



中华人民共和国国家标准

GB/T 20778—2006

水处理剂可生物降解性能评价方法 CO₂ 生成量法

Evaluation of biodegradability of water treatment chemicals—
Carbon dioxide evolution test

(ISO 9439:1999, Water quality—Evaluation of ultimate aerobic
biodegradability of organic compounds in aqueous medium—
Carbon dioxide evolution test, MOD)



2006-12-29 发布

2007-06-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
水处理剂可生物降解性能评价方法
CO₂ 生成量法

GB/T 20778—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

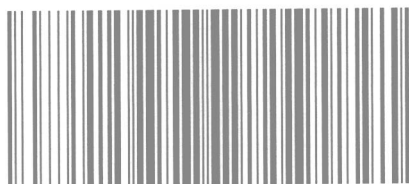
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 27 千字
2007 年 5 月第一版 2007 年 5 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-29416 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 20778—2006

前 言

本标准修改采用 ISO 9439:1999《水质 有机物水溶液最终好氧生物降解性评价方法 CO₂ 生成量法》(英文版)。

本标准根据 ISO 9439:1999 重新起草。在附录 E 中列出了本标准章条编号与 ISO 9439:1999 章条编号的对照一览表。

本标准与 ISO 9439:1999 的主要差异为:在规范性引用文件中引用了我国的标准。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会归口。

本标准主要负责起草单位:天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:靳晓霞、朱传俊、胡兴刚、邵宏谦、白莹、马一骏、李琳、孙继。

本标准为首次制定。

水处理剂可生物降解性能评价方法

CO₂ 生成量法

1 范围

本标准规定了水处理剂可生物降解性能的评价方法。

本标准适用于在实验条件下易溶于水或微溶于水,无挥发性且在实验浓度下对试验微生物无抑制作用的水处理剂(有机物)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(GB/T 603—2002, neq ISO 6353-1: 1982)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, eqv ISO 3696:1987)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

最终好氧生物降解 ultimate aerobic biodegradation

在氧气存在的情况下,化合物或有机质被微生物分解为 CO₂、H₂O 及存在的其他元素的无机盐(矿化作用)并产生新的生物种群的过程。

3.2

初级生物降解 primary biodegradation

化合物在微生物的作用下,使分子结构发生改变(转变)达到某些特性消失的降解过程。

3.3

活性污泥 activated sludge

在溶解氧存在下,利用细菌和其他微生物对废水进行生化处理所生成的絮状物。

3.4

悬浮固体浓度 concentration of suspended solids

一定体积的活性污泥经过滤或离心分离,并在 105℃烘干至恒重所得(活性污泥)的固体质量。

3.5

溶解性有机碳(DOC) dissolved organic carbon

水样中不能通过特定相分离技术去除的有机碳。

注:如在 40 000 m/s² 的速率下离心分离 15 min 或经孔径为 0.2 μm~0.45 μm 的膜过滤。

3.6

总无机碳(TIC) total inorganic carbon

水中源自于 CO₂ 和碳酸盐的所有的无机碳。

3.7

溶解性无机碳(DIC) dissolved inorganic carbon

水中无法用特定相分离技术去除的无机碳。

注：如在 40 000 m/s² 的速率下离心分离 15 min 或经孔径为 0.2 μm~0.45 μm 的膜过滤。

3.8

CO₂ 理论生成量(ThCO₂) theoretical amount of formed carbon dioxide

化合物被彻底氧化所生成 CO₂ 的理论最大值。

注：ThCO₂ 可通过分子式计算，并且用每毫克(或克)待测物所生成 CO₂ 的量(mg)来表示。

3.9

停滞期 lag phase

指从实验开始到降解微生物已驯化并且化合物或有机质的生物降解率已增加到最大生物降解率的 10% 的时间。

注：通常以天计。

3.10

最大生物降解率 maximum level of biodegradation

实验中化合物或有机质的最大生物降解程度，即实验过程中再无比该值更大的生物降解发生。

注：通常以百分率计。

3.11

生物降解期 biodegradation phase

从停滞期结束至达到最大生物降解率 90% 的时间。

注：通常以天计。

3.12

平台期 plateau phase

从生物降解期结束至实验结束的时间。

注：通常以天计。

3.13

预暴露(接触) pre-exposure

为了提高微生物的适应性和选择性，强化接种物对待测物的生物降解能力，在待测物或有机质存在的条件下对接种物进行的预先培养。

3.14

预处理 preconditioning

为提高实验效果，在不含待测物或有机质的条件下，对接种物进行给定条件下的预先培养。

4 方法提要

通过静态实验，可以测定水处理剂(有机物)在好氧微生物作用下的生物降解性能。试验溶液包括无机培养液、作为惟一碳源和能量源的水处理剂(有机碳浓度 10 mg/L~40 mg/L)、从废水处理厂或其它环境中得到的混合接种物。该试液在实验容器中连续搅拌并通以不含 CO₂ 的空气，一般需连续 28 d (参见附录 A)。微生物降解所产生的 CO₂ 用外置的吸收瓶吸收，并用适当的分析方法测定其生成量(参见附录 B)，并与理论生成量(ThCO₂)相比，所得结果用百分率表示。

对于水溶性化合物，可测定 DOC 去除率以获得最终生物降解的补充信息。DOC 去除率可用给定的方法测得(参见附录 D，该方法使用较高浓度的待测物和接种物，可提高实验中潜在的生物降解性能)。如果有特定物质的测定方法，也可以得到初级生物降解的信息。

5 实验环境

在避光或弱光的条件下进行培养,温度 20℃~25℃。

6 试剂和材料

分析方法中,除特殊规定外,只应使用分析纯试剂。

分析方法中所需标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他规定时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

6.1 水,GB/T 6682 三级且不含二氧化碳。

6.2 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)。

6.3 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)。

6.4 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

6.5 氯化铵(NH_4Cl)。

6.6 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

6.7 氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

6.8 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

7 仪器和设备

7.1 实验装置

能通气并带搅拌的玻璃瓶(如锥形瓶)、不能泄露 CO_2 的管道系统。将系统置于恒温室或带有温度调节控制器的环境内(如水浴)。

7.2 不含 CO_2 的空气发生装置

能提供每个实验容器约 50 mL/min~100 mL/min 恒定流量气体的装置(示例参见附录 A)。

7.3 CO_2 分析设备

能保证足够精确度的任何仪器和方法均可。例如 CO_2 或 DIC 分析仪或用碱性溶液完全吸收后的滴定装置(示例参见附录 B)。

7.4 溶解性有机碳(DOC)分析仪(可选)

7.5 离心或过滤装置

用膜过滤(膜孔径在 0.2 μm ~0.45 μm)对有机碳的吸收或损失最小。

7.6 pH 计

7.7 转子流量计

8 试验前的准备

8.1 培养液的制备

8.1.1 溶液 a

磷酸二氢钾(KH_2PO_4)	8.50 g
磷酸氢二钾(K_2HPO_4)	21.75 g
磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	33.40 g
氯化铵(NH_4Cl)	0.50 g

将上述试剂溶于水并稀释至 1 000 mL,pH 值约为 7.4。

8.1.2 溶液 b

称取硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)22.5 g 溶于水,并稀释至 1 000 mL。

8.1.3 溶液 c

称取氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)36.4 g 溶于水中,并稀释至 1 000 mL。

8.1.4 溶液 d

称取氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.25 g 溶于水中,并稀释至 1 000 mL。此溶液用前现配或加一滴盐酸(HCl)酸化以避免沉淀。

1 L 培养液,需加水大约 800 mL,溶液 a 10 mL,溶液 b~d 各 1 mL,然后用水稀释至 1 000 mL。

8.2 试验溶液的制备

8.2.1 待测液

用培养液配制一份待测水处理剂或有机物的待测液,使待测液中有机碳质量浓度在 10 mg/L~40 mg/L 之间。根据待测水处理剂或有机物性质(如毒性)及实验目的的不同,也可采用其他浓度。水溶性较低的化合物可直接加入测试瓶中,准确测定加入量。

8.2.2 参比液

选择一种已知生物降解性能的化合物作为参比物。用培养液配制一份与待测液相同的参比液,其有机碳质量浓度为 20 mg/L 或与待测液有机碳质量浓度相同。

8.2.3 抑制性检测液

根据需要(如,在待测物毒性数据未知的情况下)用培养液配制一份同时含有待测物和参比物的溶液,每种化合物的有机碳质量浓度最好为 20 mg/L。

8.3 接种物的制备

8.3.1 概述

利用活性污泥 8.3.2、8.3.3 和 8.3.4 所述的菌源或其混合物制备接种物,以获得具有足够生物降解活性的微生物种群。通过参比物可检测接种物的活性(见 8.2.2 和第 11 章)。空白产生的 CO_2 量应满足数据有效性标准(见第 11 章)。对接种物进行预处理可有效减少空白的影响,如:使用前用培养液(8.1)冲洗并曝气 1 d~7 d,选择适当体积接种(见注 2)。

注 1: 通常情况下,接种物不应预先暴露于待测物中,使得其在环境中的降解行为有一前置量。在特定情况下,是否预先暴露于接种物取决于实验的目的,在实验报告中必须明确指出(如:降解百分率为 $x\%$,预先暴露在接种物中),并详细说明预先暴露的方法。

注 2: 根据经验,适当体积指:

- 所含菌种可提供足够的生物降解活性;
- 参比物的生物降解率满足要求(见第 11 章);
- 试验溶液中生物个体数目应在($10^3 \sim 10^6$)个/mL 之间;
- 试验溶液中活性污泥的悬浮物质量浓度不大于 30 mg/L;
- 接种物产生的溶解性有机碳应小于待测物初始有机碳质量浓度的 10%;
- 1 000 mL 试验溶液一般需加入接种物 1 mL~10 mL 即可。

8.3.2 取自活性污泥厂的接种物

从主要处理生活污水的污水处理厂的曝气罐或试验室提取的活性污泥样品。混合均匀并测定活性污泥的悬物固体浓度。如果需要,可通过滤网滤去粗糙颗粒并放置浓缩,以便使加入到试验溶液中的活性污泥体积最小。在曝气条件下保存样品,最好当天采集当天使用。取适当体积使试验溶液悬浮物质量浓度为 30 mg/L。

8.3.3 取自于废水的接种物

从主要处理生活污水的污水处理厂的现场流入液、流出液或试验室取样。如需要可通过粗滤去除杂质并浓缩样品(如通过离心分离)。混合均匀,在曝气条件下保存样品,最好当天收集当天使用。使用前静置一小时,再取一定体积的上清液用于接种。

8.3.4 取自地表水的接种物

从适当的地表水中取样,如需要可通过粗滤纸过滤或离心分离来浓缩样品。在曝气条件下保存样品,最好当天收集当天使用。取适当体积用于接种。

9 实验步骤

9.1 试验瓶的准备

- 装有待测液(8.2.1)的待测瓶 2 个(标记为 F_T)；
- 装有培养液和接种物的空白瓶 2 个(标记为 F_B)；
- 装有参比液(8.2.2)的参比瓶 1 个(标记为 F_C)，用来核对实验过程；
- 如需要，准备盛装抑制性检测液(8.2.3)的试验瓶 1 个(标记为 F_I)，用于检测待测物可能存在的抑制作用；
- 如需要，准备盛装只含待测物(8.2.1)，不含接种物的试验瓶 1 个(标记为 F_S)，通过高压灭菌或加入适当的无机毒性物质(如，加入 10 g/L 的 $HgCl_2$ 溶液 1 mL/L)以抑制微生物的活性来检测待测物可能存在的非生物消除作用。在实验开始后两周再加入等量的毒性物质。

9.2 试验装置中 CO_2 气体的清除

如表 1 所示，在试验瓶中加入适量的培养液(8.1)和接种物(8.3)，最终实验体积为 3 L(只要能满足实验结果的有效性，也可采用其他实验体积)。

将实验容器与不含 CO_2 的气体发生装置连接(参见附录 A)。实验系统在设定实验温度下，搅拌、曝气 24 h，彻底排出体系的 CO_2 气体(搅拌时如果产生过多的泡沫，则在不断搅拌的条件下通过顶端曝气装置置换气泡)。预曝气后，将每个试验瓶的空气出口与 CO_2 吸收或测量装置相连接。

9.3 降解开始

根据表 1 在各试验瓶中加入指定浓度的待测液(8.2.1)和参比液(8.2.2)，通以流量 50 mL/min~100 mL/min 的不含 CO_2 的气体，开始试验。

根据 CO_2 的生成速率，在一定计时间隔，选择一种适当、有效、准确的方法(参见附录 B)测定每个试验瓶的 CO_2 释放量。待生成的 CO_2 接近常数(平台期)并且预计不会有进一步的生物降解发生，则可认为试验结束。

通常试验期最长不超过 28 d。如果界时降解已明显开始但尚未到达平台期，则需将试验期延长 1~2 星期。

9.4 降解结束

试验最后一天，测量每个试验瓶的 pH 值。为分解试验瓶中碳酸盐和重碳酸盐，清除 CO_2 ，加入 1 mL~10 mL 盐酸(HCl)，酸化。继续通气 24 h，测定每个试验瓶释放的 CO_2 量。

表 1 测试瓶中待测物和参比物的最终分配

测试瓶	培养液 (8.1)	待测物 (8.2.1)	参比物 (8.2.2)	接种物 (8.3)
F_T 待测物	+	+	—	+
F_T 待测物	+	+	—	+
F_B 空白	+	—	—	+
F_B 空白	+	—	—	+
F_C 接种物核查	+	—	+	+
F_I 抑制作用	+	+	+	+
F_S 非生物消除核查	+	+	—	—

注 1：用常规方法测定吸收瓶中的 CO_2 ，尤其是测定 DIC 时，不能排除实验过程中包含和积累的空气中少量 CO_2 ，因此需减去空白的 CO_2 值，以减少对实验结果的影响。但对非生物消除控制试验(容器 F_S)，上述情况可能导致降解结果明显不可信。因此，建议只在实验结束时测量 F_S 瓶中 CO_2 的生成量。

注 2：如果为提供水溶性待测物生物降解性的补充资料需测量 DOC 去除率，或用特定物质的分析方法确定初始生物降解性能，可参见附录 D。

10 计算

10.1 待测物理论 CO₂ 的生成量

实验容器产生的 CO₂ 理论值 ThCO₂ (以 mg 计), 按式(1)计算:

$$\text{ThCO}_2 = \frac{\rho_c V_L M_1}{M_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_c ——实验容器中待测化合物有机碳质量浓度的数值, 单位为毫克每升(mg/L), 由待测化合物储备液测得或计算出;

V_L ——实验容器中待测溶液体积的数值, 单位为升(L);

M_1 ——CO₂ 的相对分子质量 $M_1=44.0$;

M_2 ——C 的相对原子质量 $M_2=12.0$ 。

参比化合物和抑制溶液的 ThCO₂ 计算方法同上。

10.2 生物降解率

各实验容器(F_T)每一测量间隔的生物降解率 $D_m(\%)$ 按式(2)计算:

$$D_m = \frac{\sum m_{Tt} - \sum m_{Bt}}{\text{ThCO}_2} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\sum m_{Tt}$ ——从实验开始至 t 时刻容器 F_T 所产生 CO₂ 的质量的数值, 单位为毫克(mg);

$\sum m_{Bt}$ ——从实验开始至 t 时刻空白容器 F_B 所产生 CO₂ 的质量的数值, 单位为毫克(mg)。

接种测试瓶 F_C 中参比化合物, 抑制实验 F_I 中含待测物及参比物的混合物, 消除非生物影响实验 F_S 中不减去空白的待测化合物, 都可以用相同方法计算其生物降解程度。

注: 如果通过分析特定物质的实验方法来测量 DOC 的去除率和初级生物降解, 推荐根据附录 D 来计算结果。

10.3 结果的表达

将每个测量区间及各实验容器的 CO₂ 释放量($\sum m_{Tt}$ 和 $\sum m_{Bt}$)及生物降解百分率(D_m)汇总成表格。以时间为函数绘制生物降解曲线, 并指出滞后区间和降解区间。也可绘制 CO₂ 净释放量与时间的曲线。如果重复实验 F_T 得到了对比实验结果(误差<20%), 可绘制平均值曲线。以相同方式绘制参比化合物 F_C 、消除非生物影响测试瓶 F_S 、抑制实验 F_I 的生物降解曲线(参见附录 C)。

在高台区或最大值处确定生物降解率的平均值。如, 当曲线在高台区后降低则表明该生物降解的最大程度即为本实验报告中“待测物的生物降解程度”。

待测物的毒性资料对解释生物降解率结果偏低非常有用。如果容器 F_I 的生物降解率小于 25%, 并且待测物降解不充分, 则可以假定待测物对菌有抑制作用。这种情况下, 应降低实验浓度或采用其他接种物重做。如果容器 F_S 的 CO₂ 释放量较大(大于 10%), 则有可能发生非生物降解过程。

11 实验结果的有效性

11.1 有效性标准

- a) 到第 14 天, F_C 容器中(接种物检测)的生物降解率大于 60%;
- b) 在实验结束时, 3 L 空白实验所释放 CO₂ 质量浓度约为 40 mg/L, 不超过 70 mg/L;
- c) 在实验刚开始时, DIC 的值应小于待测物有机碳值的 5%。

注: 如果 a) 和 b) 不能满足, 则应重新选择接种物。如果 c) 条件不能满足, 检测容器曝气用空气是否真正不含 CO₂。

11.2 抑制作用

当实验包括 F_L (用于抑制作用检测) 容器时, 如果实验结束时 F_L 容器中参比物的生物降解百分率低于 40%, 则可认为待测物对菌有抑制作用。在这种情况下, 建议降低待测物浓度, 重新试验。

11.3 pH 值

在实验结束时,如果 pH 值超出 6~8.5,并且待测物的生物降解率 $<60\%$,则建议降低待测物浓度重新试验或采用附录 D 所述方法校正。

12 实验报告

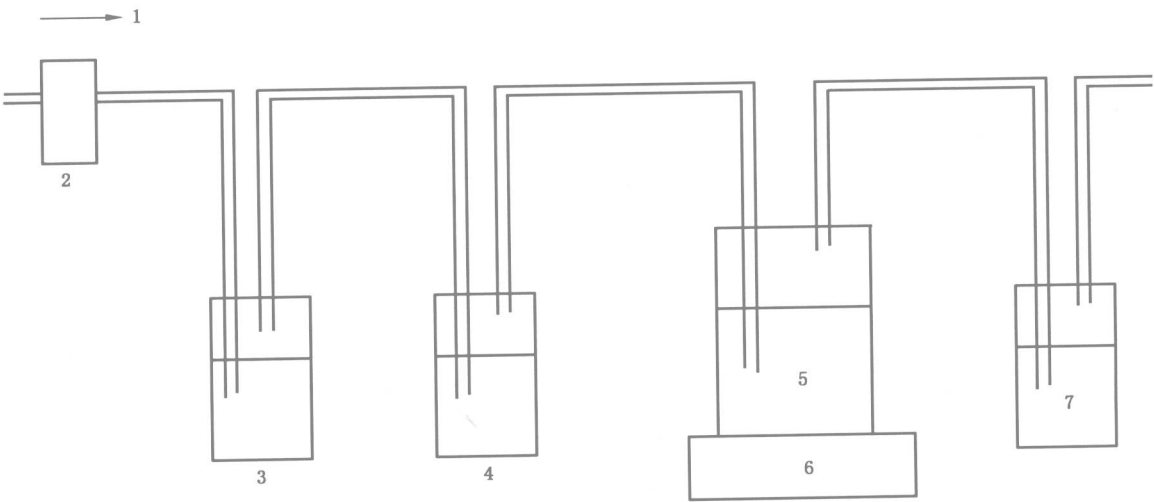
实验报告中应至少包括以下几方面的内容:

- a) 待测物鉴定的所有必要信息;
- b) 所有测得数据(可采用表格形式)以及降解曲线;
- c) 所用待测物浓度, ThCO_2 值,在待测物可水溶的情况下,给出该浓度的 DOC 值;
- d) 所用参比化合物的名称及所测得的该化合物的生物降解性;
- e) 实验中采用的接种物的来源、特性、浓度或体积以及预处理中的所有信息;
- f) 所用 CO_2 分析系统的主要特征;
- g) 实验中的培养温度;
- h) 如果有 DOC 去除百分率或初级生物降解率,也应记录在报告中;
- i) 如果包括容器 F_s (非生物去除),则应记录该降解率;
- j) 如果包括容器 F_1 (生物作用的抑制性检测),则应记录该降解率并说明该待测化合物的毒性;
- k) 实验失败的原因;
- l) 标准步骤的任何改变或其他任何有可能对结果产生影响的情况。

附 录 A
(资料性附录)

二氧化碳测定系统的原理

如图 A.1 装配容器并用气密性良好的管子连接。实验体系通以不含 CO₂ 的空气,流量 50 mL/min ~100 mL/min,维持恒定低压,通过数气泡或选用合适的气体流量计监测气体流量。使用人工合成的不含 CO₂ 的空气或压缩空气需将气体通过一个装有干苏打石灰的容器或至少两个装有 500 mL NaOH 水溶液($c=10\text{ mol/L}$)的洗气瓶以除去 CO₂。另一装有 100 mL Ba(OH)₂ 溶液($c=0.012\ 5\text{ mol/L}$)的实验瓶用来通过浊度显示空气中是否含有 CO₂。显示瓶和测试瓶之间可再连接一空瓶以防止吸收液残留。在测试瓶中如果有生物降解发生,产生的 CO₂ 气体将被后面的吸收瓶所吸收,该过程详见附录 B。



- 1——压缩空气;
- 2——流量计;
- 3——二氧化碳吸收瓶(NaOH 溶液);
- 4——二氧化碳显示瓶[Ba(OH)₂ 溶液];
- 5——测试瓶;
- 6——搅拌器;
- 7——二氧化碳吸收瓶[Ba(OH)₂ 溶液或 NaOH 溶液]。

图 A.1 二氧化碳测定系统示意图

附录 B
(资料性附录)
二氧化碳释放量测定实例

B.1 DIC 法测定 CO₂

B.1.1 方法提要

用 NaOH 溶液吸收所释放的 CO₂,采用无需茱化或氧化的 DOC 分析仪测定溶解性无机碳(DIC)。

B.1.2 试剂和材料

分析方法中,除特殊规定外,只应使用分析纯试剂。

分析方法中所需标准溶液,在没有注明其他规定时,按 GB/T 601 规定制备。

B.1.2.1 氢氧化钠标准溶液:c(NaOH)约 0.05 mol/L。

B.1.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和

B.1.3.1 DOC 分析仪。

B.1.4 测定步骤

将两个吸收瓶与测试瓶相连,每个吸收瓶中至少装 100 mL NaOH 标准溶液。用一个小虹吸管密封最后一个吸收瓶的出口以防止空气中的 CO₂ 导入 NaOH 标准溶液中。在 CO₂ 测定当天,拆下离测试瓶最近的吸收瓶,取一定体积的溶液测定 DIC 值(如 10 mL)。用后一个吸收瓶替换该吸收瓶,再加一个装有新配制 NaOH 标准溶液的吸收瓶。在实验最后,酸化测试液,测定两个吸收瓶的 DIC。同时测定氢氧化钠标准溶液的 DIC 值,作为计算 CO₂ 生成量时的空白值(ρ_B)。

CO₂ 的生成量 m_{Ti}(mg)按式(B.1)计算:

$$m_{Ti} = \frac{(\rho_T - \rho_B)V \times M_1/M_2}{10^3} \dots\dots\dots (B.1)$$

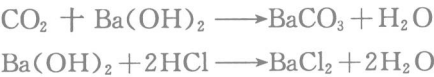
式中:

- ρ_T——t 时刻待测瓶 F_T 中 NaOH 标准溶液的 DIC 浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_B——t 时刻空白瓶 F_B 中 NaOH 标准溶液的 DIC 浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- M₁——CO₂ 的相对分子质量 M₁=44.0;
- M₂——C 的相对原子质量 M₂=12.0。
- V——所取待测瓶 F_T 中 NaOH 标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

B.2 氢氧化钡滴定法

B.2.1 方法提要

反应产生的 CO₂ 与氢氧化钡[Ba(OH)₂ · 8H₂O]反应生成 BaCO₃ 沉淀。CO₂ 生成量通过用盐酸标准滴定溶液滴定剩余的 Ba(OH)₂ 而得。反应方程式如下:



B.2.2 试剂和材料

分析方法中,除特殊规定外,只应使用分析纯试剂。

分析方法中所需标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他规定时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

B.2.2.1 水,GB/T 6682 三级且不含二氧化碳。

B.2.2.2 氢氧化钡标准溶液： $c[\text{Ba}(\text{OH})_2]$ 约 0.025 mol/L。

将 8.0 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 000 mL 水中配置成浓度为 0.025 mol/L 的溶液。建议一次性配足实验所需用量(如 5 L)。过滤除去溶液中的杂质并用盐酸标准滴定溶液标定其浓度。密封贮存，防止吸收空气中的 CO_2 ，保持溶液澄清。

B.2.2.3 盐酸标准滴定溶液： $c(\text{HCl})$ 约 0.05 mol/L。

B.2.2.4 酚酞指示液：10 g/L 乙醇溶液。

B.2.3 分析步骤

分别移取 100.00 mL $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 标准溶液于三个吸收瓶中。根据待测水处理剂或有机物的性质和数量的不同调整吸收液的体积。在试验过程中，当第一个吸收瓶由于吸收了 CO_2 而产生 BaCO_3 沉淀使溶液变浑浊，而第二个吸收瓶尚未浑浊时，定期地在测定当天拆下离试验瓶最近的吸收瓶，用盐酸标准滴定溶液滴定。吸收瓶拆下后，立即用塞子密封以避免吸收空气中的 CO_2 。顺次前移剩余两个吸收瓶，并在最后再新连接一个装有 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 标准溶液的吸收瓶。

可以根据需要进行上述步骤。通常在实验刚开始时，需要每隔一天滴定一次，当实验到达平台区时则只需每五天滴定一次。以完全相同的方法处理装有待测物、参比物、空白、抑制作用核查以及接种物核查的试验瓶。

吸收瓶拆下后，立即用盐酸标准滴定溶液滴定全部(100 mL)或其 1/2 或 1/3 体积的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 标准溶液，并记录中和所需的盐酸标准滴定溶液的体积。

B.2.4 计算

吸收瓶所吸收的 CO_2 的质量 m_t (mg)按式(B.2)计算：

$$m_t = (V_0 - V_t)c M/2 \quad \dots\dots\dots(\text{B.2})$$

式中：

V_0 ——实验开始时 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 标准溶液所耗盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V_t —— t 时刻 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 标准溶液所耗盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

c ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度的数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

M —— CO_2 摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=44.0$)。

附录 C
(资料性附录)
生物降解曲线示例

生物降解曲线示例

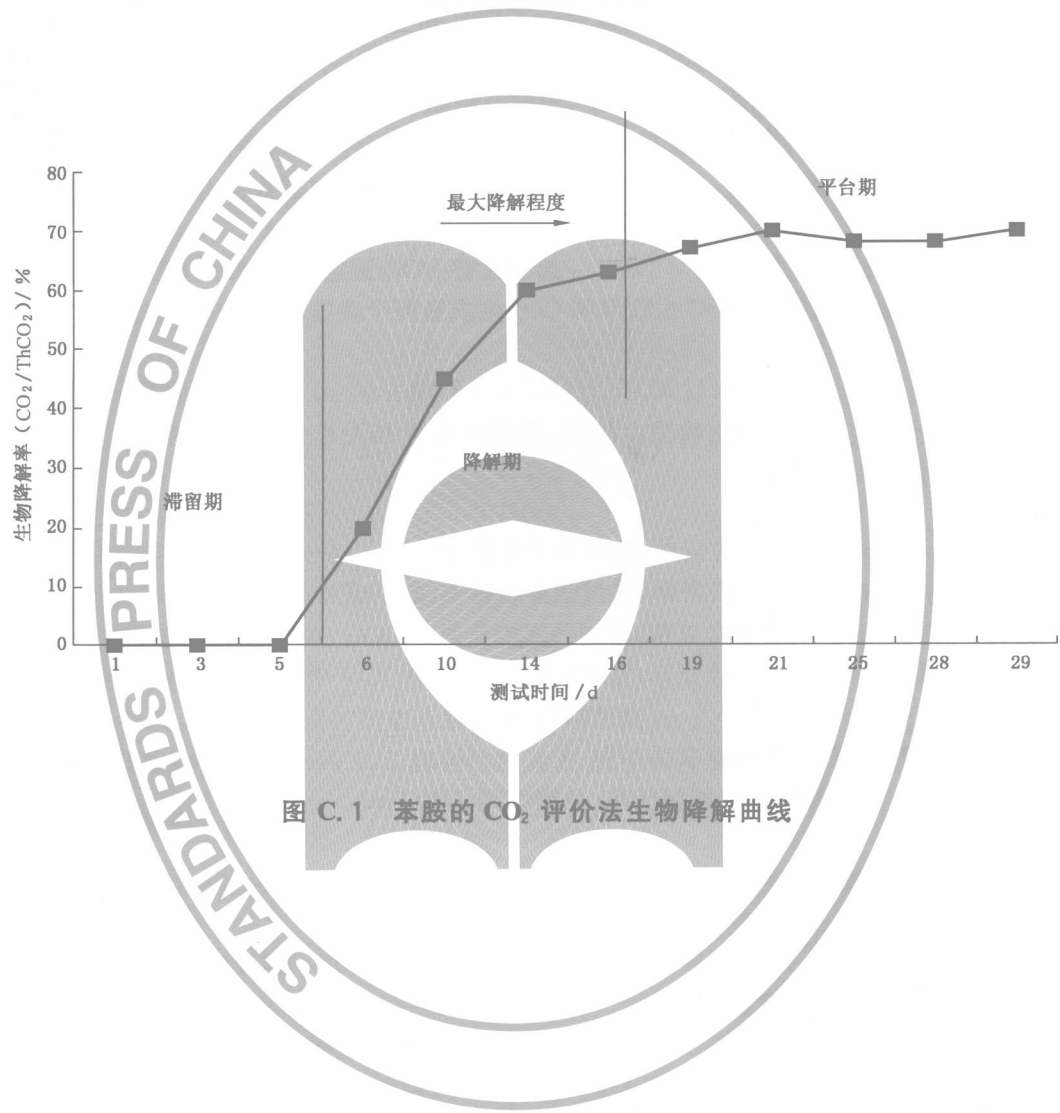


图 C.1 苯胺的 CO_2 评价法生物降解曲线

附 录 D
(资料性附录)
CO₂ 与 DOC 联合测定法

D.1 测定范围和原理

在单次实验体系中,CO₂ 生成量法中包括两个不同且相互独立的变量,DOC 去除率和 CO₂ 生成量;后者对于生物降解是一个明确的参数,因此提供的信息更可靠。本实验法只适用于水溶性良好的待测物,尤其是在较高接种物和待测物浓度条件下,测定待测物更高的降解潜力时更为适用。本方法不仅用于测定生物降解性,而且也可以代替仅靠 DOC 去除率评价吸附性化合物的非生物消除实验。

与 CO₂ 生成量法测定原理相同。除此之外,在实验开始和终了时或在驯化期定期取样测定 DOC 值,计算 DOC 去除率。

若有某种特定物质的分析方法,可与 DOC 一起或代替 DOC 测定待测物的初级生物降解性。

如果 CO₂ 生成量法中采用了 DOC 去除率和 CO₂ 生成量两个参数,则应在实验报告中指出。

D.2 培养液

如果如附录中所述接种物和待测物浓度较高,则缓冲容量和无机介质中营养物含量都需要增加。此时可采用下列优化过的培养液:

D.2.1 溶液 a

溶解	
磷酸二氢钾(KH ₂ PO ₄)	13.6 g
磷酸氢二钠(Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O)	26.9 g
氯化铵(NH ₄ Cl)	2.0 g
用水定容到	1 000 mL

D.2.2 溶液 b

硫酸镁(MgSO₄ · 7H₂O)22.5 g 溶解于水,并定容到 1 000 mL。

D.2.3 溶液 c

氯化钙(CaCl₂ · 2H₂O)36.4 g 溶解于水,并定容到 1 000 mL。

D.2.4 溶液 d

氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O)0.25 g 溶解于水,并定容至 1 000 mL。加一滴盐酸酸化以避免沉淀。

D.2.5 溶液 e(微量元素溶液,可选)

在 10 mL 盐酸(HCl)水溶液(25%,7.7 mol/L)中溶解下列物质:70 mg ZnCl₂,100 mg MnCl₂ · 4H₂O,6 mgH₃BO₃,190 mgCoCl₂ · 2H₂O,240 mg NiCl₂ · 6H₂O,36 mg Na₂MoO₄ · 2H₂O,33 mgNa₂WO₄ · 2H₂O,26 mg NaSeO₃ · 5H₂O,用水定容至 1 000 mL。

1 L 培养液,加大约 800 mL 水、100 mL a 溶液、b~e 溶液各 1 mL,然后用水定容至 1 000 mL 并测量其 pH 值。

D.3 接种物

使用与 8.3 中相同的接种物。活性污泥的悬浮固体质量浓度可增加至 150 mg/L。此时使用优化后的培养液。

D.4 实验步骤

实验环境同第 5 章。

实验容器同第 9 章。所有测试瓶如 7.1 所述配有磁力搅拌棒。每个测试瓶的顶部留一个带阀门的采样口用于取样测定 DOC 或分析特定物质。取样时无需振荡。参照附录 B 连接测试瓶与吸收瓶。

加入标准的或优化过的培养液和接种物。通常情况下加入的待测物(8.2.1)或参比物(8.2.2)的有机碳质量浓度为 40 mg/L,最终实验体积为 1 500 mL,曝气,搅拌。不含 CO₂ 的空气流量 150 mL/h~300 mL/h(参见附录 A),接种物悬浮固体质量浓度 150 mg/L。

如第 9 章所述,在一定时间间隔内取足够量的样品(如 15 mL)平行测定 DOC。如第 9 章和附录 B 所述测定 CO₂ 生成量。取样测定 DOC 或分析特定物质后,同时取样监测测试瓶中 ThCO₂ 的变化。此时 10.1 公式(1)中的 V_L 为新的体积数。

如果实验过程中不能跟踪测定 DOC 去除率,则可只在实验开始和结束(酸化前)时取样测定 DOC 的值。此时无需特殊的测试瓶。

如果有合适的特定物质分析方法,则应测定初始生物降解率,即测定取出样品中待测物的含量。

D.5 以 CO₂ 生成量为依据计算生物降解率

按 10.1 中给定的方法计算。

D.6 DOC 去除率的计算

待测瓶 F_T 中溶解性有机碳 D_C 的去除百分率(%)按式(D.1)计算:

$$D_C = \left[1 - \frac{\rho_{CTt} - \rho_{CBt}}{\rho_{CT0} - \rho_{CB0}} \right] \times 100 \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

- ρ_{CT0}——0 时刻时测试瓶 F_T 中 DOC 的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_{CB0}——0 时刻时空白瓶 F_B 中 DOC 的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_{CTt}——t 时刻时测试瓶 F_T 中 DOC 的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_{CBt}——t 时刻时空白瓶 F_B 中 DOC 的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L)。

对于吸附型物质,必须测定接种物加入前的 ρ₀ 并可忽略 ρ_{B0}。

参比物 F_C、非生物去除核查 F_S 以及抑制性核查 F_I 的生物降解性用相同的方法计算。

D.7 初始生物降解率的计算

当使用待测物分析法时,待测物的初始生物降解率 D_S(%)按式(D.2)计算:

$$D_S = \frac{\rho_s - \rho_T}{\rho_s} \times 100 \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

- ρ_T——t 时刻 F_T 容器中待测物质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_s——t 时刻 F_S 容器中待测物质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L)。

D.8 实验结果的表达

汇总并处理实验数据,如 10.3,绘制去除率曲线。

D.9 可信度标准

见 11.1。如果使用了较高浓度的接种物(150 mg/L, 参见 D.3),则实验结束时空白瓶中 CO₂ 的质量浓度应大约为 150 mg/L。

附 录 E
(资料性附录)

本标准的章条编号与 ISO 9439:1999 章条编号对照

表 E.1 给出了本标准章条编号与 ISO 9439:1999 章条编号对照一览表。

表 E.1 本标准章条编号与 ISO 9439:1999 章条编号对照

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
1	1
2	—
3	2
3.1~3.14	2.1~2.14
4	3
5	4
6	5
6.1	5.1
6.2~6.8	—
7	6
7.1~7.6	6.1~6.6
7.7	—
8	—
8.1	5.2
8.1.1~8.1.4	5.2.1~5.2.2
8.2	7.1
8.2.1~8.2.3	7.1.1~7.1.3
8.3	7.2
8.3.1~8.3.4	7.2.1~7.2.4
9	7.3
10	8
10.1~10.3	8.1~8.3
11	9
11.1~11.3	9.1~9.3
12	10
附录 A	附录 A
附录 B	附录 B
附录 C	附录 C
附录 D	附录 D
附录 E	—