足够量的可适应微生物，就可利用生活污水于20℃放置24~36h培养后的上清液作为接种水。

5.2 盐溶液

下述溶液至少可稳定一个月，贮存在玻璃瓶内置于暗处。一旦发现有生物滋长迹象，则应弃去不用。

5.2.1 磷酸盐缓冲溶液

将0.50g磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、21.75g磷酸氢二钾(K_2HPO_4)、33.40g七水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和1.70g氯化铵(NH_4Cl)溶于约500mL水中，稀释至1000mL，混匀。

此缓冲溶液的pH应为7.2。

5.2.2 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，22.5g/L溶液

将22.5g七水合硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中，稀释至1000mL，混匀。

5.2.3 氯化钙(CaCl_2)，27.5g/L溶液

将27.5g无水氯化钙(CaCl_2)(若用水合氯化钙，取量应相当溶于水，稀释至1000mL，混匀。

5.2.4 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，0.25g/L溶液

将0.25g六水合氯化铁(Ⅲ)($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水，稀释至1000mL，混匀。

5.3 稀释水

分别取磷酸盐缓冲溶液(5.2.1)、硫酸镁溶液(5.2.2)、氯化钙溶液(5.2.3)和氯化铁溶液(5.2.4)各1mL于约500mL水中，稀释至1000mL，混匀。然后用清洁空气鼓泡(用无油空气压缩机或薄膜泵，将吸入的空气先后经活性炭吸附管及水洗涤管后导入稀释水内，5~20L需鼓泡2~8h)，瓶口上盖两层经洗涤晾干的纱布，置于20℃培养箱中放置4h，以确保溶解氧浓度不低于8mg/L(20℃)。

此溶液的五日生化需氧量不应超过0.2mg/L，否则应进一步提高水质纯度。

此溶液的pH值为7.2，应在8h内使用。

5.4 接种稀释水

向每升稀释水(5.3)中加入1~3mL接种水(5.1)，混匀。接种稀释水应在配制后立即使用。

接种稀释水的五日生化需氧量应控制在0.6~1.0mg/L。

5.5 葡萄糖—谷氨酸标准溶液

将无水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和谷氨酸($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$)在103℃干燥1h，各取150±1mg溶于水，稀释至1000mL，混匀。

此溶液于临用前制备。

5.6 测定溶解氧试剂见附录A。

6 仪器、设备

使用的玻璃器皿要认真清洗，不能附有生物毒性物质或生物可降解的化合物，并防止受到污染。

实验室常用分析仪器及：

6.1 培养瓶：容积在250~300mL之间的具磨口塞玻璃细颈瓶或带有磨口塞并具有供水封用的钟形口玻璃瓶。

6.2 培养箱：温度能控制在 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

6.3 稀释容器：1000mL量筒。

6.4 活塞型搅棒：要与1000mL量筒相配，自制一根粗玻璃棒，底端套上一个比量筒口径略小，厚约2mm的多孔橡皮圆片。

6.5 测定溶解氧仪器见附录A。

7 样品

供测定BOD₅的渗沥水实验室样品量约需100mL，可收集在聚乙烯或玻璃瓶内充满密封。采样后于温度为2~5℃置于暗处，应尽快测定，最长保存时间为24h。

样品也可深度冷藏（-20℃）最长保存时间为一个月。

8 步骤

8.1 试样稀释

8.1.1 通过测定试样的化学需氧量，以谋取与BOD之间的相关性而求得稀释倍数。一般取3个稀释倍数，如从测得的COD值除以5、6、7，再取小于商值的3个整数作为稀释倍数；或者取2个稀释倍数，如从测得的COD值除以5和7的整数作为稀释倍数。

化学需氧量（重铬酸钾法）的测定见CJ/T 3018.12。

8.1.2 按选定的稀释倍数，将已知体积的试样，用移液管移入到稀释容器（6.3）内，再用虹吸法把所需量的稀释水（5.3）或接种稀释水（5.4）沿器壁小心地引入，用活塞型搅棒（6.4）在液面下作很小心的混匀，以避免雾沫状空气泡的产生。

稀释时，水温要控制在20℃左右，为此稀释水在冬季低于20℃应预热，夏季高于20℃应冷却。

8.2 灌装培养瓶

8.2.1 将稀释好的试样虹吸到2只预先编号的培养瓶（6.1）中，直到充满后溢出少许。如果瓶壁有气泡，要轻击瓶口使之逸出。小心地盖紧瓶塞，勿使插入的瓶塞存有气泡。

8.2.2 用同样方法灌装另外2个稀释好的试样。

8.3 空白试验

另取2只有编号的培养瓶（6.1），用虹吸法装满稀释水（5.3）或接种稀释水（5.4）作空白。

8.4 测定

8.4.1 将培养瓶分成甲、乙两组，每组都有不同稀释比的试样各1瓶和空白各1瓶。

8.4.2 将甲组培养瓶倒置在水盘内，使瓶口被水封住，置培养箱（6.2）中于暗处。具有供水封用的钟形口培养瓶则可直接置于培养箱内。

8.4.3 自甲组培养瓶放入培养箱后，即刻测定乙组培养瓶培养前的溶解氧，测定方法见附录A。

8.4.4 在甲组培养瓶培养期间，要每天检查培养箱温度和水封情况。

8.4.5 从开始放入培养箱算起，经过5d后，取出甲组培养瓶，立即测定培养后的溶解氧，测定方法见附录A。

8.5 校正试验

为了检验接种水、稀释水和分析人员的操作技术，需同时进行校正试验。

将20mL葡萄糖—谷氨酸标准溶液（5.5）用接种稀释水（5.4）稀释至1000mL，并按8.4的操作步骤进行测定。

得到的BOD₅，应在180~230mg/L之间，否则应检查接种水，必要时检查分析人员的操作技术。

9 结果的表述

9.1 计算

$$\text{BOD}_5(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \left[(C_1 - C_2) - \frac{V_t - V_s}{V_t} (C_3 - C_4) \right] \frac{V_t}{V_s}$$

式中 C_1 ——培养液在培养前的溶解氧，mg/L；

C_2 ——培养液在培养5d后的溶解氧，mg/L；

C_3 ——稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧，mg/L；

C_4 ——稀释水（或接种稀释水）在培养5d后的溶解氧，mg/L；

V_s ——制备培养液时所用去的试样体积，mL；

V_t ——所制培养液的总体积，mL。

9.2 凡培养液在培养5d后，测得的溶解氧若满足以下条件，则能获得可靠的测定结果：

剩余溶解氧 $\geq 1\text{mg/L}$

消耗溶解氧 $\geq 2\text{mg/L}$ 。

若不能满足以上条件，则应调整稀释倍数，舍弃重做。

9.3 若有几种稀释倍数的培养液所得数据皆满足9.2所述的条件，则该试样的几种稀释倍数所得结果均有效，取其平均值为BOD₅的测定结果。

10 精密度

用300mg/L葡萄糖—谷氨酸标准溶液经6次测定获得的BOD₅值范围为195~211mg/L，相对标准偏差为2.7%。

11 本标准未作规定的按GB7488和GB7489执行。

附录 A

溶解氧的测定—碘量法

(补充件)

A1 原理

碘量法是测定溶解氧(DO)的一种间接氧化还原滴定法。此法是基于溶解氧的氧化性,当溶解氧处于含有二价锰的强碱溶液中时,它就会迅速地把等当量的二价锰的氢氧化物沉淀氧化成高价的氢氧化物,这时,如果溶液中含有碘离子,并通过酸化,这种被氧化的高价锰又被碘离子还原成二价锰,同时释放出相当于样品中溶解氧的碘。然后以淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定碘,由此就可计算出溶解氧的质量浓度。

A2 试剂

A2.1 硫酸(H_2SO_4), 1+5溶液。

A2.2 碱性碘化物溶液

将500g氢氧化钠(NaOH)溶于300~400mL水中,另取150g碘化钾(KI)或135g碘化钠(NaI)溶于200mL水中,待氢氧化钠溶解液冷却后,将两种溶液合并混合,用于稀释至1000mL。如有沉淀发生,则放置过夜,倾出上层清液,贮于棕色试剂瓶中,用橡皮塞塞紧,避光保存。

此溶液经酸化后,在有淀粉指示剂(A2.6)存在下,应无色。

A2.3 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 480g/L溶液

将480g四水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,过滤后稀释至1000mL。也可用400g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或364g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

此溶液酸化后,加入碘化钾和淀粉指示剂(A2.6)应无色。

A2.4 重铬酸钾标准溶液, $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.025\text{mol/L}$

称取1.2260g重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)基准试剂(于105~110℃干燥2h)溶于水中,移入1000mL容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

A2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.025\text{mol/L}$

将6.205g五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶解于新煮沸并冷却的水中,加入0.4g氢氧化钠(NaOH),并稀释到1000mL。贮于棕色瓶中。每天使用前,用重铬酸钾标准溶液(A2.4)标定。

标定:于250mL碘量瓶中,加100mL水和1g碘化钾(KI)或碘化钠(NaI),吸取10.0mL重铬酸钾标准溶液(A2.4),加入5mL1+5硫酸(A2.1),摇匀,于暗处静止5min,用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定释放出的碘,当溶液呈浅黄色时,加入1mL淀粉指示剂(A2.6),继续滴定至蓝色刚退为止。记录用量,计算硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度:

$$C_0 = \frac{10 \times 0.025}{V_0}$$

式中 C_0 ——硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 标准滴定溶液浓度, mol/L;

V_0 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液耗用量, mL。

A2.6 淀粉指示剂, 10g/L 溶液

称1g可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 再用刚煮沸的水冲成100mL, 冷却后加入0.1g水杨酸作防腐剂。

A3 仪器、设备

A3.1 碘量瓶: 250mL。

A3.2 酸式滴定管: 棕色, 25mL, 分度至0.1mL。

A4 步骤

A4.1 溶解氧的固定

将移液管出液管嘴插入培养瓶内的培养液(稀释水或接种稀释水)液面下约50mm, 加入1mL硫酸锰溶液(A2.3), 2mL碱性碘化物溶液(A2.2), 小心盖好瓶塞, 避免把空气泡带入, 颠倒混合4~5次后, 静置至少5min, 待棕色絮状沉淀物下沉到瓶内一半时, 再颠倒混合1次, 以保证混匀。避光静置(最长可达24h)。

A4.2 游离碘的释出

待絮状沉淀下降到瓶底约占瓶体积的三分之一, 在上层占瓶体积三分之一全是清液时, 轻轻打开瓶塞, 立即用移液管在瓶颈下面以慢速加入2.0mL硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/mL}$), 再小心盖紧瓶盖, 然后颠倒摇动, 直至沉淀全部溶解, 且使释出的碘分布均匀。

A4.3 滴定

吸取培养瓶内100mL溶液移入250mL的碘量瓶中, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液(A2.5)滴定, 在接近滴定终点溶液呈浅黄色时, 加1mL淀粉指示剂(A2.6), 再滴定到蓝色刚好消失为止, 而不顾蓝色再现。记录标准滴定溶液的用量。

A5 结果的表述

A5.1 计算:

$$\text{DO}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{C_0 \times V \times 8 \times 1000}{100}$$

式中 C_0 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定时所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL;

8—— $1/4\text{O}_2$ 的摩尔质量, g/mol;

100——滴定时取样体积, mL。

附录 B

不同温度下水中溶解氧的饱和值

(参 考 件)

表 B1 在101.3kPa大气压力下淡水中饱和溶解氧随温度的变化值

温度 °C	氧的溶 解 度 mg/L	温度 °C	氧的溶 解 度 mg/L	温度 °C	氧的溶 解 度 mg/L	温度 °C	氧的溶 解 度 mg/L
0.0	14.621						
1.0	14.216	11.0	11.027	21.0	8.915	31.0	7.430
2.0	13.829	12.0	10.777	22.0	8.743	32.0	7.305
3.0	13.460	13.0	10.537	23.0	8.578	33.0	7.183
4.0	13.107	14.0	10.306	24.0	8.418	34.0	7.065
5.0	12.770	15.0	10.084	25.0	8.263	35.0	6.950
6.0	12.447	16.0	9.870	26.0	8.113	36.0	6.837
7.0	12.139	17.0	9.665	27.0	7.968	37.0	6.727
8.0	11.843	18.0	9.467	28.0	7.827	38.0	6.620
9.0	11.559	19.0	9.276	29.0	7.691	39.0	6.515
10.0	11.288	20.0	9.092	30.0	7.559	40.0	6.412

附加说明:

本标准由建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部城镇环境卫生技术标准归口单位上海市环境卫生管理局归口。

本标准由上海市环境卫生设计科研所负责起草。

本标准主要起草人庄启化、黄庆玲。

本标准委托上海市环境卫生设计科研所负责解释。