

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 86—2002

水质 生化需氧量 (BOD) 的测定 微生物传感器快速测定法

Water quality—Determination of biochemical oxygen demand (BOD) —
Speedy testing method of microorganism sensor

2002-01-29 发布

2002-07-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》等有关法律法规和标准，保护人体健康和生态平衡，参照国内外有关标准，制订本标准。

本标准规定了测定水和污水中生化需氧量的微生物传感器快速测定法。

本标准为首次制订。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由天津市环境监测中心、中国环境监测总站负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

水质 生化需氧量 (BOD) 的测定 微生物传感器快速测定法

1 主题内容和适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水和污水中生化需氧量 (BOD) 的微生物传感器快速测定法。本标准规定的生物化学需氧量是指水和污水中溶解性可生化降解的有机物在微生物作用下所消耗溶解氧的量。

1.2 适用范围

本方法适用于地表水、生活污水和不含对微生物有明显毒害作用的工业废水中 BOD 的测定。

1.3 干扰及消除

水中以下物质对本方法测定不产生明显干扰的最大允许量为： Co^{2+} 5 mg/L； Mn^{2+} 5 mg/L； Zn^{2+} 4 mg/L； Fe^{2+} 5 mg/L； Cu^{2+} 2 mg/L； Hg^{2+} 2 mg/L； Pb^{2+} 5 mg/L； Cd^{2+} 5 mg/L； Cr^{6+} 0.5 mg/L； CN^- 0.05 mg/L；悬浮物 250 mg/L。对含有游离氯或结合氯的样品可加入 1.575 g/L 的亚硫酸钠溶液使样品中游离氯或结合氯失效，应避免添加过量。对微生物膜内菌种有毒害作用的高浓度杀菌剂、农药类的污水不适用本测定方法。

2 术语

2.1 生化需氧量

在一定条件下，微生物分解存在于水中的某些可被氧化物质，特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。

2.2 微生物菌膜

将丝孢酵母菌在保持其生理机能的状态下封入膜中，称之为微生物菌膜或固定化微生物膜。

2.3 微生物传感器

微生物传感器是由氧电极和固定化微生物膜组成。可检测微生物在降解有机物时引起的氧浓度的变化。

2.4 流通式

水样或清洗液在蠕动泵的作用下连续不断地将样品或清洗液在单位时间内按一定量比连续不断地被送入测量池中。

2.5 间断式 (加入式)

将缓冲溶液加入到测量池中，使微生物传感器 (微生物菌膜) 与缓冲溶液保持接触状态，然后加入定量的被测水样，测得被测水样的 BOD 值。

2.6 恒温控制装置

微生物电极的反应性能依赖于一定的温度条件，因此要求在试验过程中要有一稳定的温场。该装置在仪器中称之为恒温控制装置。

2.7 清洗液 (缓冲溶液)

清洗液是由磷酸二氢钾和磷酸氢二钠配制而成。其主要作用是作为缓冲液调节样品的 pH 值，清洗和维持微生物传感器使其正常工作，并具有沉降重金属离子的作用。

3 原理

测定水中 BOD 的微生物传感器是由氧电极和微生物菌膜构成，其原理是当含有饱和溶解氧的样

品进入流通池中与微生物传感器接触,样品中溶解性可生化降解的有机物受到微生物菌膜中菌种的作用,而消耗一定量的氧,使扩散到氧电极表面上氧的质量减少。当样品中可生化降解的有机物向菌膜扩散速度(质量)达到恒定时,此时扩散到氧电极表面上氧的质量也达到恒定,因此产生一个恒定电流。由于恒定电流的差值与氧的减少量存在定量关系,据此可换算出样品中生化需氧量。

4 试剂

分析纯试剂和蒸馏水,蒸馏水使用前应煮沸 2~5 min 左右,放置室温后使用。

4.1 磷酸盐缓冲溶液: 0.5 mol/L

将 68 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 134 g 磷酸氢二钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中,稀释至 1 000 ml,备用。此溶液的 pH 值约为 7。

4.2 磷酸盐缓冲使用液(清洗液): 0.005 mol/L

4.3 盐酸(HCl)溶液: 0.5 mol/L

4.4 氢氧化钠(NaOH)溶液: 20 g/L

4.5 亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶液: 1.575 g/L,此溶液不稳定,临使用前配制。

4.6 葡萄糖-谷氨酸标准溶液

称取在 103℃ 下干燥 1 h 并冷却至室温的无水葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 和谷氨酸 ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$) 各 1.705 g,溶于 4.2 磷酸盐缓冲溶液的使用液中,并用此溶液稀释至 1 000 ml 混合均匀即得 2 500 mg/L 的 BOD 标准溶液。

4.7 葡萄糖-谷氨酸标准使用溶液(临用前配制)

取 4.6 中标准溶液 10.00 ml 置于 250 ml 容量瓶中,用 0.005 mol/L 磷酸盐缓冲使用液定容至标线,摇匀,此溶液浓度为 100 mg/L。

5 仪器

使用的玻璃仪器及塑料容器要认真清洗,容器壁上不能存有毒物或生物可降解的化合物,操作中应防止污染。

5.1 微生物传感器 BOD 快速测定仪。

5.2 微生物菌膜:微生物菌膜内菌种应均匀,膜与膜之间应尽可能一致。其保存方法能湿法保存也可在室温下干燥保存。微生物菌膜的连续使用寿命应大于 30 d。

5.3 微生物菌膜的活化:将微生物菌膜放入 0.005 mol/L 磷酸盐缓冲使用液中浸泡 48 h 以上,然后将其安装在微生物传感器上。

5.4 10 L 聚乙烯塑料桶。

6 样品的贮存

样品采集后不能在 2 h 内分析时,则应在 0℃~4℃ 的条件下保存,并在 6 h 内分析,当不能在 6 h 内分析时,则应将贮存时间和温度与分析结果一起报出。无论在任何条件下贮存决不能超过 24 h。

7 操作步骤

7.1 样品的预处理

7.1.1 样品的中和

如果样品的 pH 值不在 4~10 之间,可用盐酸溶液(4.3)或氢氧化钠溶液(4.4),将样品中和至 pH 值 7 左右。

7.1.2 测试样品的准备

(1) 将样品放置至室温。

(2) 地表水样品可不用稀释(无特殊情况)直接按 7.3.3 做样品测定。

(3) 生活污水和工业废水可根据经验或预期 BOD 值确定稀释倍数,使其 BOD 值控制在 50 mg/L 以下后作为待测样品。

7.2 测定步骤

7.2.1 测定前应先开启仪器,用磷酸盐缓冲使用液(4.2)清洗微生物传感器至电位 E_0 (或电流 I_0) 稳定。

7.2.2 工作曲线的绘制

(1) 取 5 支 50 ml 具塞比色管,分别加入葡萄糖-谷氨酸标准使用溶液(4.7)1.50 ml;3.50 ml;7.50 ml;12.50 ml;25.00 ml,用 0.005 mol/L 磷酸盐缓冲使用液(4.2)稀释至标线,摇匀。

(2) 进样分别测出电位 E_0 (或电流 I_0) 差值(此差值与 BOD 浓度成正比)。

(3) 用 5 个不同标准溶液的浓度对应电位差 ΔE (或电流差 ΔI) 绘制工作曲线。

7.2.3 样品的测定

取预处理后样品 50 ml 加入 0.5 ml 0.5 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(4.1),摇匀后进行测定。

8 结果表示

直接读取仪器显示测定浓度值;或由工作曲线查得水样中 BOD 浓度(mg/L)。

精密度和准确度

四个实验室分析 BOD 含量为 25.3 mg/L、10.3 mg/L 的统一分发标准溶液,其分析结果如下:

实验室内相对标准偏差为 3.0%、2.6%。

实验室间相对标准偏差为 3.5%、2.7%。

四个实验室测定 50.6 mg/L 统一已知 BOD 样品,相对误差为 -2.0%~2.8%。

注意事项:1. 由于进样量可调控,但无论何种情况单个样品的进样量不应小于 10 ml。

2. 为缩短测定周期,最好将水样中 BOD 值稀释至 25 mg/L 左右。

3. 测定 BOD 水样的贮存条件同 GB 7488—87。