

BOD 中文名称： 生化耗氧量

- 1 定义/概念
- 2 意义
- 3 测定原理/方法
- 4 测定仪器介绍

一：定义/概念

BOD 英文全称 Biochemical Oxygen Demand，即生物需氧量。生化需氧量（BOD）是微生物在一定量的水体中生长所消耗的氧气的量，是一种环境监测指标，主要用于监测水体中有机物的污染状况。

二：BOD 意义

污水处理厂通过测量 BOD 和 COD 的比例系数，来确定污水处理中曝气的一个非常重要的指标，也是活性污泥活性的指标之一

三：测定原理/方法

水五日生化需氧量（BOD₅）的测定

1 目的

- 1.1 理解 BOD 的含义及测定条件；
- 1.2 了解水样预处理的道理与预处理方法。

2 方法原理

生物化学需氧量(BOD)定义为：在规定的条件下，微生物分解存在水中的某些可氧化物质，特别是有机物所进行的生物化学过程所消耗的溶解氧量。该过程进行的时间很长，如在 20℃培养条件下，全过程需 100 天，根据目前国际统一规定，在 20±1℃的温度下，培养五天后测出的结果，称为五日生化需氧量，记为 BOD₅，其单位用质量浓度 mg/L 表示。

对于一般生活污水和工业废水，虽然含较多有机物，如果样品含有足够的微生物和具有足够氧气，就可以将样品直接进行测定，但为了保证微生物生长的需要，需加入一定量的无机营养盐(磷酸盐、钙、镁和铁盐)。

某些不含或少含微生物的工业废水、酸碱度高的废水、高温或氯化杀菌处理的废水等，测定前应接入可以分解水中有机物的微生物，这种方法称为接种。对于一些废水中存在着难被一般生活污水中微生物以正常速度降解的有机物或含有剧毒物质时，可以将水样适当稀释，并用驯化后含有适应性微生物的接种水进行接种。

一般检测水质的 BOD₅ 只包括含碳有机物质氧化的耗氧量和少量无机还原性物质的耗氧量。由于许多

二级生化处理的出水和受污染时间较长的水体中，往往含有大量硝化微生物。这些微生物达到一定数量就可以产生硝化作用的生化过程。为了抑制硝化作用的耗氧量，应加入适量的硝化抑制剂。

3 适用范围

BOD₅ 为 2—1000mg/L 水样，超过 1000mg/L 的水样，应适当稀释。

4 主要仪器及设备

使用的玻璃器皿在实验前应认真清洗，防止油污、沾尘。玻璃器皿干燥后方可使用。

常用实验室设备如下：

4.1 生化培养箱 温度控制在 20±1℃，可连续无故障运行。

4.2 充氧设备 充氧动力常采用无油空气压缩机(或隔膜泵、或氧气瓶、或真空泵)。充氧流程可分为正压、负压充氧两种流程。

4.3 BOD 培养瓶：容积 550±1mL。

4.4 样品运输贮藏箱：温度保持 0~4℃。

4.5 250mL 溶解氧瓶或具塞试剂瓶 2~6 个。

4.6 50mL 滴定管 2 支。

4.7 1mL 移液管 3 支，25mL、100mL 移液管各 1 支。

4.8 10mL、100mL 量筒各 1 个。

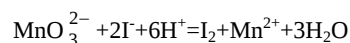
4.9 250mL 碘量瓶 2 个。

5 试剂

采用分析纯试剂。实验用水采用重蒸蒸馏水。

5.1 硫酸锰溶液

将 MnSO₄·4H₂O 480g 或 MnSO₄·2H₂O 400g 溶于蒸馏水中，过滤后稀释成 100mL。(此溶液中不能含有高价锰，试验方法是取少量此溶液加入碘化钾及稀硫酸后溶液不能变成黄色，如变成黄色表示有少量碘析出，即表示溶液中含有高价锰)。



5.2 碱性碘化钾溶液

溶解 500g 氢氧化钠于 300—400mL 蒸馏水中，冷至室温。另外溶解 300g 碘化钾于 200mL 蒸馏水中，慢慢加入已冷却的氢氧化钠溶液，摇匀后用蒸馏水稀释至 1000mL(强碱性溶液腐蚀性很大，使用时注意勿溅在皮肤或衣服上)，如有沉淀，则放置过夜取上清液，贮藏于塑料瓶或棕色试剂瓶中(用棕色试剂瓶时要用橡胶瓶塞)。

5.3 浓硫酸

比重 1.84, 强酸腐蚀性很大, 使用注意勿溅在皮肤或衣服上。

5.4 1%淀粉指示液

称取 2g 可溶性淀粉, 溶于少量蒸馏水中, 用玻璃棒调成糊状: 慢慢加入(边加边搅拌)刚煮沸的 200mL 蒸馏水中, 冷却后加入 0.25g 水杨酸或 0.8g 氯化锌 ZnCl_2 防腐剂。此溶液遇碘应变为蓝色, 如变成紫色表示已有部分变质, 要重新配制。

5.5 (1+1)硫酸溶液

将浓硫酸(比重 1.84)与水等体积混合。

5.6 2 mol/L(1 / 2 H_2SO_4)

5.7 盐溶液

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

5.7.1 磷酸盐: 缓冲溶液。

将 8.5g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、21.75g 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)、33.4g 七水磷酸氢二钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、和 1.7g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 500mL 水中, 西是指 1000mL。

此缓冲溶液的 pH 应为 7.2。

5.7.2 七水硫酸镁: 22.5g/L 溶液

将 22.5g 七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中, 稀释至 1000mL 并混合均匀。

5.7.3 氯化钙: 27.5g/L 溶液

将 27.5g 无水氯化钙(CaCl_2) (若用水合氯化钙, 要取相当的量) 溶于水, 稀释至 1000mL 并混合均匀。

5.7.4: 0.25g /L 溶液

将 0.25g 六水氯化铁(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶解于水中, 稀释至 1000mL 并混合均匀。

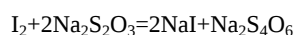
5.8 硫代硫酸钠溶液 $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.025\text{mol} / \text{L}$

称取 6.2g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于煮沸放冷的蒸馏水中, 加入 0.2g 碳酸钠, 用水稀释至 1000mL。贮于棕色瓶中, 使用前用重铬酸钾, $\text{C}(1 / 6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0250\text{mol} / \text{L}$ 标准溶液标定, 标定方法如下。

于 250mL 碘重瓶中, 加入 100mL 蒸馏水和 1g 碘化钾, 加入 10.00mL 0.0250 mol / L 重铬酸钾标准溶液, 5mL 2 mol/L(1 / 2 H_2SO_4)硫酸溶液(5.6), 密塞, 摇匀, 于暗处静置 5 min 后, 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色, 加入 1 mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好褪尽为止, 记录用量。

标定反应: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$

(硫酸铬，绿色)



(连四硫酸钠，无色)

$$C = 10.00 \times 0.0250 / V$$

式中 C——硫酸钠溶液浓度(mol/L)

V——硫代硫酸钠溶液消耗量(mL)

5.9 氢氧化钠，0.5mol/L

5.10 盐酸，0.5mol / L

5.11 稀释水

在 5-20L 玻璃内瓶装入一定量的纯水曝气 2-8h，使稀释水的溶解氧接近饱和；曝气后瓶口盖上两层干净纱布，置于 20℃ 培养箱中放置数小时，使水中溶解氧含量不少于 8mg/L。临用前每升水中加入四种营养盐溶液(5.7.1)、(5.7.2)、(5.7.3)、(5.7.4)各 1mL 并混合均匀。稀释水的 pH 值为 7.2，应在 8h 内使用完。

5.12 接种水

如被检验样品本身不含有足够的适应性微生物，应采取下述方法获得接种水。接种温度应在 20±1℃。

5.12.1 城市污水，一般采用住宅区生活污水，过滤后在 20℃ 培养箱内放置一昼夜，取上清液作为接种水。

5.12.2 待测样品经生化处理构筑物的出水处的出水。

5.12.3 当工业废水中含有难降解有机物时，取该工业废水排放口下游 3-8Km 处的水作为做接种水；如无此种水源采用驯化菌种的方法在实验室培养含有适应于待测样品的接种水，建议采用如下方法：取中和或适当稀释后的该水样进行连续曝气，每天加少量新鲜水样。同时加入适量表层土壤、花园土壤或生活污水，使能适应水样的微生物大量繁殖。当水中出现大量絮状物，或分析其化学需氧量的降低值出现突变时，表明适应的微生物已经繁殖，可用做接种水。一般驯化过程需要 3-8d。

5.13 接种的稀释水

根据需求和接种水的来源，向每升稀释水（5.11）中加入 1.0~5.0mL 接种水（5.12）中的一种。

以接种的稀释水的 5 天（20℃）耗氧量应在 0.3~1.0mg/L 之间。

6 步骤

6.1 实验前准备工作

6.1.1 实验前 8h 将生化培养箱接通电源，并使温度控制在 20℃ 下正常运行。

6.1.2 将实验用的稀释水、接种水和接种的稀释水放入培养箱内恒温备用。

6.2 水样预处理

6.2.1 水样的 pH 值不在 6.5~7.5 之间时；先做单独试验，确定需要的盐酸（5.10）或氢氧化钠溶液（5.9）

体积，再中和样品，不管有无沉淀形成。当水样的酸度或碱度很高，可改用高浓的碱或酸进行中和，确保用量不少过水样体积的 0.5%。

6.2.2 含有少量游离氯的水样，一般放置 1-2h 后，游离氯即可消失。对于游离氯在短时间内不能消失的水样，可加入适量的亚硫酸钠溶液，以除去游离氯。

6.2.3 从水温较低的水体中或富营养化的湖泊中采集的水样，应迅速升温至 20℃左右，以赶出水样中过饱和的溶解氧。否则会造成分析结果偏低。

从水温较高的水体中或废水排放口取样，应迅速使其冷却至 20℃左右，否则会造成分析结果偏高。

6.2.4 若待测水样没有微生物或微生物活性不足时，都要对样品进行接种。诸如以下几种工业废水：

- a、未经生化处理过的工业废水；
- b、高温高压或经卫生杀菌的废水，特别要注意食品加工工业的废水和医院生活污水；
- c、强酸强碱性的工业废水；
- d、高 BOD₅ 值的工业废水；
- e、含铜、锌、铅、砷、镉、铬、氰等有毒物质的工业废水。

以上的工业废水都需采用具有足够微生物。

7 测试

7.1 不经稀释水样的测定

①溶解氧含量较高、有机物含量较少的地表水，可不经稀释而直接以虹吸法将约 20℃的混匀水样转移入两个溶解氧瓶内，转移过程应注意不使产生气泡。以同样的操作使两个溶解氧瓶充满水样后溢出少许，加塞。瓶内不应留有气泡。

②其中一瓶随即测定溶解氧，另一瓶的瓶口进行水封后，放入培养箱中，在 20 培养 5 天。在培养过程中注意添加封口水。

③从开始放入培养箱算起，经过 5 昼夜后，弃去封口水，测定剩余的溶解氧。

7.2 需经稀释水样的测定

7.2.1 稀释倍数的确定

根据实践经验，提出下述计算方法，供稀释时参考。

7.2.1.1 地表水

由测得的高锰酸盐指数与一定的系数的乘积，即求的稀释倍数。高锰酸盐指数与系数的关系见表 2-3。

表 2-3 由高锰酸盐指数与系数的关系

高锰酸盐指数（mg/L）	系数	高锰酸盐指数（mg/L）	系数
<5	—	10~20	0.4、0.6

5~10	0.2、0.3	>20	0.5、0.7、1.0
------	---------	-----	-------------

7.2.1.2 工业废水

由重铬酸钾法测得的 COD 值来确定，同程需作单个稀释比。

使用稀释水时，由 COD 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.225，即获得三个稀释倍数。

使用接种稀释水时，则分别乘以系数 0.075、0.15、0.25 即获得三个稀释倍数。

7.2.2 稀释操作

7.2.2.1 一般稀释法：

按照选定的稀释比例，用虹吸法沿筒壁先引入部分稀释水（或接种稀释水）于 1000mL 量筒中，加入需要量的均匀水样，再加入稀释水（或接种稀释水）至 800mL，用带胶板的玻棒小心上下搅匀。搅拌时勿使搅棒的胶板露出水面，防止产生气泡。

按照（7.1）相同的步骤操作，测定培养 5 天前后的溶解氧。

另取两个溶解氧瓶，用虹吸法装满稀释水（或接种稀释水）作为空白试验，测定培养 5 天前后的溶解氧。

7.2.2.2 直接稀释法

直接稀释法是在溶解氧瓶内直接稀释。在已知两个容积相同（其差<1mL）的溶解氧瓶内，用虹吸法加入部分稀释水（或接种稀释水），再加入根据瓶容积和稀释比例计算出来的水样量，然后用稀释水（或接种稀释水）使刚好充满，加塞，勿留气泡于瓶内。

7.3 溶解氧的测定：

溶解氧的测定方法用碘量法（通常用叠氮化钠改良法），详见本书第二章《实验六 水溶解氧（DO）的测定》

8 计算

8.1 不经稀释直接培养的水样

$$BOD_5 = DO_1 - DO_2$$

BOD₅——水样的 BOD₅ 值，mg / L

DO₁：水样在培养前的溶解氧浓度，mg / L

DO₂：水样在培养五天后的溶解氧浓度，mg / L

8.2 经稀释后培养的水样

$$BOD_5 = \frac{(C_1 - C_2) - (B_1 - B_2) \cdot f_1}{f_2}$$

C_1 ——水样在培养前的溶解氧浓度，mg / L

C_2 ——水样在培养五天后的溶解氧浓度，mg / L

B_1 ——稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧浓度，mg / L

B_2 ——稀释水（或接种稀释水）在培养五天后的溶解氧浓度，mg / L

f_1 ——稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占比例

f_2 ——水样在培养液中所占比例¹

9 注意事项

9.1 根据废水浓度高低及毒性大小确定使用稀释水、接种水还是稀释接种水，若稀释比大于 100，将分两步或几步进行稀释。

9.2 培养时要注意避光，防止藻类生长影响测定结果。

9.3 其他注意事项参见本书第二章《实验六 水溶解氧（DO）的测定》中（7.2~7.6）。

四：测定仪器介绍

1：含有培养装置，和测定装置、

2：品牌介绍：HACH, HANNA, WTW 等