

S H U I H E F E I S H U I J I A N C E F E N X I F A N G F A

国家环境保护总局 编
《水和废水监测分析方法》编委会

水和废水监测分析方法

(第四版)

国家环境科学出版社

第四版出版说明

国家环境保护总局规划与财务司和科技标准司下达任务，要求中国环境监测总站组织全国有关的监测技术人员对《水和废物监测分析方法》（第三版）进行修订再版。经过两年多的努力，《水和废水监测分析方法》（第四版）正式出版了，这是在第三版基础上的增补和完善，是全国环境监测科研、监测方法研究、监测方法标准化、规范化成果的总结，是广大监测技术人员辛勤劳动的结晶。

为适应环境监督管理和国家新颁布的环境质量标准、污染源排放标准及有关规定需要，在第四版中增加了许多监测的新项目、新技术、新方法，与第三版相比有较大的进步。在本版中监测分析方法分为三类，即A类方法为国家或行业的标准方法（或与标准方法等效）；B类方法经国内较深入研究、多个实验室验证，证明是较成熟的统一方法；C类方法国内仅少数单位研究与应用过，或直接从发达国家引用的方法，尚未经国内多个实验室验证，宜作为试用方法。A类和B类方法均可在环境监测与执法中使用；C类方法仅供大家选用时参考。

编制我国先进的、标准化和规范化的监测分析方法是一项长期的任务，需要有科学的研究支撑和广大监测科技人员实际经验的积累。我国的环境监测技术水平与发达国家相比还存在相当大的差距，与我国环境保护工作深入发展的需要也存在较大的距离。我们希望环境监测及有关部门、单位的广大环境监测科技人员结合自己的工作，对本书提出宝贵的修改意见，以便下次再版时能更趋完善。

国家环境保护总局

2002年10月

(二) 微生物传感器快速测定法 (A)

1. 方法原理

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水样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, 使扩散到氧电极表面上氧的质量减少。当水样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。由于恒定电流与水样中可生化降解的有机物浓度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物化学需氧量。

2. 干扰及消除

当水样中的氯化物和亚硫酸根离子分别超过 20 mg/L 和 1000 mg/L 以上时, 使测定结果产生较大误差。

水样中含 Co^{2+} : 10 mg/L 以下; Mn^{2+} : 5 mg/L 以下; Zn^{2+} : 10 mg/L 以下; Fe^{2+} : 5 mg/L 以下; Cu^{2+} : 2 mg/L 以下; Hg^{2+} : 5 mg/L 以下; Pb : 5 mg/L 以下; Cd : 5 mg/L 以下对本方法测定结果不产生明显的干扰。对微生物膜内菌种有毒害作用的高浓度杀菌剂、农药类、游离氯废水, 用本方法测定会产生较大误差, 可减少取样量或适当稀释试样以减少这类影响。

3. 方法的适用范围

本方法适用于测定 BOD 浓度为 $2 \sim 50 \text{ mg/L}$ 的水样, 当 BOD 较高时可经适当稀释后测定。适用于测定地表水、生活污水、工业废水中的 BOD。

4. 仪器

使用的玻璃仪器及塑料容器要认真清洗, 不能有可生物降解的化合物, 操作中应防止污染。

①BOD 快速测定仪: 按说明书使用并选择测量条件。

②微生物菌膜: 微生物菌膜可在室温干燥条件下保存。

③微生物菌膜的活化与安装: 将微生物菌膜放入 0.005 mol/L 缓冲溶液中活化 48 h , 然后将其安装在微生物传感器上(如果间断测量时间超过 7 d , 则应重新更换新的菌膜, 按操作步骤③中要求进行)。

④稀释容器: 容量瓶、吸管、比色管, 其容积大小取决于稀释样品的体积。

⑤10L 聚乙稀塑料桶。

5. 试剂

①磷酸盐缓冲溶液, 0.5 mol/L : 将 68 g 磷酸二氢钾和 134 g 磷酸氢二钠溶于蒸馏水中, 稀释至 1000 ml , 备用。

②磷酸盐缓冲溶液使用液: 0.005 mol/L , 用①稀释制得。

③盐酸(HCl)溶液: 0.5 mol/L 。

④氢氧化钠(NaOH)溶液: 20 g/L 。

⑤亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶液: 1.575g/L, 此溶液不稳定, 需当天配制。

⑥葡萄糖-谷氨酸 (BOD) 标准溶液: 称取在 103℃下干燥 1h 并冷却至室温的无水葡萄糖 (C₆H₁₂O₆) 和谷氨酸 (HOOC—CH₂—CH₂—CHNH₂—COOH) 各 1.705g, 溶于磷酸盐缓冲溶液 2) 中, 并用此溶液稀释至 1000ml, 混合均匀, 即得 2500mg/L 的 BOD 标准溶液。

6. 步骤

(1) 样品的贮存

样品需充满并密封于瓶中, 置于 2~5℃下保存, 一般应在采样后 6h 之内进行检验, 若需远距离转运, 在任何情况下贮存皆不得超过 24h。

(2) 水样的预处理

①水样的 pH 值超出 5.5~9.0 范围时, 可用盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 约为 7, 但调节溶液的用量不要超过水样体积的 0.5%。若水样的酸度或碱度很高, 可改用高浓度的碱或酸液进行中和。应注意操作中不要带入气泡。

②水样浑浊时, 可将水样静置澄清 30min, 然后取上层非沉降部分进行测定。

③从水温较高的水域或废水排入口取得的水样, 则应迅速使其冷却至 20℃左右, 并充分振摇, 使与空气中氧分压接近平衡。

④从水温较低的水域或富营养化的湖泊中采集的水样, 可遇到含有过饱和溶解氧, 此时应将水样迅速升温到 20℃左右。在水样瓶未充满的情况下, 充分振摇, 并时时开塞放气, 以赶出过饱的溶解氧。

⑤测定样品中含游离氯或结合氯时, 向被测样品中加入相质量的亚硫酸钠溶液使样品中游离氯或结合氯除去, 注意避免亚硫酸钠加过量。

(3) 测定

①每次测定前应将电极电位洗至相对稳定。

②用标准溶液 6) 配制成含 BOD0mg/L、5mg/L、10mg/L、25mg/L、50mg/L 的标准系列, 按由低到高的顺序依次进行测量, 制备工作曲线 (贮存在仪器中)。然后进行被测水样的测定。微处理器根据内存曲线、样品信号, 可直接计算出测量结果。

7. 精密度和准确度

四个实验室分析 BOD 含量为 25.3mg/L 和 10.3mg/L 的统一标准溶液, 其分析结果如下:

①重复性: 实验室内相对标准偏差分别为 2.9%、2.6%。

②再现性: 实验室间相对偏差分别为 3.4%、2.7%。

③准确度: 四个实验室测定浓度为 50.6mg/L 的统一已知 BOD 样品, 相对误差为 0.4%。

8. 注意事项

①进样时应避免输液管路进入气泡。

②勿使其他溶液漏入电极内参比溶液中, 以免造成污染。

③测量过程中的进样浓度应从低到高, 以减少回复到空白电位所需的时间。

④关机后再开机至少间隔 15s, 否则仪器不能正常工作。