



## Optisk mätning av syrekonzentrationen i vatten

Optimering av syresättningen är en viktig del i styr- och reglerstrategierna vid kommunala och industriella reningsverk.

HACH LANGE lanserade 2003 som första tillverkare den optiska mätmetoden

→ **LDO** (**L**uminescent **D**issolved **O**xygen) för mätning av → *löst syre* i vatten.

LDO-tekniken baseras på pulserat blått ljus, som möjliggör hög precision, lång livslängd och minimalt underhållsbehov. Fördelarna med den här metoden tränger undan de hittills vedertagna elektrokemiska mätningarna. Den här rapporten redovisar den tekniska bakgrunden och tusentals nöjda användares praktiska erfarenheter över hela världen.

**Författare: Dr. Michael Häck**  
Applikationsspecialist för avlopps-  
och processmätteknik  
HACH LANGE, Düsseldorf



# Funktionsprincip för LDO-givaren

Löst syre är en viktig reglerparameter för ett reningsverk.

Elektrokemiska givare måste regelbundet kalibreras, underhållas och rengöras för att förhindra drift.

Den optiska mätmetoden LDO eliminerar svagheter hos de elektrokemiska givarna.

Den robusta LDO-givaren kräver litet underhåll och är tillförlitlig.

## Syreanalys vid reningsverket

Det är absolut nödvändigt att känna till syrekonzentrationen i aktivslambassängen för att man ska kunna styra och reglera nedbrytning av organiskt material, nitrifikation och denitrifikation. För den driftsansvarige på reningsverket är därför inte frågan om, utan bara hur man kontinuerligt kan mäta syrekonzentrationen i aktiverat slam.

Karakteristiskt för den elektrokemiska metoden för syremätning är den kontinuerliga nedbrytningen av anoden och förbrukningen av elektrolyter under drift. Båda processerna leder oundvikligen till avvikelser i mätvärdena samt till att för låga resultat visas. Dessa kan bara hållas inom vissa gränser genom regelbunden kalibrering och byte av elektrolyter.

I och med att HACH LANGE LDO utvecklades och introducerades 2003 en helt ny syregivare på marknaden. Metoden baseras på luminescensstrålningen hos ett lysande ämne (luminofor) och reducerar mätningen av syrekonzentrationen till en rent fysikalisk mätning av tid. Eftersom tidsmätningen är driftfri behöver användaren inte kalibrera givaren. Därmed har man kommit ifrån de principiella nackdelarna med elektro-

kemiska mätceller. Stabila och exakta mätvärden över längre tidsperioder utan kalibrering är de viktigaste egenskaperna hos den optiska mätmetoden. Detta innebär en drastisk minskning av underhållsbehovet för att säkerställa exakta syremätvärden.

## Optisk mätmetod

Den optiska metoden för mätning av löst syre eliminerar de metodrelaterade nackdelarna hos traditionella elektrokemiska mätmetoder. LDO-principen baseras på det fysikaliska fenomenet luminescens. Det definieras som egenskapen hos vissa material (luminoforer) att avge ljus, som inte alstras av värme utan av en annan typ av aktivering. Hos LDO-principen sker aktiveringen med ljus. Vid lämpligt val av luminofor och våglängd hos det aktiverande ljuset är såväl intensiteten som avklingningstiden hos luminescensstrålningen avhängigt av syrekonzentrationen som omger materialet.

HACH LANGE LDO-givaren består av två komponenter (Bild 1).

Mät huvudet med luminoforen som sitter på ett transparent bärmaterial, och givarkroppen med en blå lysdiod som

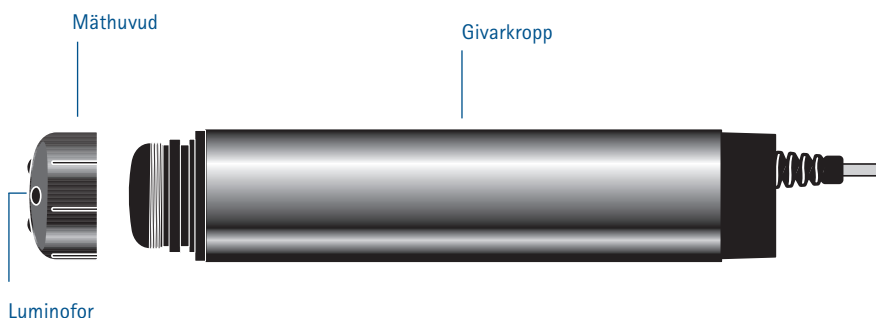


Bild 1: LDO-givare med mät huvud

aktiverar luminescensstrålningen, en röd lysdiod som referenselement, en fotodiod samt en elektronisk processor.

Vid drift skruvas mät huvudet fast på givarkroppen och doppas ner i vattnet. På så sätt kommer syremolekylerna ur provet som ska analyseras i direkt kontakt med luminoforen.

Som underlag för mätningen skickar lysdioden för aktivering ut pulserat blått ljus. Det energirika blå ljuset möjliggör särskilt exakta mätningar. Ljusimpulsen (50 msek) går genom det transparenta bärmaterialet och träffar luminoforen och för över en del av sin strålningsenergi till denna. Luminoforens elektroner går då från ett energetiskt grundtillstånd till en högre energinivå. Elektronerna lämnar denna nivå via några mellannivåer (på mikrosekunder). Energiskillnaden avges då i form av röd strålning (Bild 2).

Om syremolekyler har kontakt med luminoforen uppstår två effekter

För det första kan syremolekylerna ta upp energi från elektronerna i högre energinivåer och möjliggöra för elektronerna att övergå till grundnivån utan att avge strålning. Med stigande syrekonzentration leder den här processen till minskad intensitet hos den röda avgivna strålningen.

För det andra orsakar syremolekylerna "stötar" i luminoforen, som gör att elektronerna snabbare lämnar den högre energinivån. På så sätt minskas den avgivna röda strålningens livslängd.

Båda fenomenen går under begreppet "quenching" (eller släckning). I bild 4 visas dess effekter: Den ljusimpuls som vid tidpunkten  $t=0$  skickas ut från den blå lysdioden träffar luminoforen, som omedelbart därefter avger rött ljus. Den röda strålningens maximala intensitet ( $I_{max}$ ) och avklingningstiden är beroende av den omgivande syrekonzentrationen (avklingningstiden  $t$  definieras här som tiden mellan stimulering och den röda strålningens tillbakagång till 1/e-del av den maximala intensiteten).

Man fastställer syrekonzentrationen genom att beräkna den röda strålningens livslängd  $t$ . Därmed reduceras mätningen av syrekonzentrationen till en rent fysikalisk mätning av tid.

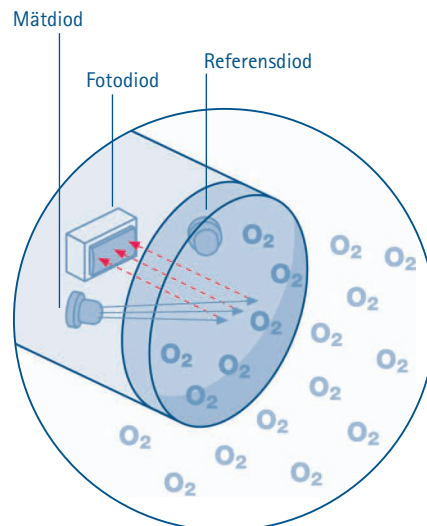


Bild 2: Funktionsprincip för HACH LANGEs LDO

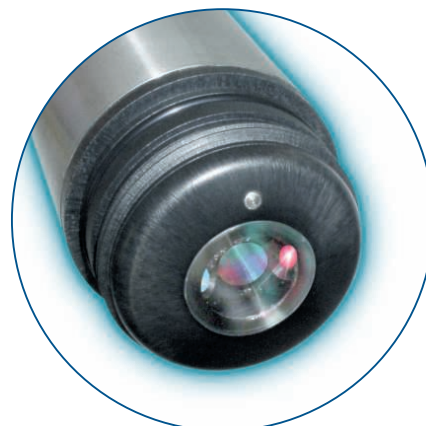


Bild 3: Blå och röd lysdiod i givaren

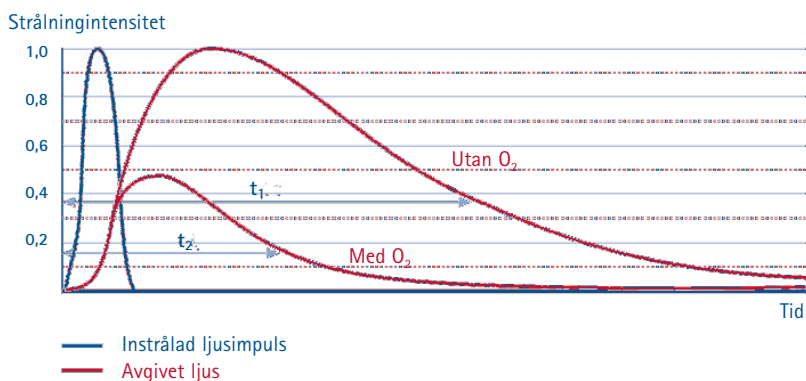
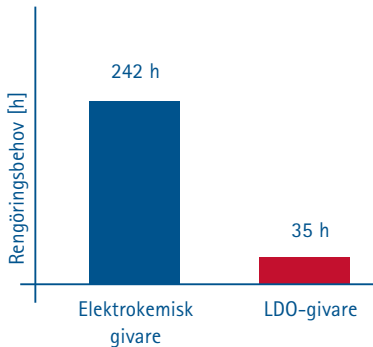


Bild 4: Intensitetsförlopp för aktiverande blå strålning och avgiven röd strålning

Energirikt blått ljus möjliggör en hög upplösning för mätsignalen. På så sätt står blått ljus för hög precision, vilket energisvagare ljus, t.ex. grönt, inte kan ge.

# Fördelar med LDO-givaren



**Bild 5:** Typiskt årligt rengöringsbehov vid ett reningsverk med 12 syregivare

LDO-mätssystemet kalibreras före varje mätning.



**Bild 6:** Givarens yta är enkel att rengöra.

Valet av en pulserad blå aktiveringsstrålning resulterar i en intensiv luminescensstrålning som är lätt att mäta, och garanterar på så vis ett stort mätområde samt en låg detektionsgräns.

Med hjälp av den röda referenslysdioden som finns i givaren sker det en ständig kalibrering av givaren. Före varje mätning skickar referenslysdioden ut en ljusstråle med kända strålningsegenskaper, som reflekteras mot luminoforen och genomströmmar hela det optiska systemet på samma sätt som luminescensstrålningen.

## LDO-teknikens fördelar

De etablerade elektrokemiska metoderna för mätning av löst syre kräver att användaren utför regelbundet underhåll. Rengöring, kalibrering, membran- och elektrolytbyte, polering av anoden och dokumentering av dessa aktiviteter har ansetts som oundvikligt, eftersom det endast är på detta sätt som givarnas principiella tendens att visa för låga resultat kan hållas inom vissa gränser. På grund av brist på alternativa metoder och vikten av syreparametrar på biologiska reningsverk har användaren generellt accepterat det arbete det innebär.

I och med den nya, optiska metoden finns det ett alternativ. I jämförelse med den elektrokemiska mätmetoden innebär den optiska mätmetoden avsevärda fördelar för användaren när det gäller mätvärdenas kvalitet och underhållsbehovet (Bild 5).

## Ingen kalibrering

Den optiska LDO-metoden reducerar mätningen av syrekonzentrationen till en driftfri mätning av tid. Eventuell nötning eller blekning av det luminescerande materialet på mät huvudet påverkar visserligen intensiteten, men inte livslängden hos den röda avgivna strålningen. Denna bestäms endast av syrekonzentrationen i provet. Före varje mätning justeras alla optiska komponenter av ljuspulsen från den röda referenslysdioden, som exakt följer luminescensstrålningens förlopp. Felaktiga användarkalibreringar utesluts.

## Inget membran- och elektrolytbyte

Vid LDO-metoden ersätts elektrolyt, elektroder och membran av det syrekänsliga skiktet på mät huvudet. Mät huvudet behöver endast bytas ut vart annat år.

## Hög mät noggrannhet

Det energirika blå aktiveringsljuset garanterar en jämn, hög mät noggrannhet hos LDO-givaren.

## Inget flöde

Elektrokemiska mätmetoder mäter strömflödet eller spänningen som uppstår vid katoden på grund av att syret reduceras till hydroxidjoner. För att väga upp denna "syreförbrukning" krävs en ständig diffusion av syremolekyler i elektrolyterna.

Minskningen av syremolekyler omedelbart framför givaren kan bara förhindras genom ett kontinuerligt provflöde runt givaren.

Med LDO-metoden förbrukas inget syre. Syremolekylerna behöver bara ha kontakt med det syrekänsliga skiktet. Det behövs inget provflöde runt sensorn.

### Okänslig för smuts

Om den omvandlade mängden syre vid elektrokemiska mätceller begränsas av smuts på membranet (vilket förhindrar diffusion), resulterar detta i för låga resultat. Med LDO-mätprincipen förbrukas inget syre. Smuts till följd av icke syreförbrukande beläggningar leder därför endast till en förlängd aktiveringsstid, inte till för låga resultat.

### Givaren förstörs inte av H<sub>2</sub>S

H<sub>2</sub>S i gasform leder till ett skikt av silversulfid på anoden på elektrokemiska mätceller som knappt går att lösa upp. Detta förlopp gör att anoden förstörs. LDO-luminoforen är beständig mot H<sub>2</sub>S och en mängd andra kemikalier. Därför går det utan problem att använda sensorn även i svåra tillämpningar.

### Korta svarstider

Vid den optiska metoden behöver syremolekylerna bara ha kontakt med luminoforen. Svarstiderna för den optiska metoden rör sig därför inom ett område av sekunder. Om man önskar ett jämnare signalförlopp kan man ställa in signaldämpning på mätomvandlaren.

### Hög känslighet vid låga syrekonzentrationer

Mäteffektens känslighet (förändring av luminescensstrålningens livslängd/förändring av syrekonzentrationen ( $\Delta\tau / \Delta C_{O_2}$ )) stiger med minskad syrekonzentration. Mätprincipen uppvisar därför särskilt goda resultat i det undre mätområdet.

### Mekaniskt robust givare

LDO-mät huvudet är särskilt okänsligt mot mekaniska påfrestningar. Membranbrott under drift eller på grund av rengöringsarbeten av användaren utesluts.

### Lång livstid för givaren

Det pulserade blå aktiveringsljuset garanterar en intensiv luminescensstrålning och ändå en lång livstid för mät huvudet. Tack vare de fantastiska erfarenheterna av lång livslängd ger HACH LANGE en 24-månadersgaranti på mät huvudet!



**Bild 7:** Svåra användningsförhållanden kan inte rå på LDO-givaren, underhållsbehovet förblir minimalt.

**24 MÅNADERS!  
GARANTI**

Inför mätning skickar den aktiverande lysdioden ut en blå ljusimpuls. Den här korta, energirika impulsen skonar luminoforen och garanterar en tillförlitlig mätning – i långt över två år!

# Mätresultat från en anläggning

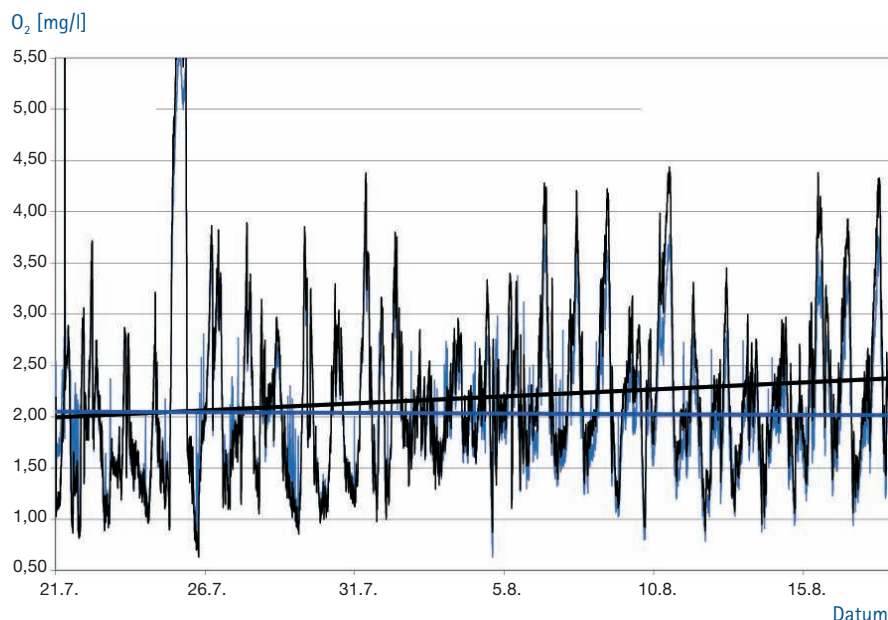


Bild 8: Jämförelse mellan elektrokemisk (blå) och optisk sensor (svart)

LDO-givaren mäter mer tillförlitligt än konventionella sensorer och sänker energikostnaden.

## Mätresultat

Bild 8 visar mätresultaten för den optiska syregivaren tillsammans med mätningarna från en konventionell elektrokemisk givaren över en tidsperiod på fyra veckor. Mätpunkten är en aktivslambassäng vid ett kommunalt reningsverk.

Syreregleringen baseras på den elektrokemiska givarens mätvärden. Regulatorn ställer in luftningsanordningen så att mätvärdet som levereras från den elektrokemiska syregivaren motsvarar det önskade börvärdet i genomsnitt. För låga resultat leder på så sätt till en oönskat hög syrekonzentration i aktivslambassängen, som dock inte omedelbart kan upptäckas på grund av att den ingår i ett slutet system.

Efter att tidsperioden på fyra veckor är över ligger medelvärdet på syrekonzentrationen i aktivslambassängen i det illustrerade exemplet (visas med trendlinjen) 0,4 mg/l över det eftersträvade medelvärdet på 2 mg/l på grund av det

för låga resultatet. Det finns metodologiska nackdelar som att syre dras med in i denitrifikationszonen. Den verkliga syrekonzentrationen i aktivslambassängen visas med den nya optiska givaren.

Ur ekonomiskt hänseende bör man undvika onödigt höga syrekonzentrationer i aktivslambassängen. För det nödvändiga energibehovet för luftning av aktiverat slam gäller enligt ATV arbetsblad A 131 [1, 2]:

$$N \sim C_s / (C_s - C_x)$$

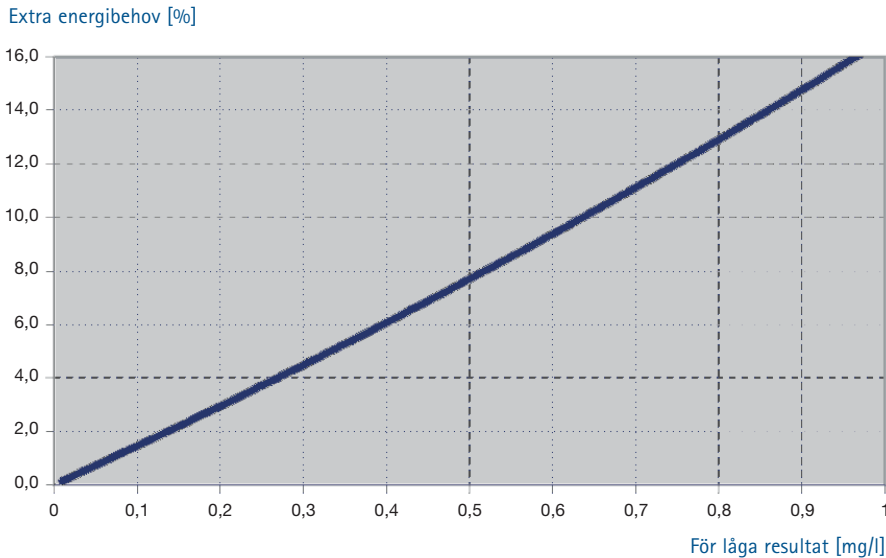
med

$C_s$ : Förmodad syremättnadskonzentration

$C_x$ : Syrekonzentration.

Energibehovet  $N$  och därmed även energikostnaderna för syretillförseln i aktivslambassängen stiger följaktligen med stigande syrekonzentration  $C_x$ .

I bild 8 visas det extra energibehovet på grund av för låga resultat vid syremätningen utifrån ett syremättnadsvärde



**Bild 9:** Extra energibehov på grund av för låga resultat vid syremätning (med utgångspunkt i en syrekonzentration på 2 mg/l och en mättnadskonzentration på 9,0 mg/l)

$C_s = 9,0$  mg/l och ett syrebövråde på 2,0 mg/l. Ett för lågt resultat på 0,4 mg/l leder som visas i exemplet till en ökning av energibehovet för syresättning med 6 %.

Om man tar hänsyn till att 60-70 % av den energi som reningsverken använder går åt till att lufta det aktiverade slammet blir det tydligt att man under alla omständigheter måste undvika för låga resultat.

### Sammanfattning

De speciella egenskaperna hos LDO-syregivare från HACH LANGE består, vad gäller den pulserade aktiveringen, av energirikt blått ljus, samt vad gäller den permanenta kalibreringen av mät-systemet, av röd referensstrålning. LDO är därmed den idealiska syregivaren: med hög noggrannhet även vid låga koncentrationer, med långsiktigt stabila, driftfria mätvärden samt med minimalt underhållsbehov. Användarens arbete är begränsat till att byta ut mät huvudet vartannat år och rengöra givaren då och då.

Facit är: LDO övervinner svagheterna hos konventionella elektrokemiska givare och överträffar andra optiska system.



**Bild 10:** LDO-givaren finns även i en bärbar variant för användning i fält och i laboratoriemiljö.

## Litteratur & Tekniska data

### Litteratur

- [1] Datablad ATV-DVWK -A 131: Dimensionering av enstegs aktivslamlanläggningar, maj 2000
- [2] ATV Handbuch Betriebstechnik, Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung (Handbok i industriteknik, kostnader och rättsunderlag för avloppsrening), Ernst & Sohn Verlag, 4 uppl. 1995, s. 208-225
- [3] EPA Letter Recommendation of LDO Method 10360

### Tekniska data

Artikelnummer	LXV416.99.00001
Beskrivning	Givare för löst syre med mät huvud
Mätmetod	Luminescens, optiskt
Aktivering med	Pulserat blått ljus
Kalibrering	Behövs inte
Mätområden	0,1 – 20 mg/l (ppm) O <sub>2</sub> ; 1 – 200 % O <sub>2</sub> -mättnad; 0,1 – 50 °C
Mät noggrannhet	± 0,1 mg/l O <sub>2</sub> < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O <sub>2</sub> > 1 mg/l
Reproducerbarhet	± 0,5 % av FS
Reaktionstid	T90 < 40 sek (20 °C), T95 < 60 sek (20 °C)
Temperaturområde	0 – 50 °C
Temperaturgivare	NTC-integrerad, automatisk temperaturkompensation
Givarkabel	10 m kabel med kontakt
Min flödes hastighet	Ingen
Material	NORYL, specialstål 316
Dimension L x D	292 x 60 mm (11,5 x 2,4 tum)
Garanti	24 månader på mät huvudet
Montering	Neddopningsarmatur, flottör eller hängande i kedja; by-pass montage på begäran

Ändringar förbehålles.

### HACH LANGE tjänster



Den snabba vägen för beställningar, information, teknisk service och rådgivning.



Teknisk support på plats av vår kunniga personal.



Kostnadsbesparande processoptimering med HACH LANGE-trailern.



[www.hach-lange.com](http://www.hach-lange.com) aktuell och säker, med filer för nedladdning, information och webbshop.



Driftsäkra instrument tack vare flexibla kontrakt för service och underhåll.



Regelbunden kundinformation via brev och e-post.