

Analysis of the Relationship between Five-day Biochemical Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand

Yanjiao Wu

Beijing Century Institute of Science and Environment Ecological Agriculture, Beijing, 100068, China

Abstract

Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) and Chemical Oxygen Demand (COD_{Cr}) are important indicators in water environment monitoring, and in the process of laboratory analysis, these two indicators have corresponding relations. If we do not grasp the relationship between them, we will not get satisfactory results. The Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China issued HJ505—2009 standard for the determination, dilution and inoculation of biochemical oxygen demand on the 5th day, which clearly explained the relationship between the two. In the actual analysis of these two indicators, it is often difficult to determine the dilution multiple of biochemical oxygen demand, resulting in inaccurate or invalid Biochemical Oxygen Demand (BOD_5) data. At this time, we will refer to the value of Chemical Oxygen Demand (COD_{Cr}) to determine the dilution multiple of BOD_5 , which will improve the accuracy of BOD_5 data. In order to determine the relationship between the two, BOD_5 and COD_{Cr} of 7 groups of surface water and BOD_5 and COD_{Cr} of 7 groups of wastewater are used to judge their coefficient relationship.

Keywords

biochemical oxygen demand; chemical oxygen demand; potassium dichromate; dissolved oxygen

五日生化需氧量与化学需氧量的关系分析

吴延姣

北京世纪科环生态农业研究院, 中国·北京 100068

摘要

生化需氧量 (BOD_5) 和化学需氧量 (COD_{Cr}) 是水环境监测中重要的指标, 而在化验分析过程中, 这两项指标又有相对应的关系, 如果掌握不好其间的关系, 会使我们得不到满意的结果。中国环境保护部发布HJ505—2009五日生化需氧量的测定稀释与接种法的标准中, 对于二者之间的关系给予明确说明。在进行这两项指标实际分析时, 生化需氧量往往不好确定稀释倍数, 导致生化需氧量 (BOD_5) 数据不准或无效, 这时我们就参考一下化学需氧量 (COD_{Cr}) 的数值来确定 BOD_5 的稀释倍数来做, 这样就会提高 BOD_5 数据准确度。为了确定二者之间的关系, 这里做7组地表水的 BOD_5 和 COD_{Cr} 7组废水的 BOD_5 和 COD_{Cr} 来判断他们的系数关系。

关键词

生化需氧量; 化学需氧量; 重铬酸钾; 溶解氧

1 引言

生化需氧量 (BOD_5) 的定义: 生化需氧量是指在规定的条件下, 微生物分解水中的某些可氧化的物质, 特别是分解有机物的生物化学过程消耗的溶解氧。通常情况下是指水样充满完全密闭的溶解氧瓶中, 在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的暗处培养 $5d \pm 4h$ 或 $(2+5) d \pm h$ [先在 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 的暗处培养 $2d$, 接着在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的暗处培养 $5d$], 分别测定培养前后水样中溶解氧的质量浓度, 由培养前后溶解氧的质量浓度之差, 计算每升样品消耗的溶解氧量, 以 BOD_5 形式表示。

若样品中的有机物含量较多, BOD_5 的质量浓度大于

6mg/L , 样品需适当稀释后测定; 对不含或含微生物少的工业废水, 如酸性废水、碱性废水、高温废水、冷冻保存的废水或经过氯化处理等的废水, 在测定 BOD_5 时应进行接种, 以引进能分解废水中有机物的微生物。当废水中存在难以被一般生活污水中的微生物以正常的速度降解的有机物或含有剧毒物质时, 应将驯化后的微生物引入水样中进行接种。

化学需氧量 (COD_{Cr}) 的定义: 在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 并在强酸介质下以银盐作催化剂, 经沸腾回流后, 以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾, 由消耗的重铬酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

污水中的有机污染物, 有些是可被微生物降解的。有些则是不易降解的, COD_{Cr} 是以重铬酸钾为氧化剂, 在一定条件下氧化有机物时用所消耗氧的量来间接表示污水中有

【作者简介】吴延姣 (1990—), 女, 中国河北张家口人, 从事环境检测、环保研究。

物数量的一种综合性指标。BOD₅是用微生物在氧充足的条件下,进行生物降解有机物时所消耗水中溶解氧的量,也是表示污水中有机物含量的综合性指标。因此,可把测得BOD₅的值,看成是可降解的有机物量,通过计算BOD₅/COD_{Cr}的比值可以大致判定水体的生物可降解性。

2 实验部分

2.1 仪器参数

带水封装置,容积250~300mL;溶解氧测定仪;恒温培养箱为(20±1)℃;COD消解仪;酸式滴定管为25mL。

2.2 实验步骤

2.2.1 生化需氧量(BOD₅)

①试样的测定。

采用电化学探头法测定试样中的溶解氧,将试样充满一个溶解氧瓶中,使试样少量溢出,防止试样中的溶解氧质量浓度改变,使瓶中存在的气泡靠瓶壁排出。测定培养前试样中的溶解氧的质量浓度。盖上瓶盖,防止样品中残留气泡,加上水封,在瓶盖外罩上一个密封罩,防止培养期间水封水蒸发干。将试样瓶放入恒温培养箱中培养5d±4h。测定培养后试样中溶解氧的质量浓度。

②试样的准备。

测定前待测试样的温度达到(20±2)℃,若样品中溶解氧浓度低,需要用曝气装置曝气15min,充分振摇赶走样品中残留的空气泡;若样品中氧过饱和,将容器2/3体积充满样品,用力振荡赶走过饱和氧,然后根据试样中微生物含量情况确定测定方法。稀释法测定,用稀释水稀释;接种法测定,用接种稀释水稀释样品。若样品中含有硝化细菌,有可能发生硝化反应,需在每升试样培养液中加入2mL丙烯基硫脲硝化抑制剂。

稀释倍数的确定:样品稀释的程度应使消耗的溶解氧质量浓度不小于2mg/L,培养后样品中剩余溶解氧质量浓度不小于2mg/L,且试样中剩余的溶解氧的质量浓度为开始浓度的1/3~2/3为最佳。

按照确定的稀释倍数,将一定体积的试样或处理后的试样用虹吸管加入已加部分稀释水或接种稀释水的稀释容器中,加稀释水至接种稀释水至刻度,轻轻混合避免残留气泡,待测定。若稀释倍数超过100倍,可进行两步或多步稀释。

空白试样:稀释法测定,空白试样为稀释水,需要时每升稀释水中加入2mL丙烯基硫脲硝化抑制剂。

接种法测定,空白试样为接种稀释水,必要时每升接种稀释水中加入2mL丙烯基硫脲硝化抑制剂。

2.2.2 化学需氧量(COD_{Cr})

取10.0mL水样于锥形瓶中,依次加入硫酸汞溶液(ρ=100g/L)2.00mL、重铬酸钾标准溶液[c(1/6K₂Cr₂O₇)=0.250mol/L]5.00mL和几颗防爆沸玻璃珠,摇匀。将锥形瓶

连接到回流装置冷凝管下端,从冷凝管上端缓慢加入15mL硫酸银-硫酸溶液,以防止低沸点有机物的逸出,不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流2h。回流冷却后,自冷凝管上端加入45mL水冲洗冷凝管,使溶液体积在70mL左右,取下锥形瓶。待溶液冷却至室温后,加入3滴试亚铁灵指示剂溶液,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液{c[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]≈0.05mol/L}滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准滴定溶液{c[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]≈0.05mol/L}的消耗体积V₁。

空白试验:取10.0mL实验用水于锥形瓶中,依次加入硫酸汞溶液(ρ=100g/L)2.00mL、重铬酸钾标准溶液[c(1/6K₂Cr₂O₇)=0.250mol/L]5.00mL和几颗防爆沸玻璃珠,摇匀。将锥形瓶连接到回流装置冷凝管下端,从冷凝管上端缓慢加入15mL硫酸银-硫酸溶液,以防止低沸点有机物的逸出,不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起保持微沸回流2h。回流冷却后,自冷凝管上端加入45mL水冲洗冷凝管,使溶液体积在70mL左右,取下锥形瓶。待溶液冷却至室温后,加入3滴试亚铁灵指示剂溶液,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液{c[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]≈0.05mol/L}滴定,溶液的颜色由黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记录硫酸亚铁铵标准滴定溶液{c[(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O]≈0.05mol/L}的消耗体积V₀。

3 结果与讨论

3.1 关系比较

这里根据7组地表水的BOD₅和COD_{Cr}的数据和7组废水的BOD₅和COD_{Cr}来进行相关数据系数比较见表1。

表1 相关数据系数比较

样品名称	测定结果(mg/L)						
	1	2	3	4	5	6	7
地表水(BOD ₅)	5	7	8	7	9	5	8
地表水(COD _{Cr})	33	31	30	32	30	32	31
比值	6.6	4.4	3.8	4.6	3.3	6.4	3.9
废水(BOD ₅)	42	49	48	59	48	49	52
废水(COD _{Cr})	159	162	169	171	170	170	155
比值	3.7	3.3	3.5	2.9	3.5	3.5	3.0

3.2 数据分析

试验数据表格中,通过做地表水中BOD₅和COD_{Cr}可以看到一组其比值数据6.6、4.4、3.8、4.6、3.3、6.4、3.9没有明显的有规律的倍数关系,而污水水样中两项指标的比值为3.7、3.3、3.5、2.9、3.5、3.5、3.0相比地表水水样来说废水的比值就趋于稳定的倍数关系,比重的数值在3左右

浮动。

3.3 以环境保护部标准样品做准确度测定

准确度是反映方法系统误差和随机误差的综合指标。适用标准物质进行分析测定,比较测定值与保证值,其绝对误差或相对误差应符合方法规定要求。

生化需氧量质控样品由环境保护部标准样品研究所提供(质控样标准号为 GSB 07-3160—2014; 样品批号为 200246),测定结果见表 2。

表 2 质控样实验结果

样品名称	质控样品	
检测结果	105mg/L	均值 106mg/L
	106mg/L	
质控样标准值	106mg/L	
不确定度	9.0mg/L	

质控样品测定结果在证书不确定度范围内。

化学需氧量质控样品由环境保护部标准样品研究所提供(COD 浓度 $\leq 50\text{mg/L}$ 的质控样品批号: 2001106; COD 浓度 $> 50\text{mg/L}$ 的质控样品批号: 2001109),测定结果见表 3 和表 4。

表 3 质控样实验结果 (COD 浓度 $\leq 50\text{mg/L}$ 的样品)

样品名称	质控样品 1	质控样品 2
检测结果	35.2	36.5
质控样标准值	35.4	
不确定度	3.3	

表 4 质控样实验结果 (COD 浓度 $> 50\text{mg/L}$ 的样品)

样品名称	质控样品 1	质控样品 2
检测结果	154	152
质控样标准值	151	
不确定度	8.0	

质控样品测定结果在证书不确定度范围内。

4 结论

论文简单阐述了化学需氧量跟生化需氧量之间的数值关系,试验结果表明,干净水样中的生化需氧量与化学需氧量不具备倍数关系,但是在生活废水等污染水样中,如果废水中各种有机物的相对组成没有变化,则二者之间应有一定的比例关系,生化需氧量和化学需氧量之间存在 3 倍左右的倍数浮动,对于不易为微生物降解的物质,其化学需氧量可能比生化需氧量大很多。

因此,对于较清洁的水样,如饮用水,地表河流水等, BOD_5 和 COD_{Cr} 不存在明显倍数关系,而对于污染程度较大的水样,如工业废水、生活污水等 BOD_5 和 COD_{Cr} 之间存在 3 倍左右倍数, COD_{Cr} 在数值上是 BOD_5 的 2.5~3.5 倍。

但是有污染较严重的工业废水,二者之间可能不遵循大小关系,就根据实际情况而定了。在进行日常水样分析时,要充分认识到生化需氧量与化学需氧量这两项指标在衡量水体污染程度的重要作用,要注意根据化学需氧量与生化需氧量之间的比例关系,科学分析数据。

参考文献

- [1] 佚名.国家环境保护标准“十二五”发展规划[J].中国环保产业,2013(4):4-12.
- [2] 中华人民共和国环境保护部.HJ 505—2009水质五日生化需氧量(BOD_5)的测定 稀释与接种法 [S].
- [3] 中华人民共和国环境保护部.HJ 828—2017水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
- [4] 国家环境保护局.环境监测技术规范[M].北京:国家环境保护局,1986.
- [5] 水质分析大全[M].北京:科学技术出版社,1989.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].(第四版)增补版.北京:中国环境科学出版社,2007.