



## Optische Messung der Sauerstoff-Konzentration im Wasser

Die Optimierung des Sauerstoffeintrags ist ein wichtiger Bestandteil der Steuer- und Regelstrategien auf kommunalen und industriellen Kläranlagen.

Als erster Hersteller brachte HACH LANGE 2003 das optische Messverfahren → **LDO (Luminescent Dissolved Oxygen)** zur Bestimmung des → *gelösten Sauerstoffs* in Wasser auf den Markt. Die LDO Technologie beruht auf gepulstem blauem Licht, das hohe Präzision, lange Standzeiten und minimalen Wartungsaufwand ermöglicht. Die Vorteile dieser Methode verdrängen seither die herkömmlichen elektrochemischen Bestimmungen. Dieser Bericht erläutert die technischen Hintergründe und praktischen Erfahrungen tausender zufriedener Anwender weltweit.

**Autor: Dr. Michael Häck**  
Applikationsspezialist für Abwasser  
und Prozess-Messtechnik  
HACH LANGE, Düsseldorf



# Funktionsprinzip des LDO Sensors

Sauerstoff ist ein wichtiger Regelparameter für die Kläranlage.

Elektrochemische Sensoren müssen regelmäßig kalibriert, gewartet und gereinigt werden, um Drift zu vermeiden.

Das optische Messverfahren LDO eliminiert die Schwächen elektrochemischer Sensoren.

Der robuste LDO Sensor ist wartungsarm und zuverlässig.

## Sauerstoffanalytik auf der Kläranlage

Zur Steuerung und Regelung von Kohlenstoffabbau, Nitrifikation und Denitrifikation ist die Kenntnis der Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken unbedingt erforderlich. Für den Betreiber einer Kläranlage stellt sich daher nicht die Frage ob, sondern lediglich wie die Sauerstoffkonzentration im Belebtschlamm kontinuierlich gemessen werden kann.

Charakteristisch an elektrochemischen Verfahren zur Sauerstoffmessung ist die unaufhaltsame Zersetzung der Anode und der Verbrauch des Elektrolyten während des Betriebs. Beide Prozesse führen zwangsläufig zu driftenden Messwerten bzw. zu Minderbefunden. Diese können nur durch regelmäßige Kalibrierungen und Elektrolytwechsel in gewissen Grenzen gehalten werden.

Mit dem HACH LANGE LDO wurde 2003 ein völlig neuartiger Sauerstoffsensoren entwickelt und auf den Markt gebracht. Die Methode basiert auf der Lumineszenzstrahlung eines Leuchtstoffes (Luminophor) und führt die Messung der Sauerstoffkonzentration auf eine rein physikalische Messung der Zeit zurück.

Da die Zeitmessung driftfrei ist, ist eine Kalibrierung des Sensors durch den Anwender nicht erforderlich. Die prinzipiellen Nachteile elektrochemischer Messzellen sind damit überwunden. Stabile und präzise Messwerte über lange Zeiträume ohne Kalibrierungen sind die wichtigsten Merkmale der optischen Messmethode. Der Wartungsaufwand zur Sicherstellung präziser Sauerstoffmesswerte wird somit drastisch reduziert.

## Optisches Messverfahren

Das optische Verfahren zur Messung des gelösten Sauerstoffs eliminiert die verfahrensbedingten Nachteile traditioneller elektrochemischer Messmethoden. Das LDO Prinzip basiert auf der physikalischen Erscheinung der Lumineszenz. Diese ist definiert als die Eigenschaft bestimmter Materialien (Luminophore), Licht auszusenden, das nicht durch Wärme, sondern durch eine andere Art der Anregung hervorgerufen wurde. Beim LDO-Prinzip erfolgt die Anregung durch Licht. Bei geeigneter Wahl von Luminophor und Wellenlänge des anregenden Lichtes ist sowohl die Intensität als auch das zeitliche Abklingver-

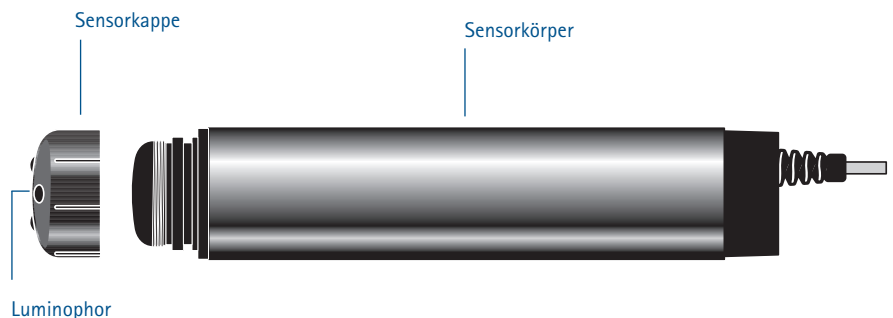


Abb. 1: LDO Sensor mit Sensorkappe

halten der Lumineszenzstrahlung abhängig von der Sauerstoffkonzentration, die das Material umgibt.

Der HACH LANGE LDO Sensor besteht aus zwei Komponenten (Abb. 1): Der Sensorkappe mit dem Luminophor, aufgebracht auf einem transparenten Trägermaterial, und dem Sondenkörper mit einer blauen LED zur Anregung der Lumineszenzstrahlung, einer roten LED als Referenzelement, einer Photodiode und einer elektronischen Auswerteeinheit.

Im Betrieb wird die Sensorkappe auf den Sondenkörper aufgeschraubt und ins Wasser eingetaucht. Sauerstoffmoleküle aus der zu analysierenden Probe sind so im direkten Kontakt mit dem Luminophor.

Zur Messung sendet die Anregungs-LED gepulstes blaues Licht aus. Das energiereiche blaue Licht ermöglicht besonders präzise Messungen. Der Lichtimpuls (50 msec) trifft durch das transparente Trägermaterial auf den Luminophor und überträgt einen Teil seiner Strahlungsenergie auf diesen. Elektronen des Luminophores gelangen dabei aus einem energetischen Grundzustand in ein höheres Energieniveau.

Dieses wird über einige Zwischenniveaus wieder verlassen (innerhalb von Mikrosekunden), wobei die Energiedifferenz in Form einer roten Strahlung emittiert wird (Abb. 2).

Sind nun Sauerstoffmoleküle im Kontakt mit dem Luminophor, treten zwei Effekte auf:

Zum Einen sind die Sauerstoffmoleküle in der Lage, Energie der Elektronen in höheren Energieniveaus aufzunehmen und deren Übergang ins Grundniveau ohne die Emission von Strahlung zu ermöglichen. Mit steigender Sauerstoffkonzentration führt dieser Prozess zu einer Verringerung der Intensität der roten emittierten Strahlung.

Zum Anderen verursachen die Sauerstoffmoleküle „Stöße“ im Luminophor, die dazu führen, dass Elektronen das höhere Energieniveau schneller verlassen. Die Lebensdauer der roten emittierten Strahlung wird so verringert.

Beide Erscheinungen werden unter dem Begriff des Quenching (oder Löschung) zusammengefasst. Ihre Auswirkungen zeigt Abbildung 4: Der zum Zeitpunkt  $t = 0$  von der blauen LED ausgesendete Lichtimpuls trifft auf den Luminophor, welcher unmittelbar danach

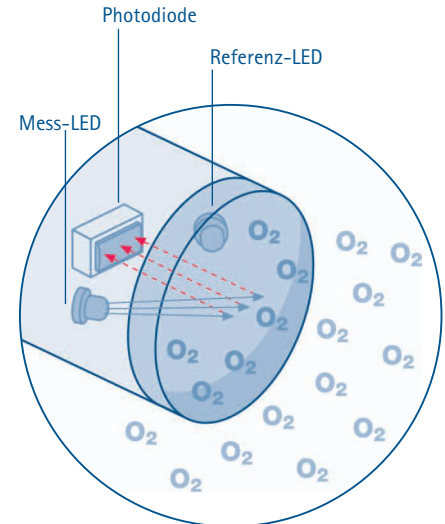


Abb. 2: Funktionsprinzip des HACH LANGE LDO



Abb. 3: Blaue und rote LED im Sensor

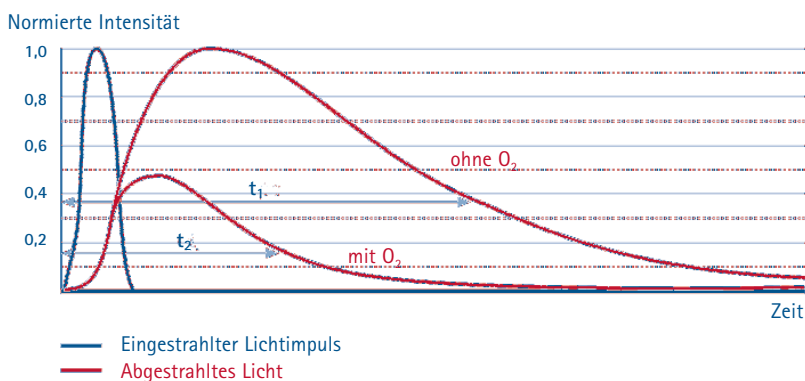


Abb. 4: Verlauf der Intensität von anregender blauer Strahlung und emittierter roter Strahlung

Energereiches blaues Licht ermöglicht eine hohe Auflösung der Mess-Signale. Damit steht blaues Licht für hohe Präzision, wie sie energieärmeres Licht, z.B. grün, nicht liefern kann.

# Vorteile des LDO Sensors

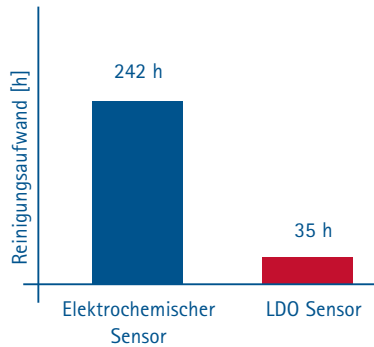


Abb. 5: Typischer jährlicher Reinigungsaufwand auf einer Kläranlage mit 12 Sauerstoff-Sonden

Der Abgleich des LDO Mess-Systems erfolgt vor jeder Messung.



Abb. 6: Die Oberfläche der Sonde ist leicht zu reinigen.

rotes Licht emittiert. Maximale Intensität ( $I_{\max}$ ) und die Abklingzeit der roten Strahlung sind abhängig von der umgebenden Sauerstoffkonzentration (Die Abklingzeit  $\tau$  ist hier definiert als die Dauer zwischen Anregung und einem Rückgang der roten Strahlung auf das 1/e-fache der maximalen Intensität).

Zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration wird die Lebensdauer  $\tau$  der roten Strahlung ausgewertet. Damit wird die Sauerstoffmessung auf eine rein physikalische Messung der Zeit zurückgeführt.

Die Wahl der gepulsten blauen Anregungsstrahlung resultiert in einer intensiven, gut messbaren roten Lumineszenzstrahlung und garantiert so einen großen Messbereich sowie eine geringe Nachweisgrenze.

Ein ständiger Abgleich des Sensors erfolgt mit Hilfe der in der Sonde angebrachten roten Referenz-LED. Vor jeder Messung sendet diese einen Lichtstrahl bekannter Abstrahlcharakteristik aus, der am Luminophor reflektiert und das gesamte optische System in der selben Weise wie die Lumineszenzstrahlung durchläuft.

## Vorteile der LDO Technologie

Die etablierten elektrochemischen Verfahren zur Messung des gelösten Sauerstoffs erfordern vom Anwender regelmäßig durchgeführte Wartungen. Reinigung, Kalibrierung, Membran- und Elektrolytwechsel, Polieren der Anode und die Dokumentation dieser Tätigkeiten wurden als notwendig und unvermeidbar angesehen, da nur so die prinzipielle Neigung dieser Sensoren zu Minderbefunden in gewissen Grenzen gehalten werden kann. Aufgrund fehlender Alternativen und der Wichtigkeit des Parameters Sauerstoff auf biologischen Kläranlagen wurden die anfallenden Arbeiten vom Anwender weitgehend akzeptiert.

Mit dem neuen, optischen Messverfahren ist eine Alternative verfügbar. Im Vergleich zum elektrochemischen Messverfahren ergeben sich für den Anwender beim Einsatz der optischen Methode erhebliche Vorteile hinsichtlich der Qualität der Messwerte und des erforderlichen Instandhaltungsaufwandes (Abb. 5).

## Keine Kalibrierung

Das optische LDO-Verfahren führt die Messung der Sauerstoffkonzentration auf eine driftfreie Messung der Zeit zurück. Eventuelle Abnutzungen oder Ausbleichungen des lumineszierenden Materials auf der Sensorkappe beeinflussen zwar die Intensität, nicht aber die Lebensdauer der roten emittierten Strahlung. Diese wird einzig und allein durch die Sauerstoffkonzentration der Probe bestimmt. Alle optischen Bauelemente werden vor jeder Messung durch den Lichtpuls der roten Referenz-LED justiert, die exakt dem Strahlengang der Lumineszenzstrahlung folgt. Fehlerhafte Kalibrierungen durch den Anwender sind ausgeschlossen.

## Kein Membran- und Elektrolytwechsel

Beim LDO-Verfahren werden Elektrolyt, Elektroden und Membran durch die sauerstoffsensitive Schicht ersetzt, die auf der Sensorkappe angebracht ist. Diese Kappe wird lediglich alle zwei Jahre durch den Anwender ersetzt.

## Hohe Messgenauigkeit

Das energiereiche blaue Anregungslicht garantiert die gleichbleibend hohe Messgenauigkeit des LDO Sensors.

### Keine Anströmung

Elektrochemische Messverfahren werten den Stromfluss oder die Spannung aus, die aufgrund der Reduktion von Sauerstoff zu Hydroxidionen an der Kathode hervorgerufen wird. Um diesen „Sauerstoffverbrauch“ auszugleichen, ist eine ständige Diffusion von Sauerstoffmolekülen in den Elektrolyten erforderlich. Die Verarmung von Sauerstoffmolekülen unmittelbar vor dem Sensor kann nur durch eine Anströmung des Sensors mit Probe verhindert werden.

Beim LDO-Verfahren wird kein Sauerstoff verbraucht. Die Sauerstoffmolekülen müssen lediglich in Kontakt mit der sauerstoffsensitiven Schicht stehen. Eine Anströmung des Sensors ist nicht erforderlich.

### Unempfindlich gegen Verschmutzungen

Wird bei elektrochemischen Messzellen die umgesetzte Menge an Sauerstoff durch Membranverschmutzungen (welche die Diffusion behindern) limitiert, so resultiert dies in einem Minderbefund. Beim LDO-Messprinzip wird kein Sauerstoff verbraucht. Verschmutzungen aufgrund nicht sauerstoffzehrender Beläge führen daher lediglich zu einer Erhöhung der Ansprechzeit nicht aber zu Minderbefunden.

### Keine Zerstörung des Sensors durch H<sub>2</sub>S

Gasförmiges H<sub>2</sub>S führt dies Bildung einer kaum löslichen Silbersulfidschicht auf der Anode elektrochemischer Messzellen. Dieser Vorgang hat ihre Zerstörung zur Folge. Der LDO Luminophor ist beständig gegen H<sub>2</sub>S und zahlreiche andere Chemikalien. Ein Einsatz des Sensors auch in schwierigen Applikationen ist daher problemlos möglich.

### Geringe Ansprechzeiten

Beim optischen Verfahren müssen die Sauerstoffmoleküle lediglich in Kontakt mit dem Luminophor stehen. Die Ansprechzeiten des optischen Messverfahrens liegen daher im Sekundenbereich. Ist ein ruhigerer Signalverlauf erwünscht, kann am Messumformer entsprechende Signaldämpfung eingestellt werden.

### Hohe Empfindlichkeit bei geringen Sauerstoffkonzentrationen

Die Empfindlichkeit des Messeffektes (Änderung der Lebensdauer der Lumineszenzstrahlung / Änderung der Sauerstoffkonzentration ( $\Delta\tau / \Delta C_{O_2}$ )) steigt mit geringer werdender Sauerstoffkonzentration an. Das Messprinzip weist daher im unteren Messbereich eine besonders gute Auflösung auf.

### Mechanisch robuster Sensor

Die LDO Sensorkappe ist besonders unempfindlich gegen mechanische Beanspruchungen. Membranbrüche während des Betriebes oder durch Reinigungsarbeiten des Anwenders sind ausgeschlossen.

### Lange Standzeit des Sensors

Das gepulste blaue Anregungslicht garantiert eine intensive Lumineszenzstrahlung und dennoch eine extrem lange Lebensdauer der Sensorkappe. Aufgrund der hervorragenden Langzeiterfahrungen gibt HACH LANGE auf die Sensorkappe eine Gewährleistung von 24 Monaten!



Abb. 7: Harte Einsatzbedingungen können dem LDO Sensor nichts anhaben, der Wartungsaufwand bleibt minimal.

**24 MONATE!  
GARANTIE**

Zur Messung sendet die Anregungs-LED einen blauen Lichtimpuls aus. Dieser kurze, energie-reiche Impuls schont den Luminophor und sorgt für eine zuverlässige Messung – deutlich über zwei Jahre hinaus!



# Messergebnisse aus der Praxis

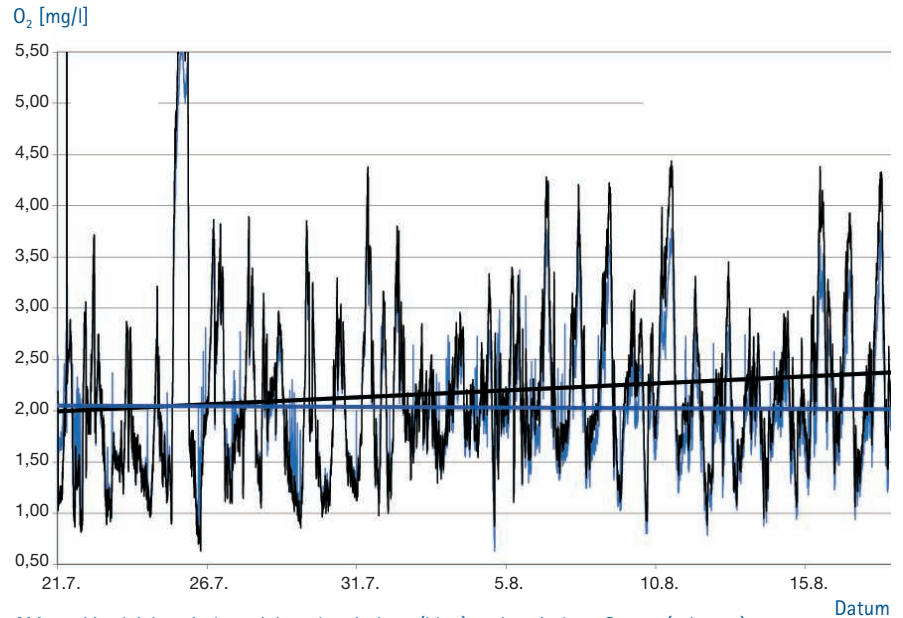


Abb. 8: Vergleich zwischen elektrochemischem (blau) und optischem Sensor (schwarz)

## Messergebnisse

Abbildung 8 zeigt Messergebnisse des optischen Sauerstoffsensors gemeinsam mit den Messungen eines konventionellen elektrochemischen Sensors über einen Zeitraum von vier Wochen. Messstelle ist das Belebungsbecken einer kommunalen Kläranlage.

Die Sauerstoffregelung basiert auf den Messwerten des elektrochemischen Sensors. Der Regler stellt die Belüftungseinrichtung so ein, dass der vom elektrochemischen Sauerstoffsensor gelieferte Messwert im Mittel dem gewünschten Sollwert entspricht. Minderbefunde führen somit zu einer unerwünscht hohen Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken, die aber aufgrund der Einbindung in den geschlossenen Regelkreis nicht unmittelbar wahrgenommen werden können.

Im dargestellten Beispiel liegt der Mittelwert der Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken (dargestellt durch

die Ausgleichsgerade) nach Ablauf des betrachteten Zeitraumes von vier Wochen aufgrund des Minderbefundes um 0,4 mg/l über dem angestrebten Mittel von 2 mg/l. Damit verbunden sind verfahrenstechnische Nachteile wie die Verschleppung von Sauerstoff in die Denitrifikationszone. Die tatsächliche Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken wird durch den neuen optischen Sensor angezeigt.

Aus ökonomischer Sicht sind unnötig hohe Sauerstoffkonzentrationen im Belebungsbecken zu vermeiden. Für den notwendigen Energieaufwand zur Belüftung des Belebtschlammes gilt gemäß ATV Arbeitsblatt A 131 [1, 2]:

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

mit

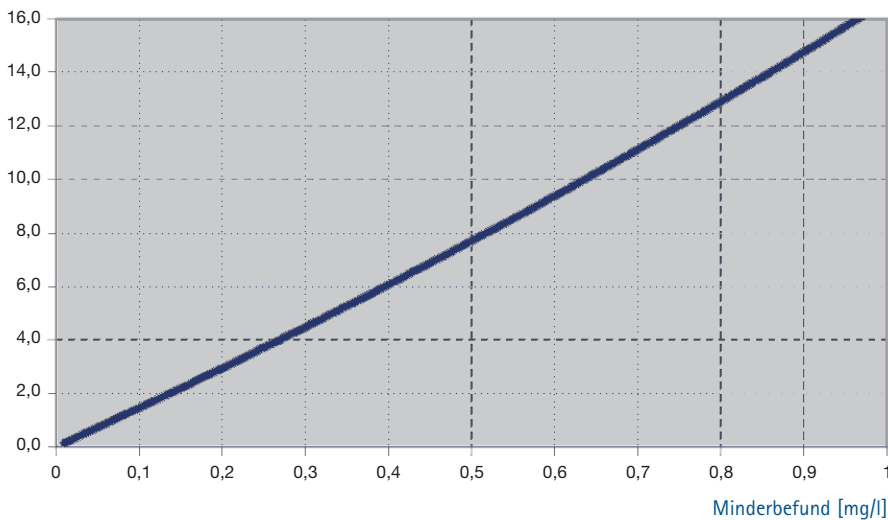
$C_s$ : Angenommene Sauerstoffsättigungskonzentration

$C_x$ : Sauerstoffkonzentration

Der Energieaufwand N und damit auch

Der LDO Sensor misst zuverlässiger als konventionelle Sensoren und spart Energiekosten.

## Zusätzlicher Energiebedarf [%]



**Abb. 9:** Zusätzlicher Energieaufwand aufgrund von Minderbefunden bei der Sauerstoffmessung (ausgehend von einer Sauerstoffkonzentration von 2 mg/l und einem Sättigungskonzentration von 9,0 mg/l)

die Energiekosten für den Sauerstoffeintrag in Belebungsbecken steigen folglich mit steigender Sauerstoffkonzentration  $C_x$  an.

Ausgehend von einem Sauerstoffsättigungswert  $C_s = 9,0$  mg/l und einem Sauerstoffsollwert von 2,0 mg/l ist in Abbildung 8 der zusätzliche Energieaufwand aufgrund von Minderbefunden bei der Sauerstoffmessung dargestellt. So führt der im Beispiel gezeigte Minderbefund von 0,4 mg/l zu einer Erhöhung des Energieaufwandes für den Sauerstoffeintrag um 6 %.

Berücksichtigt man, dass 60-70 % der auf Kläranlagen eingesetzten Energie für die Belüftung des Belebtschlammes aufgewendet werden, wird deutlich, dass solche Minderbefunde unter allen Umständen vermieden werden müssen.

### Zusammenfassung

Die besonderen Merkmale des optischen LDO Sauerstoffsensors von HACH LANGE bestehen in der gepulsten Anregung durch energiereiches, blaues Licht sowie im permanenten Abgleich des Mess-Systems durch eine rote Referenzstrahlung. LDO wird damit zum idealen Sauerstoffsensor: mit höchster Genauigkeit auch bei niedrigen Konzentrationen, mit langfristig stabilen, drifffreien Messwerten sowie mit minimalem Wartungsaufwand. Die Arbeit des Anwenders beschränkt sich auf einen Wechsel der Sensorkappe alle zwei Jahre und eine gelegentliche Reinigung des Sensors.

Das Fazit: LDO überwindet die Schwächen der konventionellen elektrochemischen Sensoren und übertrifft andere optische Systeme.



**Abb. 10:** Der LDO Sensor ist auch in einer tragbaren Variante für den Feld- und Laboreinsatz erhältlich.

## Literatur & Technische Daten

### Literatur

- [1] Merkblatt ATV-DVWK -A 131:  
Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen, Mai 2000
- [2] ATV Handbuch Betriebstechnik,  
Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung, Ernst & Sohn Verlag, 4. Aufl. 1995, S. 208-225
- [3] EPA Letter Recommendation of LDO Method 10360

### Technische Daten

|                      |   |
|----------------------|---|
| Artikelnummer        | LXV416.99.00001   |
| Beschreibung         | Sonde für gelösten Sauerstoff mit Sensorkappe   |
| Messverfahren        | Lumineszenz, optisch  |
| Anregung             | Gepulstes, blaues Licht   |
| Kalibrierung         | Nicht erforderlich  |
| Messbereiche         | 0,1 – 20 mg/l (ppm) O <sub>2</sub> ; 1 – 200 % O <sub>2</sub> Sättigung; 0,1 – 50 °C  |
| Messgenauigkeit      | ± 0,1 mg/l O <sub>2</sub> < 1 mg/l; ± 0,2 mg/l O <sub>2</sub> > 1 mg/l                |
| Reproduzierbarkeit   | ± 0,5 % vom Endwert des Messbereichs  |
| Ansprechzeit         | T <sub>90</sub> < 40 sec (20 °C), T <sub>95</sub> < 60 sec (20 °C)                    |
| Temperaturbereich    | 0 – 50 °C   |
| Temperaturfühler     | NTC integriert, automatische Temperaturkompensation                                   |
| Sensorkabel          | 10 m festes Kabel mit Steckverbindung   |
| Minimale Anströmung  | Keine   |
| Materialien          | NORYL, Edelstahl 1.4401   |
| Maße L x D           | 292 x 60 mm (11,5 x 2,4 Zoll)   |
| Garantie             | 24 Monate auf Sonde und Sensorkappe   |
| Montagevorrichtungen | Im Becken fest installiert oder an Kette; am Geländer; in-line auf Anfrage; im Bypass |

Änderungen vorbehalten

### HACH LANGE Services



Der kurze Draht für Bestellungen, Informationen und Beratung: Rufen Sie uns einfach an!



Unterstützung vor Ort durch technisch versierten Außendienst.



Kostensparende Prozess-Optimierung mit dem HACH LANGE Trailer.



[www.hach-lange.com](http://www.hach-lange.com) aktuell und sicher mit Downloads, Informationen und Shop.



Sicherer Betrieb für alle Messgeräte durch flexiblen Service und Wartungsverträge.



Regelmäßige Kundeninformation per Post und E-Mail.