

应用质子变化滴定测量法监测氨氧化的化学计量关系

张欣¹, 张代钧^{1, 2*}, 张文阁¹, 卢培利¹

(1. 重庆大学环境科学系, 重庆 400030; 2. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘要:开发了一套监测批式废水生物处理系统质子变化的自动滴定测量装置. 装置由批式反应器、数据自动采集与保存系统和药品自动投加系统组成. 通过实际测量活性污泥氨氧化反应中氢离子产生量与氨消耗量的化学计量比值, 考察自动滴定测量装置的测试精度. 在 1L 的反应器中改变氨氮浓度(以 N 计)分别为 1.67、3.33、8.33、16.66 和 30.00 mg/L 下实测比值与其理论值十分接近, 相对误差在 2.09% ~ 6.34% 之间; 保持氨氮浓度 16.66 mg/L, 在 1、2、3 和 4 L 的反应器中实测比值相对误差在 2.09% ~ 18.57% 之间, 随反应器体积增大而明显增大. 反应器系统中的碳酸氢盐和氨盐缓冲体系, 特别是在较大容积反应器中的滴定动态效应是导致测试误差的重要原因. 研究成果为滴定测量方法在废水生物处理过程中监测质子变化提供了一种重要方法.

关键词:质子变化; 滴定测量; 活性污泥; 氨氧化; 化学计量

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1590-06

Monitoring the Stoichiometric Relation of Ammonium Oxidation with the Titrimetry of Hydrogen Ion Variation

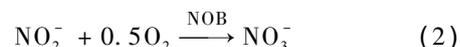
ZHANG Xin¹, ZHANG Dai-jun^{1, 2}, ZHANG Wen-ge¹, LU Pei-li¹

(1. Department of Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. Key Laboratory for the Resources Exploitation and Environmental Disaster Control Engineering in Southwest China, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: A set of automatically titrimetric system to monitor the hydrogen ion variation during biological wastewater treatment process in a batch bioreactor was developed, which consists of a batch bioreactor, data auto-acquisition and preservation unit, and titrant auto-dosing unit. The accuracy of measurement for the system was evaluated by measuring the stoichiometric ratio of hydrogen ion production amount to ammonium consumption amount of ammonium oxidation in an activated sludge system. The ratios measured in a 1L bioreactor with NH_4^+ -N concentrations of 1.67, 3.33, 8.33, 16.66 and 30.00 mg/L as N respectively were very close to the theoretical value, and the relative errors were among 2.09% - 6.34%. However, the relative errors in bioreactors of 1, 2, 3 and 4 L with NH_4^+ -N concentration of 16.66mg/L as N were among 2.09% - 18.57%, and increased significantly with accretion of the volume of bioreactor. The buffers of bicarbonate and the ammonium, especially the titrimetric dynamic effects in a larger bioreactor are the primarily factors resulting in errors. This study provides an important approach for monitoring hydrogen ion variation in the process of biological wastewater treatment by titrimetry.

Key words: hydrogen ion variation; titrimetry; activated sludge; ammonium oxidation; stoichiometry

近年来,对废水生物处理各生物化学反应中氧气利用和/或质子变化的研究在不断深入.关于有机碳 COD 好氧降解、硝化过程中氨氮、亚硝态氮的转化与氧气利用和/或质子变化^[1-8],反硝化过程中 COD、亚硝态氮及硝态氮等转化与质子变化^[9-11],以及生物除磷好氧和厌氧代谢过程主要物质转化与氧气利用和/或质子变化的化学计量关系^[12]已经取得重要进展.废水生物脱氮硝化过程是 2 步生化反应,在氨氧化菌(ammonia oxidizing biomass, AOB)和亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing biomass, NOB)作用下将 NH_4^+ -N 依次氧化为 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N, 理论化学计量方程式分别见方程(1)和(2).



基于硝化过程消耗氧气和产生 H^+ 这 2 个显著特征,呼吸测量和滴定测量被单独或联合用于硝化过程动力学参数估计^[1-3, 8]、模型校核^[7]以及过程控制等^[13-17]. Carvallo 等^[2]应用呼吸测量对生物膜反应器中的硝化细菌活性进行监测,并估计了其动力学参数; Gernaey 等^[3]应用一套非线性参数估计算法对滴定测量数据进行模拟,得到了活性污泥中

收稿日期: 2009-10-16; 修订日期: 2009-11-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908241); 教育部博士点专项科研基金项目(SRFDP20090191110002); 重庆市大渡口区科委 2009 科技计划项目

作者简介: 张欣(1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: zhxin_512@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

微生物 *Nitrosomonas* 的动力学参数估计值; Jubany 等^[7]应用呼吸测量数据对亚硝酸盐氧化模型参数进行了估计、校核及验证; Gapes 等^[13]应用滴定测量对硝化过程进行监测, 实现了硝化过程 3 个重要的过程速率 r_{NH_4} 、 r_{NO_2} 、 r_{NO_3} 的在线估计; Ciudad 等^[15]应用呼吸测量和滴定测量技术, 分别估计了 AOB 和 NOB 的氧气和底物的动力学参数; Fiocchi 等^[17]应用滴定测量法自动监测 SBR 工艺的硝化过程, 获得硝化速率随时间的变化趋势. 国内在这方面的研究工作比较缺乏, 主要受限于测量技术和仪器的开发. 在国外, 已经开发出几种商用呼吸仪和滴定单元^[18]以及 TOGA 滴定测量仪^[19]. 在国内, Lu 等^[20, 21]开发出具有高频率、高精度和高自动化程度的混合呼吸测量仪, 能够对异养菌和硝化菌的氧利用特性做出快速响应, 进而表征基质种类、浓度、pH 和毒性物质等对活性污泥系统运行状态的影响^[22, 23], 尚鲜见关于滴定测量方法开发与应用方面的报道, 仅有关于应用 pH 值等信号对生物短程脱氮过程监测控制的报道^[24, 25]. 本研究研发了一套自动滴定测量装置, 通过实际测量活性污泥系统氨氧化反应中 H^+ 产生量与氨氮消耗量的化学计量值评估自动滴定测量装置的测试精度, 以期将滴定测量法应用于废水生物处理过程监测积累基础资料.

1 材料与方法

1.1 自动滴定测量仪

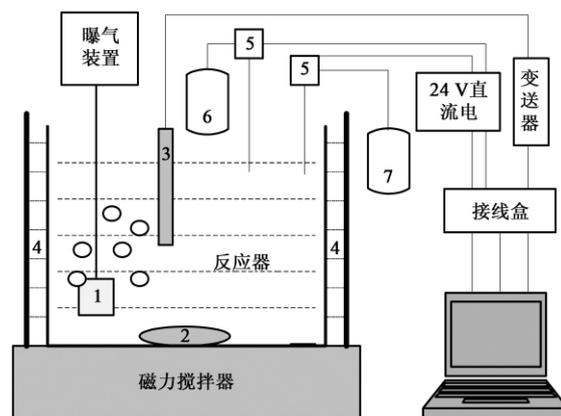
图 1 为自动滴定测量仪装置示意. 它是课题组已申请国家发明专利的简化版^[26], 主要由批式反应器、数据自动采集与保存系统与药品自动投加系统组成.

1.1.1 反应器系统

圆柱形生物反应器由有机玻璃制成; 反应器内装有曝气头, 为反应器内混合液提供足够溶解氧; 反应器被放置在恒温水槽中, 确保试验过程温度恒定; 反应器底部为磁力搅拌器, 反应器内的转子搅拌保证混合液均质.

1.1.2 数据采集与药品自动投加系统

一个 pH 电极 (Mettler Toledo Inpro4250) 被置于反应器混合液中, 实时测定混合液的 pH 值; pH 电极与一个 pH 变送器 (Mettler Toledo pH2100e, 分辨率 0.01pH, 精度 $\pm 0.03\text{pH}$) 相连; pH 变送器显示 pH 测量值并以 4~20 mA 电流信号形式将其输出; 电流信号通过接线盒 (National Instruments, SCB-68) 装载入计算机的数据采集卡 (National



1. 曝气头; 2. 搅拌转子; 3. pH 电极; 4. 恒温水槽;
5. 微量泵; 6. 碱剂瓶; 7. 酸剂瓶

图 1 自动滴定测量仪装置示意

Fig. 1 Configuration of the titrimetric system

Instruments, M Series) 用 LabVIEW 软件进行采集; 基于 LabVIEW 软件平台自行开发的程序把电流信号转换为 pH 数值, 同时对 pH 值进行显示和保存. 程序对当前测量 pH 值进行判断, 当不满足程序设定要求时计算机输出电平信号; 信号经过数据采集卡和接线盒输送至 24 V 直流电控制电路. 该 24 V 直流电为用于药品投加的微量泵 (Bio-Chem Valve, 120SP24504EE) 提供工作电压, 当信号到来时, 24 V 直流电接通, 微量泵开始工作, 达到程序设定的投加量后停止, 待下次信号到来时再次工作, 如此反复, 以保证反应器中 pH 值稳定在设定范围内.

1.1.3 LabVIEW 软件程序算法

程序流程图如图 2, 实现了测量信号的滤波处理、pH 值的实时显示和保存、pH 值的自动比较与判别以及对药品投加泵的自动控制. 数字滤波的目的是消除信号在传输过程中受到外界电磁干扰等产生的测量噪声, 提高数据采集的稳定性和可靠性. 每隔一段时间 (例如 5s), 程序会对当前采集的 pH 值与已经设定的基准值 pH_{st} 进行比较, 当测量 pH 值高于 $\text{pH}_{\text{st}} + \Delta\text{pH}$ 时 (ΔpH 通常设为 0.03), 程序产生固定周期的信号, 信号经数据采集卡输出计算机, 并经接线盒输至酸微量泵控制电路, 电路接通, 该微量泵进入工作状态, 向反应器中投入固定量的酸溶液; 同理, 当测量 pH 值低于 $\text{pH}_{\text{st}} - \Delta\text{pH}$ 时, 程序产生信号, 输出计算机后控制另一微量泵开始工作, 向反应器中投加一定量的碱溶液; 当 pH 值落在设定区间时, 程序不产生信号, 2 台微量泵均不工作, 确保系统 pH 总在设定范围内或附近波动. 每隔固定时段

(如 1 min), 程序实时显示并保存当前累计投加的酸和碱试剂量. 累计净投加量 (即用碱投加量减去酸投加量的结果) 反映系统内氢离子变化量 (hydrogen ion variation amount, HVA), 对 HVA 求导运算得到氢离子变化速率 (hydrogen ion variation rate, HVR).

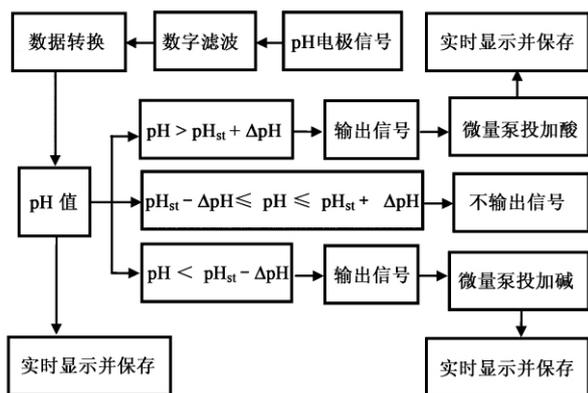


图 2 自动滴定测量过程流程图

Fig. 2 Flow chart of the software for the titrimetric system

1.2 活性污泥氨氧化在线监测试验

从重庆市某污水处理厂取回曝气池的硝化污泥, 沉淀后弃去上清液, 用自来水洗涤 2~3 次, 以去除残留的基质和可能有毒的生物代谢产物. 试验前用少量 NH_4Cl 基质对污泥驯化几次. 取上述污泥适量置于图 1 的反应器中, 加入适当比例自来水, 使污泥浓度 (以 MLSS 计) 为 4 000 mg/L 左右, 开启曝气

和搅拌设备, 待污泥处于内源呼吸后, 投加已知量的 NH_4Cl 溶液进行滴定试验; 待反应结束, 污泥重新进入内源呼吸后, 重复滴定试验. 试验温度保持在 25°C , DO 浓度 $> 2.0 \text{ mg/L}$.

分别进行了 2 组试验: 第 1 组试验在容积为 1L 的反应器中进行, 氨氮浓度 (以 N 计, 下同) 分别为 1.67、3.33、8.33、16.66 和 30.00 mg/L, 每个浓度重复 5 次; 第 2 组试验在固定氨氮浓度 16.66 mg/L 下进行, 反应器体积分别为 1、2、3 和 4 L, 试验重复 5 次. 滴定剂分别是 0.010 0 mol/L 的 HCl 溶液和 0.089 5 mol/L 的 NaOH 溶液 (在低氨氮浓度下, 使用 0.044 7 mol/L 的 NaOH 溶液以防止滴定剂浓度过高导致的滴定过量). pH_{st} 设为 7.60, ΔpH 设为 0.03, 试验过程中保持系统 pH 在 (7.57, 7.63) 范围内. 整个试验中投加的物质体积占混合液总体积的 1% 左右, 每个周期内微生物生长不超过初始污泥浓度的 1%, 混合液体积和污泥浓度变化可以忽略.

2 结果与分析

2.1 不同氨氮浓度下的滴定试验

表 1 为不同氨氮浓度下的滴定试验统计. 结果显示, 实测比值在 2.04~2.13 之间, 均大于理论值 2, 与理论值间的相对误差在 2.09%~6.34% 之间, 变异系数 CV 在 1.50%~4.75% 之间, 试验重现性较好.

表 1 不同氨氮浓度下的滴定试验统计结果

Table 1 Statistical results of the titrimetric experiments under different substrate concentrations

试验历时 /min	氨氮浓度		平均滴定量 /mmol · L ⁻¹	实测 比值	相对误差 /%	变异系数 /%
	/mg · L ⁻¹	/mmol · L ⁻¹				
20	1.67	0.119	0.253	2.127	6.34	3.16
40	3.33	0.238	0.493	2.070	3.49	1.50
60	8.33	0.595	1.251	2.102	5.11	4.75
105	16.66	1.190	2.430	2.042	2.09	2.75
190	30.00	2.143	4.480	2.090	4.52	4.42

2.2 不同反应器容积下的滴定试验

为进一步考察反应器体积对测量结果的影响, 在保持底物浓度为 16.66 mg/L、反应器体积分别为 1、2、3 和 4 L 时, 实测 r 与理论值间的相对误差分别是 2.09%、2.44%、-10.00% 和 -18.70%, 变异系数 CV 在 2.75%~5.29% 之间, 试验重现性均较好. 相对误差随反应器体积增大而增大, 3 L 和 4 L 下的误差为负, 分别约为 1 L 下误差的 5 倍和 9 倍. 因此, 自动滴定测量装置的反应器适宜取较小体积.

2.3 氨氧化过程质子变化累积量与质子变化速率

图 3 为 1L 反应器中、氨氮浓度 16.66 mg/L 下氨氧化过程的质子变化累积量 (HVA) 与质子变化速率 (HVR). 图 3 未给出过程氨氮浓度变化曲线, 原因有二: ①反应器体积仅 1 L, 多次采样势必会对反应器内混合液体积造成影响, 从而影响滴定测量准确度; ②试验过程历时太短, 而采样分析的滞后性较大, 分析得到的数据难以代表过程氨氮浓度变化.

3 讨论

3.1 试验误差分析

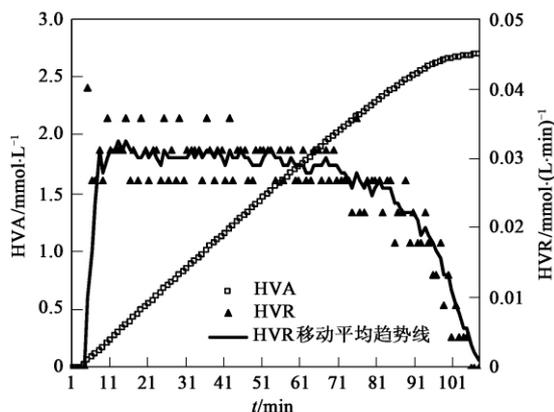


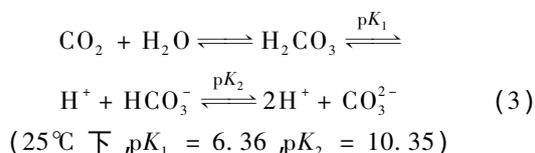
图3 氨氮浓度 16.66 mg/L 下测得的 HVA 和 HVR 曲线

Fig. 3 Profiles of HVA and HVR measured at 16.66 mg/L of ammonium

试验结果表明,用滴定方法监测氨氧化反应中 H^+ 的化学计量系数与理论值间存在一定误差,但总体上误差在可接受的范围内,特别是在 1 L 反应器内平均误差仅为 4.31%,因此,应用自动滴定测量方法能够对活性污泥氨氧化反应的质子变化进行有效计量.造成试验测试误差有以下多个方面的原因.

3.1.1 碳酸氢盐缓冲体系

碳酸氢盐缓冲体系是废水处理系统中广泛存在的最重要的缓冲体系之一,在无机碳各组间的平衡受 pH 值强烈影响的同时,它们的平衡亦会对系统 pH 值造成一定影响.根据平衡方程式(4),当 pH 值在 7 左右时,溶液中大部分无机碳以 HCO_3^- 形式存在.当对溶液进行曝气时,一部分 CO_2 会被吹脱,导致平衡左移,造成质子损失,pH 值增大.从空气溶入的 CO_2 和有机物降解产生的部分 CO_2 ,导致平衡右移,pH 值减小. CO_2 吹脱和产生这 2 种过程恰好对 pH 值产生相反的影响,Yuan 等^[27]结合物质守恒和化学平衡给出了质子产生量 HP_{CO_2} 的计算公式(5).在本试验中,整个滴定过程 pH 值均保持在 7.5 左右,对避免碳酸氢盐缓冲体系的影响起到一定作用,但是 pH 7.5 高于 pK_1 值 6.36,平衡始终保持向右移动的微弱趋势,消耗更多的 NaOH 滴定剂,导致实测 r 值偏高.



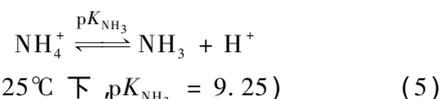
$$HP_{CO_2} = \frac{CO_{2\text{production}} - CO_{2\text{stripping}}}{1 + 10^{pK_1 - pH}} \quad (4)$$

式中, $CO_{2\text{production}}$ 、 $CO_{2\text{stripping}}$ 为 CO_2 产生和吹脱量;pH

为系统 pH 值.

3.1.2 氨盐缓冲体系

氨是氨氧化反应的底物,在本试验中投加 NH_4Cl 作为反应底物,弱碱的氨盐平衡系统始终存在,见平衡方程式(6).在 pH 接近中性时,大部分氨氮以离子态(NH_4^+)存在,已有研究结果证明在氨氧化反应中氨氮都是以 NH_3 分子形态被利用,故此平衡会右移;同时,由于不断曝气、搅拌导致的氨的挥发也会促使平衡右移,产生 H^+ .因此,该体系也会导致实测 r 值偏高.



3.1.3 仪器系统自身误差

上述 2 个因素是造成第一组试验中实测比值偏高的主要原因.然而,在第 2 组试验中,随着反应器体积增大误差在增大,推测其原因是,反应器体积越大动态效应越显著,曝气、搅拌等越不易均匀,对 pH 电极测量值的影响也越大,测量值的代表性越差.3 L 和 4 L 反应器中呈现较大负误差可能是由于过大的反应器内液体分布不均匀所导致的滴定测量动力学滞后,电极测量值仅能代表其周边液体 pH 值,而此时其它部分液体已经发生了氨氧化反应,pH 已有所降低,这样导致试验滴定量低于实际所需滴定量.实际上,当反应器体积较大时出现负误差的现象在额外进行的清水试验中也得到证实,即在 2.5 L 反应器中充入自来水,投加定量的 HCl 或 H_2SO_4 ,用自动滴定测量仪滴定上述 NaOH 溶液至设定值 7.8 (此值为常温下自来水的平衡 pH 值),投加值与滴定值均以 mol/L 为单位进行记录,滴定量与投加量的平均误差为 -9.16%,说明当反应器体积较大时 pH 电极测量值不能正确反映活性污泥系统中生物化学反应的质子变化.因此,自动滴定测量装置应采用小体积反应器.

虽然自动滴定测量仪采用高精度的 pH 在线测量系统和微量泵投加系统,但仪器误差不可完全忽略.例如,当 pH 测量出现滞后以及微量泵的脉冲体积偏离标准值(50 μL)时,均会影响测试结果的精度.pH 电极的响应时间低于 1 s,pH 测量系统的滞后性很小;自吸式微量泵每次可定量射出 50 μL 液体,相对标准偏差低于 1%.

3.2 自动滴定测量装置优越性

本研究所开发的自动滴定测量装置有显著的优势:①每个批实验历时从几十 min 到几 h 不等,试验

时间跨度大,所有滴定测量完全自动完成,滴定准确度及精度高,数据采集频率和测试效率高;②可实时根据系统 pH 值大小判断投加药品,使系统 pH 值总能及时稳定在设定 pH 值左右;③国外已经开发的滴定单元等均以电磁阀作为药品投加系统,但电磁阀不稳定,脉冲流量需要定期校核,Gernaey 等^[3]报道称使用时每天需校核 2 次,而本研究开发的滴定装置以高精度微量泵取代电磁阀进行药品投加,大大降低了仪器误差和不稳定性;④自动滴定测量仪滴定速度的快慢反映了氨氧化反应的快慢,得到的滴定数据不仅能够用于计算反应物(氨氮)和反应产物(H^+)的量,还可通过对 HVA 一阶求导得到氨氧化过程氢离子变化速率 HVR,如图 3. HVR 可被用于废水生物处理过程动力学研究,例如 Petersen 等^[28]分别使用 HVR 和 OUR 测量数据进行 2 步硝化模型参数校核,经校核的参数精度都较高,但使用 HVR 测量数据进行校核时的收敛速度更快;Gernaey 等^[4, 29]的研究发现使用 OUR 和 HVR 测量数据可以改进碳源好氧降解模型参数估计的置信区,并可同时估计细胞产率系数(Y_H)和细胞氮含量(i_{NBM});Sin 等^[30]通过使用间歇试验的 OUR 和 HVR 测量数据,对包含 CO_2 非线性传输过程的碳源好氧降解进行了校核,为利用 OUR 和 HVR 测量数据校核活性污泥好氧模型(碳氧化和硝化过程模型)提供了很好的基础.特别需要指出,自动滴定测量方法可用于废水处理生物过程中任何发生质子变化的生物化学反应的监测.在废水生物处理领域,硝化、反硝化、生物除磷及脱碳等过程均伴随着质子的产生或消耗,因此,均可用自动滴定测量仪进行监测,监测结果 HVA 和 HVR 可做为废水生物处理过程控制的重要参数.

4 结论

(1) 研制开发出一套自动滴定测量装置,系统主要由反应器、数据采集与保存系统和药品自动投加系统组成.自动滴定测量方法可用于废水处理生物过程中任何发生质子变化的生物化学反应的监测,在废水生物处理领域的过程监测和控制中有重要应用潜力.

(2) 应用所开发的自动滴定测量装置对活性污泥氨氧化的 H^+ 产生量与氨消耗量的比值 r 进行实测.当反应器容积为 1 L 和氨氮浓度在 1.666 ~ 30.00mg/L 变化时,实测 r 值与理论值 2 的相对误差在 2.09% ~ 6.34% 之间;保持氨氮浓度 16.66

mg/L,在 1 ~ 4 L 的反应器中实测 r 值相对误差在 2.09% ~ 18.57% 之间,随反应器体积增大明显增大.反应器系统中的碳酸氢盐缓冲体系和氨盐缓冲体系,特别是在较大容积反应器中的滴定动态效应是导致测试误差的重要原因,说明在自动滴定测量装置中应采用小体积的反应器.

参考文献:

- [1] Chandran K, Smets B F. Estimating biomass yield coefficients for autotrophic ammonia and nitrite oxidation from batch respirograms [J]. *Water Res*, 2001, **35**: 3153-3156.
- [2] Carvallo L, Carrera J, Chamy R. Nitrifying activity monitoring and kinetic parameters determination in a biofilm airlift reactor by respirometry [J]. *Biotechnol Lett*, 2002, **24**: 2063-2066.
- [3] Gernaey K, Vanrolleghem P, Verstraete W. Online estimation of *Nitrosomonas* kinetic parameters in activated sludge samples using titration in-sensor-experiments [J]. *Water Res*, 1998, **32** (1): 71-80.
- [4] Gernaey K, Petersen B, Nopens I, et al. Modelling aerobic carbon source degradation processes using titrimetric data and combined respirometric-titrimetric data: Experimental data and model structure [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2002, **79** (7): 741-753.
- [5] Gernaey K, van Loosdrecht M C M, Henze M, et al. Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of the art [J]. *Environ Modell Softw*, 2004, **19**: 763-783.
- [6] Pratt S, Yuan Z G, Keller J. Modeling aerobic carbon oxidation and storage by integrating respirometric, titrimetric, and off-gas CO_2 measurements [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2004, **88** (2): 135-147.
- [7] Jubany I, Baeza J A, Carrera J, et al. Respirometric calibration and validation of a biological nitrite oxidation model including biomass growth and substrate inhibition [J]. *Water Res*, 2005, **39**: 4574-4584.
- [8] Guisasola A, Jubany I, Baeza J A, et al. Respirometric estimation of the oxygen affinity constants for biological ammonium and nitrite oxidation [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2005, **80**: 388-396.
- [9] Petersen B, Gernaey K, Vanrolleghem P A. Anoxic activated sludge monitoring with combined nitrate and titrimetric measurement [J]. *Water Sci Technol*, 2002, **45** (4-5): 181-190.
- [10] Memurray S H, Meyer R L, Zeng R J, et al. Integration of titrimetric measurement, off-gas analysis and NO_x -biosensors to investigate the complexity of denitrification processes [J]. *Water Sci Technol*, 2004, **50** (11): 135-141.
- [11] Ficara E, Canziani R. Monitoring Denitrification by pH-Stat Titration [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2007, **98** (2): 368-377.
- [12] Guisasola A, Vargas M, Marcelino M, et al. On-line monitoring of the enhanced biological phosphorus removal processes using respirometry and titrimetry [J]. *Biochem Eng J*, 2007, **35** (3): 371-379.

- [13] Gapes D, Ptatt S, Yuan Z, *et al.* Online titrimetric and off-gas analysis for examining nitrification processed in wastewater treatment [J]. *Water Res*, 2003, **37**: 2678-2690.
- [14] Yuan Z, Bogaert H. A titrimetric respirometer measuring the nitrifiable nitrogen in wastewater using in-sensor-experiment [J]. *Water Res*, 2001, **35**(1): 180-188.
- [15] Ciudad G, Werner A, Bornhardt C, *et al.* Differential kinetics of ammonia-and nitrite-oxidizing bacteria: a simple kinetic study based on oxygen affinity and proton release during nitrification [J]. *Proc Biochem*, 2006, **41**: 1764-1772.
- [16] Artiga P, Oyanedel V, Garrido J M, *et al.* A novel titrimetric method monitoring toxicity on nitrifying biofilms [J]. *Water Sci Technol*, 2003, **47**(5): 205-209.
- [17] Flocchi N, Ficara E, Bonelli S, *et al.* Automatic set-point titration for monitoring nitrification in SBRs [J]. *Water Sci Technol*, 2008, **58**(2): 331-336.
- [18] Gernaey K, Bogaert H, Massone A, *et al.* On-line nitrification monitoring in activated sludge with a titrimetric sensor [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**: 2350-2355.
- [19] Pratt S, Yuan Z, Gapes D *et al.* Development of a novel titration and off-gas analysis (TOGA) sensor for study of biological processes in wastewater treatment systems [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2003, **81**(4): 482-495.
- [20] Lu P, Zhang D, Zhang X, *et al.* An implementation of the hybrid respirometric measurement principle with more reliable oxygen uptake rate (OUR) measurement [A]. In: IWA World Water Congress and Exhibition Abstracts [C]. London: IWA, 2006. 13.
- [21] 卢培利. 混合呼吸测量仪研制与活性污泥模型进水 COD 组分表征研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [22] 卢培利, 张代钧, 张欣, 等. 混合呼吸仪评估 pH 值和重金属对污泥活性的抑制 [J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(5): 422-426.
- [23] 张代钧, 艾海男, 卢培利, 等. 混合呼吸仪同时表征废水 RBCOD 和 SBCOD 组分 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(8): 2293-2296.
- [24] 马勇, 彭永臻, 吴学蕾, 等. 应用在线控制优化污泥种群强化 A/O 工艺短程硝化 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(5): 1044-1049.
- [25] 杨庆, 彭永臻, 王淑莹, 等. SBR 法短程深度脱氮过程分析与控制模式的确立 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1084-1089.
- [26] 张代钧, 张欣, 卢培利, 等. 废水生物处理中质子变化速率的在线滴定测量方法及装置 [P]. 中国专利: 申请号 200910104312.6.
- [27] Yuan Z, Pratt S, Zeng R J, *et al.* Modeling biological processes under anaerobic conditions through integrating titrimetric and off-gas measurements applied to EBPR systems [J]. *Water Sci Technol*, 2006, **53**(1): 179-189.
- [28] Petersen B, Gernaey K, Vanrolleghem P A. Practical identifiability of model parameters by combined respirometric-titrimetric measurements [J]. *Water Sci Technol*, 2001, **43**(7): 347-355.
- [29] Gernaey K, Petersen B, Dochain D, *et al.* Modelling aerobic carbon source degradation processes using titrimetric data and combined respirometric-titrimetric data: structural and practical identifiability [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2002, **79**(7): 754-767.
- [30] Sin G, Vanrolleghem P A. Extensions to modeling aerobic carbon degradation using combined respirometric-titrimetric measurements in view of activated sludge model calibration [J]. *Water Res*, 2007, **41**: 3345-3358.