KORALLE 93 | 2015

Kolorimetrische und ionenselektive Messverfahren für die Aquaristik

Burkhard Ramsch* & Beate R. Sellner*

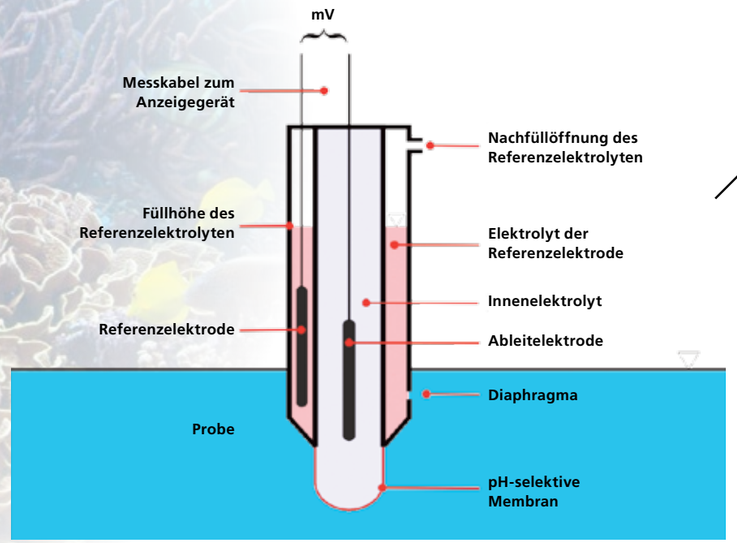
Die elektronische Bestimmung der Aquarienparameter ist schon seit geraumer Zeit ein fester Bestandteil der routinemäßigen Kontrollarbeiten bei Hobbyaquarien. Oft werden allerdings die Geräte, insbesondere die Messketten, nicht oder nicht ausreichend gewartet, und viele Messwerte sind dadurch fehlerhaft, so dass sie gefährlich falsche Korrekturen der Wasserparameter nach sich ziehen.

pH-Meter der Firma WTW
Foto: AquaCare

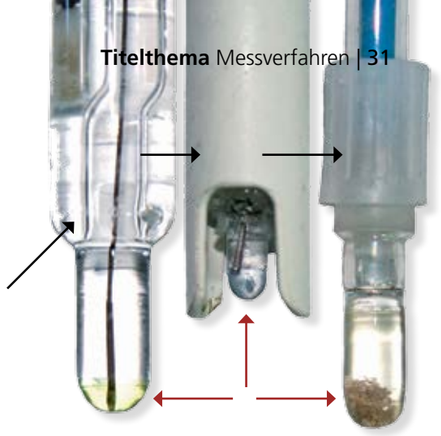
Die pH-Messung

Der pH-Wert ist einer der wichtigsten Parameter im Meerwasseraquarium. Er sollte im Bereich zwischen 7,8 und 8,4 liegen. Außer mit der Leitfähigkeitsmessung kann er mit allen hier beschriebenen Methoden ermittelt werden.

Eine pH-Messkette (nicht pH-Elektrode) setzt sich zusammen aus zwei Halbzellen, die jeweils aus einer Elektrode, einem Elektrolyt (Salzlösung) und einer Verbindung zur Messprobe bestehen. Die eine Halbzelle hat als Verbindung zur Probe eine pH-sensitive Membran, durch die Säure- bzw. Laugenteilchen (H_3O^+ / H^+ bzw. OH^-) wandern können. Die andere Halbzelle, die Referenzhalbzelle, besitzt eine direkte Öffnung (Diaphragma) zur Probe. Durch dieses Diaphragma sickert Referenzelektrolyt heraus und stellt somit eine elektrische Verbindung her. Da beide Elektrolyte und beide Elektroden aus gleichem Material bestehen, heben sich



Schematischer Aufbau einer pH-Messkette. Diese besteht aus einer Arbeitshalbzelle (pH-Membran + Ableitelektrode + Innenelektrolyt) und einer Referenzhalbzelle (Referenzelektrode + Referenzelektrolyt + Diaphragma als elektrische Verbindung zur Probe).
Skizze: AquaCare



Einige Standardmessketten (von links nach rechts): Messkette mit Diaphragma aus Glas-, Platin- oder Keramikschwamm, Gelmesskette mit Lochdiaphragma (Diaphragma ist nicht zu sehen), Messkette mit Schliffdiaphragma. Diaphragmen mit schwarzen Pfeilen, pH-Membran mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Foto: AquaCare

deren elektrochemische Potenziale auf, so dass sich an den beiden Messkabeln nur das elektrische Potenzial (Spannung) bildet, das durch die Wanderung der pH-Wert-verursachenden Teilchen durch die pH-selektive Membran entsteht. Bei der Messung darf nur ein extrem kleiner Strom fließen (hochohmige Messung), weshalb normale Spannungsmessgeräte nicht verwendet werden können. Deshalb benötigt man ein pH-Messgerät, das außerdem die gemessene Spannung in pH-Einheiten umrechnet. Weitere Informationen zur Theorie in Ramsch (1997a-f).

Die pH-Messkette sollte an einer leicht durchströmten Stelle im Aquarium oder im Filterbecken installiert werden – auf keinen Fall an einer strömungstoten Stelle oder direkt an einem Pumpenauslauf. Wichtig ist, dass Messketten mit Flüssigelektrolyt nur so tief eingetaucht werden, dass das Diaphragma ca. 1 cm unter der Wasseroberfläche liegt. Auf keinen Fall darf die Messkette bis zum Kopf eingetaucht werden; eine passende Halterung sollte daher unbedingt installiert sein. Die Nachfüllöffnung muss während der Messung (und Kalibrierung) geöffnet sein. Mit der Zeit fließt der Flüssigelektrolyt in das Aquariumwasser (nicht schädlich für Fische und Korallen) und muss regelmäßig nachgefüllt werden.

Die Gelmessketten (meist mit Kunststoffschaft) haben keine Nachfüllöffnung und können auch tiefer eingetaucht werden. Dieser Typ Messkette ist unempfindlich gegen Verschmutzungen, hält aber erheblich kürzere Zeit als andere und muss bei Dauermessungen ca. jährlich vollständig ersetzt werden. Auch in sehr salzarmen Süßwasseraquarien (Amazonastyp) können diese Messketten nicht sicher eingesetzt werden. Werden Messketten im Aquarium installiert, sollte darauf geachtet werden, dass sie nicht von Fischen oder anderen Aquarienbewohnern angebissen werden können – zur Not muss die Messkette mit einem Siebgewebe vor Übergriffen geschützt sein.

Die beste pH-Messkette nützt nichts, wenn sie nicht regelmäßig kalibriert wird. Die Kalibrierung – ein Vorgang, der fälschlich auch als Eichung bezeichnet wird – führt man jeweils nach den Herstellerangaben des Messgeräts aus. Wichtig ist, dass von den pH-Puffern eine kleine Menge jeweils in ein sauberes Gefäß abgefüllt wird,

Unterschiedliche Verschlusssysteme (von links nach rechts): Gelmesskette ohne Nachfüllöffnung, 2 × Gummikäppchen, praktischer Schiebeverschluss, Silikonschlauch mit Schiebevorrichtung, einfacher Silikonschlauch als Verschluss Foto: AquaCare

Probengläschen mit Pufferlösungen zur Kalibrierung einer Messkette (oben). Besonders praktisch sind Pufferflaschen, bei denen ein Aliquot, also eine Teilmenge, in einem integrierten Messbehälter abgefüllt und nach der Kalibrierung weggeschüttet wird (unten). Man beachte, dass zur Kalibrierung von Messketten, die im Meerwasserbereich eingesetzt werden sollen, Pufferlösungen pH = 7 und pH = 9 verwendet werden müssen.
Foto: AquaCare

das so klein ist, dass die Messkette gerade eintauchen kann. Nach der Kalibrierung muss diese verwendete Pufferlösung weggeschüttet werden. Keinesfalls darf sie zurück in die Pufferflaschen gegeben werden. Steckt man die Messkette hingegen direkt in die Pufferlösungs-Vorratsflasche, wird der Puffer bald verschmutzen und bei der Kalibrierung einen falschen pH-Wert vorgeben.

Die Pufferlösungen sollten mindestens einmal im Jahr durch neue ersetzt werden, die auch im Fachhandel keine lange Lagerzeit hinter sich haben. Insbesondere oberhalb von pH 7 altern Puffer sehr schnell, weil Kohlendioxid aus der Luft den pH-Wert der Pufferlösung senkt. Alte, verdorbene Pufferlösungen kalibrieren das Gerät falsch, so dass es anschließend unrealistische Messwerte liefert.

Benötigt das Messgerät während der Kalibrierung länger als zwei Minuten, um einen konstanten Wert anzuzeigen, kann dies ein Zeichen für eine zu alte pH-Messkette sein. Sofern die Temperatur von Puffern und Aquariumwasser nicht völlig identisch ist, sollte die Temperatur der Kalibrierlösung am pH-Messgerät während des Kalibrierungsvorgangs neu eingestellt werden – es sei denn, Sie verwenden Kombimessketten mit integrierter Temperaturmessung. Kalibrieren Sie Ihre Messkette wenigstens einmal im Monat.

Um Aussagen über den langfristigen Verlauf des pH-Werts machen zu können, sollte immer zur gleichen Tageszeit gemessen werden, da sonst tägliche Schwankungen eine Rolle spielen. Zwischendurch sollten ebenfalls Messungen bei Beleuchtungsbeginn und zum Beleuchtungsende gemacht werden, um die täglichen Schwankungen des pH-Werts erfassen zu können. Besonders praktisch sind Aquaristikcomputer, die den Verlauf des pH-Werts registrieren und grafisch darstellen können.

Liegt der pH-Wert im Aquariumwasser außerhalb des oben erwähnten Bereichs von 7,8–8,4 oder schwankt er zwischen Beleuchtungsphase und Dunkelheit um mehr als 0,4 Einheiten, sollten Sie unbedingt nach der Ursache suchen. Fast immer ist der Grund der ungünstigen pH-Werte bzw. pH-Schwankungen eine zu niedrige Karbonathärte (Pufferkapazität) oder ein falsch eingestellter oder zu schwacher Kalkreaktor. Die Karbonathärte sollte langsam mit den gängigen Methoden (Kalkreaktor, Puffersalze, Kalkwasser + CO_2-Injektion) angehoben werden. Wir empfehlen eine Karbonathärte zwischen 8 und 12 °dKH. Der CO_2-Eintrag des Kalkreaktors in das Aquariumwasser sollte ggf. reduziert oder das Gerät gegen ein richtig dimensioniertes ausgetauscht werden.

Die Redoxmessung

Die Redoxmessung wird auch als ORP-Messung bezeichnet (oxidation reduction potential). Eine Redoxmesskette ist ähnlich aufgebaut wie die zuvor beschriebene pH-Messkette. Anstelle der pH-Membran ist jedoch meist eine Platinelektrode mit direkter Ableitung eingebaut. Andere Materialien werden selten eingesetzt, meist für Spezialfälle. Diese Elektrode kann in Stiftform, als Platinfläche oder als Ringelektrode ausgeführt sein. Zwischen Referenzelektrode und Platinelektrode wird die Spannung gemessen.

Die Redoxspannung ist abhängig vom Verhältnis zwischen reduzierenden und oxidierenden Substanzen im Wasser. Je höher der Wert, umso mehr überwiegen die oxidierenden Substanzen; je tiefer, umso mehr reduzierende Substanzen liegen vor. Für den Aquarianer bedeutet das, je höher die Redoxspannung, um so „sauberer“ das Aquariumwasser.

In einem funktionierenden Riffaquarium können Spannungen von 250–350 mV gemessen werden. (Allgemein bezeichnet man die am mV-Meter gemessene Spannung als Redoxwert. Nimmt man es ganz genau, müsste eigentlich das Eigenpotenzial der Platinelektrode von 207 mV bei 25 °C und pH 7,00 addiert werden, um das Redoxpotenzial bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) zu berechnen. Für die Aquaristik ist dies jedoch bedeutungslos.)

In Nitratfiltern, in denen Nitrat über Denitrifikation reduziert werden soll, funktioniert der Messvorgang nur bei negativen Redoxspannungen, ca. -50 bis -150 mV. Bei noch tieferen Redoxwerten beginnt die sogenannte Desulfurikation, bei der Schwefelwasserstoff entsteht, eine Substanz, die unangenehm nach faulen Eiern riecht und sehr giftig ist.

Redoxmesskette mit Platinring (links) und Platinfläche (rechts). Rote Pfeile = Platinfläche; schwarze Pfeile = Diaphragma.
Foto: AquaCare

Bei der Redoxmessung können sehr leicht falsche Messwerte ermittelt werden. Auch Abweichungen zwischen einzelnen Messketten sind sehr wahrscheinlich, ebenso zwischen einzelnen Messgeräten. Differenzen von mehr als 50 mV sind keine Seltenheit. Darum sollte bei einem Messwert, der dringend zur Abhilfe mahnt, zuerst einmal der allgemeine Zustand der Tiere betrachtet werden, bevor gehandelt wird. Fühlen sich die Tiere wohl, dann ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die Redoxmessung fehlerhaft ist.

Die besten Aussagen können gemacht werden, wenn der Verlauf der Redoxspannung regelmäßig aufgezeichnet oder durch einen Aquaristikcomputer protokolliert wird. Bleibt sie konstant oder steigt langsam an, dann ist die Wasserqualität in Ordnung. Fällt die Spannung, sollte danach geschaut werden, ob eine Ursache für die sich verschlechternde Wasserqualität zu finden ist. Verdichtete Böden, verschlammte Aufbauten im Aquarium oder schlecht funktionierende Abschäumer und Biofilter können Ursachen für das Sinken des Redoxwertes sein oder auch eine allgemeine Überbelastung durch zu hohen Fischbesatz.

Die Redoxmessketten haben im Aquariumwasser eine sehr langsame Ansprechzeit; im Gegensatz dazu sprechen sie in sogenannten Redoxpuffern zur Qualitätskontrolle sehr schnell an, weil diese ausgesprochen stark gepuffert sind. Deshalb sollte die Redoxmesskette immer im Aquariumwasser verbleiben (Dauermessung) und von Zeit zu Zeit gereinigt werden. Wenn der Wert protokolliert wird, sollte dies immer zur gleichen Tageszeit geschehen, da die Redoxmessung ebenfalls vom pH-Wert des Aquariumwassers beeinflusst wird: Abends ist der Redoxwert niedriger (höherer pH-Wert), morgens höher (niedrigerer pH-Wert).

Pflege der Messketten

Messketten, ob nun für die pH-Messung, die Redoxmessung oder zur Bestimmung einzelner Ionen, sind Verbrauchsmaterialien und müssen regelmäßig ersetzt werden. Gute Pflege verlängert die Lebensdauer der Messketten, und regelmäßige Kalibrierung sichert genaue Messergebnisse.

- Messketten im Aquarium müssen vor Licht (Algenwachstum) und vor rabiaten Bewohnern geschützt werden. Einige Fische sind durchaus dazu in der Lage, die pH-Membran zu zerbeißen, weshalb sie abgesichert werden muss. Am besten und sichersten platziert man eine Messkette in einem offenen Filterbecken.

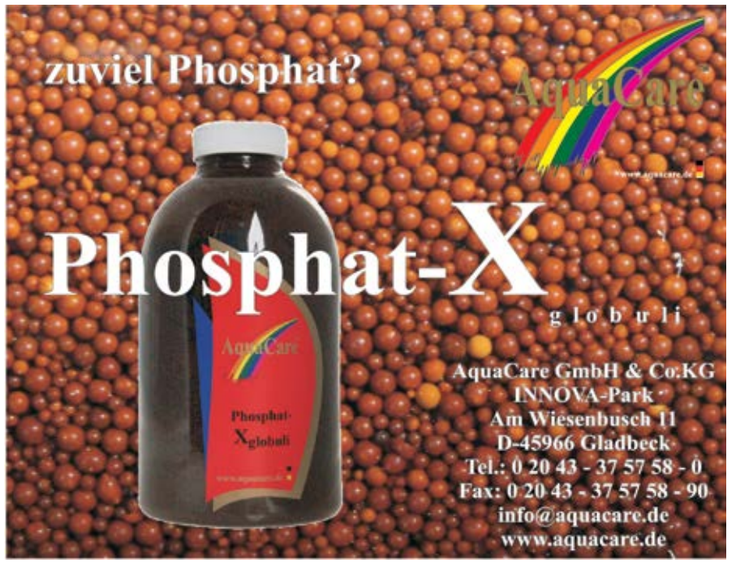
- Das Diaphragma muss stets sauber gehalten werden. Ablagerungen oder Aufwuchs durch Algen oder Bakterien verfälschen das Messergebnis. Insbesondere Redoxmessketten in Denitrifikationsfiltern (Nitratfilter) sollten jede Woche einmal mit einem sauberen, fusselfreien Tuch abgewischt werden.

- Messketten, die nicht in Benutzung sind, müssen grundsätzlich immer in Elektrolytlösung (meist Kaliumchloridlösung) gelagert werden. Verwenden Sie stets nur die in der Bedienungsanleitung empfohlene Lösung, denn es gibt dabei Unterschiede: Einige Messketten müssen in reiner Kaliumchloridlösung gelagert werden, andere in mit Silberchlorid versetzter Kaliumchloridlösung. Ist einmal keine Elektrolytlösung vorhanden, kann für kurze Zeit Trinkwasser (Leitungswasser) verwendet werden, jedoch *niemals Umkehrosmosewasser*, weil dadurch der Elektrolyt verdünnt wird (Diffusion). Und lagern Sie eine Messkette nicht ohne Elektrolytlösung, weil sie sonst schnell austrocknet und unbrauchbar wird.

- Während der Lagerung muss die Entlüftungsöffnung stets geschlossen sein. Die Messketten müssen stets kühl und dunkel gelagert werden. Die elektrische Verbindung zum Messgerät sollte getrennt sein. Beachten Sie jedoch, dass Messketten auch während der Nichtbenutzung altern.

Ionenselektive Elektroden (ISE)

Ionenselektive Elektroden sind spezielle Messketten, die ähnlich aufgebaut sind wie pH-Messketten. Lediglich die Membran hat andere Eigenschaften – sie reagiert nicht auf den pH-Wert, sondern auf bestimmte Ionen (z. B. Kalzium oder Nitrat) bzw. Gase (Ammoniak). Leider reagieren die Messketten nicht ausschließlich auf das zu messende Ion, sondern ebenfalls mehr oder weniger auf andere Ionen. Auch das logarithmische Messverhalten erschwert die Messungen. Bei der pH-Messung ist dies hilfreich, weil sich der pH-Wert ebenfalls logarithmisch verhält. Doch bei der ionenselektiven Mes-



Substanz	Kurzzeichen	Messbereich	Quelle
Kalzium	Ca^{2+}	0,02 – 40.000 mg/l	WTW, Schott
Nitrat	NO_3^{2-}	0,4 – 62.000 mg/l 0,4 – 23.000 mg/l	Schott WTW
Ammoniak	NH_3	0,02 – 900 mg/l	WTW
Bromid	Br^-	0,4 – 79.000 mg/l	WTW
Kalium	K^+	0,04 – 39.000 mg/l	WTW, Schott
Jodid	I^-	0,006 – 127.000 mg/l	WTW

Auflistung der Elektroden bzw. Messketten, mit denen sich die aquaristisch relevanten Parameter ionenselektiv erfassen lassen

sung wird es zum Problem. Man kann zwar über einen immens großen Bereich messen, aber den Aquarianer interessiert davon nur ein sehr kleiner Ausschnitt. So können kleinste Messungenauigkeiten große Abweichungen am Messergebnis verursachen (Umrechnung des Messwerts in die gewünschte Einheit, z. B. mg/l).

Die Kalibrierung muss bei der ionenselektiven Messung außerordentlich präzise durchgeführt werden. Die Temperatur der Kalibrierflüssigkeiten (Standards) darf nicht mehr als 0,1 °C von jener der zu untersuchenden Lösung abweichen – also werden die Standards vor dem Kalibrieren am besten für 30 Minuten im Aquariumwasser temperiert und dort auch kalibriert. Bei Messungen über längere Zeit muss die Temperatur sehr exakt konstant bleiben, um Messabweichungen in den Griff zu bekommen.

Wegen der hohen möglichen Abweichungen sollte bei ionenselektiven Messungen stets eine Mehrpunktkalibrierung durchgeführt werden, z. B. mit fünf unterschiedlichen Standards. Holmes-Farley (2005) konnten mit seinem getesteten Gerät lediglich eine Zweipunktkalibierung durchführen und erhielt nur leidlich korrekte Ergebnisse bei den Wiederholversuchen (mäßige Reproduzierbarkeit bei Kalziummessungen).

Aufgrund der Einflüsse der Fremdionen sollten die Kalibrierungslösungen eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen wie die zu messenden Flüssigkeit, und im Meerwasserbereich sollte zumindest die Salinität (Salzgehalt) stimmen.

Zusammengefasst kann man von einer ionenselektiven Messung für den Hobbyaquarienbereich abraten – der Aufwand ist für den Laien einfach zu hoch. Die Elektroden kosten im Laborbereich weit über 500 €, und meist ist noch eine Referenzelektrode (ca. 100 bis 150€) nötig. Zusätzlich muss ein ISE-Meter angeschafft werden. Im Laboreinsatz hingegen sind Ionenmessungen durch den großen Messbereich sehr reizvoll, gerade bei sehr niedrigen Konzentrationen. Für die Erstellung eines Reaktionsverlaufs („Kinetik"), bei dem viele Messpunkte benötigt werden, bestechen die ionenselektiven Messketten und hängen die Fotometrie weit ab. Auch werden nicht für jeden Messpunkt neue Proben benötigt, es kann direkt im Versuchsaufbau gemessen werden.

Leitfähigkeitsmessung als Maß für den Salzgehalt

Meerwasser ist ein Gemisch unterschiedlicher, gelöster Salze in Wasser. Die Salze liegen vorwiegend in zerfallener (dissoziierter) Form vor und weisen eine negative oder positive Ladung auf. Diese geladenen Teilchen (Ionen) können sich beim Anlegen einer elektrischen Spannung bewegen und verursachen einen Stromfluss. Der Stromfluss ist proportional zur Konzentration der gelösten Salze, d. h. reines Wasser ist ein Isolator, besitzt also keine Leitfähigkeit, und je mehr Salze im Wasser gelöst werden, desto höher ist die Leitfähigkeit der Lösung. Diese Eigenschaft wird bei der Leitfähigkeitsmessung genutzt.

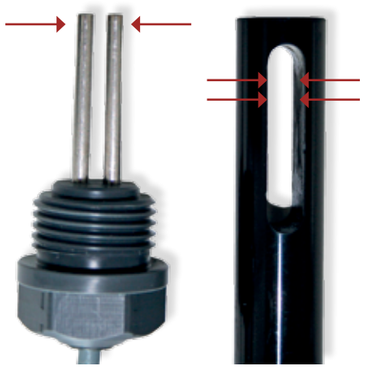
Da es sehr unterschiedliche Messbereiche gibt, bei denen eine Leitfähigkeitsmessung möglich ist, werden für eine höhere Messgenauigkeit unterschiedliche Messzellen verwendet. Bei Leitfähigkeiten unter einem Mikrosiemens je Zentimeter (µS/cm) sollte die Zellkonstante des Sensors nicht über 0,1/cm liegen, für den Ultraspurenbereich sogar bei 0,01/cm. Zellkonstanten im Bereich von 0,5 bis 1/cm sind für den Trinkwasserbereich bis Meerwasserbereich geeignet. In extrem salzhaltigen Lösungen sind Zellkonstanten von ca. 5 bis 10/cm sinnvoll.

Ab dem Trinkwasserbereich sind Vier-Elektroden-Messzellen für hohe Genauigkeiten das Mittel der Wahl – leider spiegelt sich dies auch im Preis wider. Zwei-Elektroden-Messzellen sind empfindlicher gegenüber Verschmutzungen und messen im höheren bis sehr hohen Leitfähigkeitsbereich ungenau.

Im Gegensatz zu ionenselektiven Messketten, die temperaturabhängig messen, ist die Leitfähigkeitssonde selbst nicht temperaturabhängig. Jedoch verändert sich die Leitfähigkeit der Messlösung in Abhängigkeit von der Temperatur. Da die Messung der elektrischen Leitfähigkeit also sehr von der Temperatur des Mediums abhängt, sollte ein Leitfähigkeitsmessgerät immer mit einer Temperaturkompensation ausgestattet sein, die auf die Referenztemperatur von 25 °C (alte Geräte oft bei 20 °C) korrigiert.

Im Meerwasserbereich sollte das Elektrodenmaterial, das mit dem Meerwasser in Kontakt steht, unbedingt aus sehr hoch legiertem Edelstahl oder aus Grafit bestehen. Einfache Edelstähle beginnen schnell zu rosten und führen zu Falschmessungen.

Leitfähigkeitsmessgeräte werden oft unzutreffend als „Leitwertmessgerät" bezeichnet. Zwar bestimmt ein solches Messgerät zunächst den Leitwert des Mediums, doch anschließend verrechnet es diesen mit der Zellkonstanten zur Leitfähigkeit.



Offene und geschlossene Messzelle. Bei offenen Messzellen (links) beeinflusst die Position der Messzelle das Messergebnis – je nachdem ob in der offenen Flüssigkeit oder am Rand eines Gefäßes oder in einer Rohrleitung gemessen wird. Die abgebildete offene Messzelle hat zwei Elektroden (Zwei-Elektroden-Technik), der geschlossene Sensor (rechts) hat vier Elektroden (Vier-Elektroden-Technik). Rote Pfeile = Elektroden.

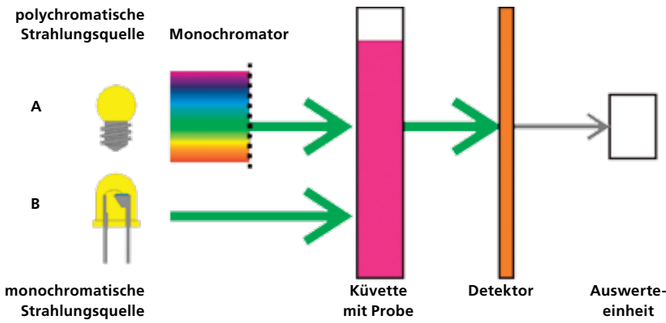
Ein Leitfähigkeitsmessgerät sollte in der Aquaristik nie zur Regelung (z. B. Steuerung von Dosierpumpen) eingesetzt werden, denn schnell driftet der Messwert durch Verschmutzungen oder andere Oberflächeneffekte in eine Falschanzeige. Wenn simple Messzellen nicht regelmäßig gereinigt und kalibriert werden, kann die Regelung das Meerwasser in unerwünschte Bereiche korrigieren. Eine Regelung des Salzgehaltes sollte nur – wenn überhaupt – mit sehr hochwertigen Geräten geschehen.

Was eignet sich am besten, um die Salinität im Meerwasseraquarium konstant zu halten? Refraktometer und gute Aräometer, umgangssprachlich auch als Spindel oder Messspindel bezeichnet, sind sinnvoller als ein schlechtes (oder schlecht kalibriertes) Leifähigkeitsmessgerät. Sollen Daten aber regelmäßig und automatisch festgehalten werden, ist eine Leitfähigkeitsmessung das Mittel zur Wahl.

Fotometer

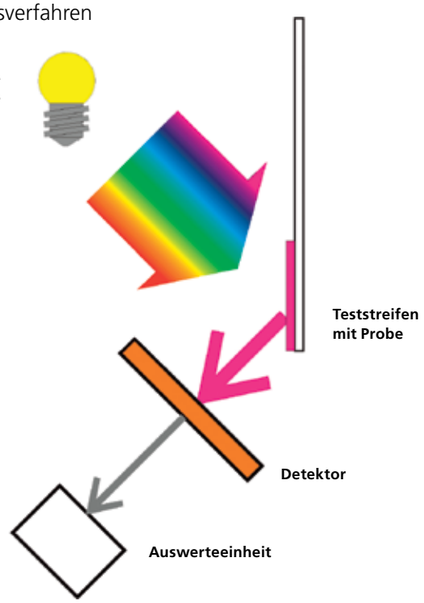
Das Fotometer arbeitet im Prinzip mit den gleichen chemischen Reaktionen, die auch in den bekannten Tropfentests verwendet werden. Nur die Auswertung geschieht nicht mit dem Vergleich der farbigen Lösung anhand von Vergleichsfarbtafeln, sondern wird mit optischen Sensoren ermittelt. Die Genauigkeit ist erheblich größer, weil Fehler durch subjektive Bewertungen, eventuelle Augenschwäche (Rot-Grün-Sehschwäche), Eigenfärbung der Probe und verfälschendes Umgebungslicht ausgeschlossen werden.

Es gibt Fotometer, die nur einen einzelnen Parameter messen können, oder solche, die eine Vielzahl von Parametern bestimmen. Wichtig ist, dass die dazugehörigen Testchemikalien auch ausdrücklich für den Meerwasserbereich zugelassen sind. Viele Testchemikalien können nur im Süßwasser eingesetzt werden und sind damit für die Meerwasseraquaristik unbrauchbar.



Schema eines Fotometers: Geräte mit polychromatischen Strahlungsquellen (A) können meist eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe messen, Geräte mit monochromatischer Strahlungsquelle (B) sind sehr eingeschränkt, aber preislich äußerst attraktiv. Grafik: AquaCare

Multiparameter-Fotometer mit polychromatischer Lichtquelle. Solche Geräte werden für Standardmessungen bei Routinearbeiten im Labor eingesetzt. Foto: AquaCare



Schema eines Reflektometers
Grafik: AquaCare

Das Reflektometer

Das Reflektometer ist gewissermaßen eine Hybridlösung von Fotometer und Teststreifen. Dieser Begriff bezeichnet allerdings nicht Geräte, die die Lauflänge elektromagnetischer Strahlung durch das zu untersuchende Medium nutzen. Eine Reflektometermessung geht folgendermaßen vor sich: Ein Teststreifen wird in die zu messende Lösung gehalten und nach der nötigen Reaktionszeit in das Reflektometer eingeführt. Darin wird der Streifen mit definiertem Licht bestrahlt, das zurückgeworfene (reflektierte) Licht mit einem Sensor ausgewertet und mit einer Elektronik verrechnet.

Das Reflektometer kann die einzelnen Farbabstufungen wesentlich besser unterscheiden als das menschliche Auge. Die Genauigkeit der chemischen Reaktionen ist aber ebenso gut oder schlecht wie bei herkömmlichen Teststreifen.

Stoffselektive Chips

Stoffselektive Chips bestehen grundsätzlich aus einem Rezeptor, der mit den zu messenden Molekülen oder Ionen selektiv und reversibel reagiert. Mit der Reaktion geht ein Signal einher, das in ein elektrisches oder optisches Signal umgewandelt und letztlich durch eine Auswerteinheit als Konzentrationswert angezeigt wird. Das elektrische/optische Signal ist, wie bei den oben beschriebenen Messketten, linear zum Logarithmus der Konzentration, d. h. ein sehr großer Messbereich steht zur Verfügung – meist über vier Dekaden oder mehr (Marstalerz 1973, Turek 2010).

Der Rezeptor kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen – von metallischen Schichten mit gezielt verunreinigten („dotierten") Halbleitern (ISFET = ionenselektive Feldeffekttransistoren) über aufgetragene Enzyme (Chemosensor) bis hin zu lebenden Zellen (Biosensor). Je nach Art des Rezeptors können einfache Ionen (z. B. Zynanid) bis hochkomplexe Moleküle (z. B. Proteine) sehr selektiv erfasst und in ihrer Konzentration gemessen werden.

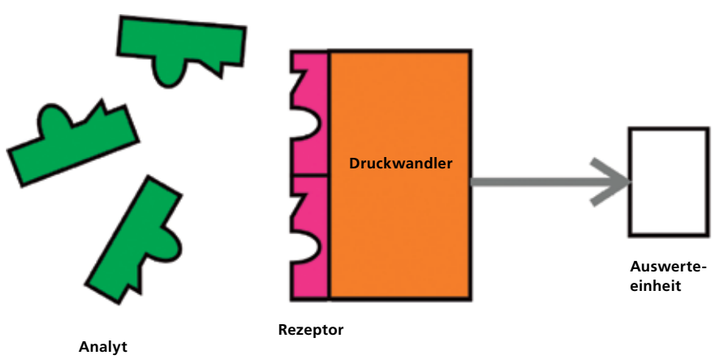
Vorteile der stoffselektiven Chips sind die Miniaturisierung, die teilweise extrem spezifische Reaktion und die Möglichkeit, mehrere unterschiedliche Rezeptoren in einen Chip zu integrieren. Da die chemische Reaktion nur am Rezeptor stattfindet, können diese Sensoren „in situ" benutzt werden, also im laufenden Experiment, ohne dieses zu beeinflussen. Bei sehr kleinen Chips können Untersuchungen sogar am lebenden Organismus stattfinden, also „in vivo".

Die Probleme dieser Technik liegen in den zurzeit noch hohen Produktionskosten, der teilweise fehlenden Miniaturisierung der Referenzelektrode, Abdichtungsproblemen des Wandlers zur Messlösung und der geringen Standzeit von komplexen Rezeptoren. Dass diese Technik für die Aquaristik jemals einsetzbar sein wird, ist fraglich.

Überprüfung kolorimetrischer und anderer Systeme

Die einzige zuverlässige Überprüfung von Messverfahren jeder Art ist das Vergleichen mit sogenannten Standards. Das gilt für kolorimetrische Messmethoden (z. B. Tropfen-, Streifen- oder Fotometertests) ebenso wie für die oben beschriebenen stoffselektiven Messverfahren. Ein „Standard" enthält eine genau definierte Menge des zu messenden Stoffs. Anhand einer Messung des Standards mit der zu überprüfenden Methode kann der Messfehler bestimmt und somit die Genauigkeit überprüft werden. Für die Aquaristik gibt es unseres Wissens keine fertigen Standards – sie wären teuer, nicht lange haltbar und würden die zum Teil extrem unbefriedigenden Messverfahren aufdecken. Hinweise hierzu bietet allerdings der nachfolgende Bericht von Dieter Kreissl.

Schema eines Biosensors oder Chemosensors
Grafik: AquaCare



Der Aufwand, sich selbst Standards herzustellen, ist leider groß. Dafür benötigt man eine Präzisionswaage, getrocknete Chemikalien in Analysequalität, vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) mit einer elektrischen Leitfähigkeit unter 1 µS/cm sowie Laborerfahrung. Im VE-Wasser dürfen sich nur noch extrem wenige gelöste Salze befinden; die Herstellungsweise (Umkehrosmose, Ionenaustauscher oder Destillation) spielt hingegen keine Rolle.

Dem Aquarianer bleibt also nur der Weg, nicht allen Messergebnissen blind zu vertrauen. Eine zweite Messung mit frischen Tests des gleichen oder eines anderen Herstellers sollte im Zweifelsfall stets durchgeführt werden, damit man verhindert, infolge einer Falschmessung mit vermeintlich notwendigen Maßnahmen die komplette Wasserchemie des Aquariumwassers durcheinanderzubringen. ■

*Diplombiologen
der Firma AquaCare GmbH & Co. KG

Literatur

Marstalerz, J. (1973): Einfluß der Polymermatrix auf Eigenschaften membran-bedeckter potentiometrischer Mikrosensoren. – Dissertation, vorgelegt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Ramsch, B. (1997a): Der pH-Wert und seine Meßverfahren. Teil 1: Definition und Pufferkapazität. – Das Aquarium, 31/3: 50–54.

– (1997b): Der pH-Wert und seine Meßverfahren. Teil 2: Chemische Bestimmung des pH-Wertes mit Indikatoren. – Das Aquarium, 31/4: 50.

– (1997c): Der pH-Wert und seine Meßverfahren. Teil 3: Potentiometrische Bestimmung des pH-Wertes mit pH-sensitiven Meßketten. – Das Aquarium, 31/5: 50–52.

– (1997d): Der pH-Wert und seine Meßverfahren. Teil 4: Besondere Meßsituationen - eine Frage der Meßketten und des Meßsystems. – Das Aquarium, 31/6: 51–54.

– (1997e): Der pH-Wert und seine Meßverfahren. Teil 5: Wartung von Meßketten. – Das Aquarium, 31/7: 26–28.

– (1997f): Der pH-Wert und seine Meßverfahren. Teil 6: Qualitätskriterien für pH-Meßketten und -Meßgeräte. – Das Aquarium, 31/8: 52–53.

– (1998a): Die elektrische Leitfähigkeitsmessung – Prinzip und praktischer Einsatz. Teil 1: Leitfähigkeit und Meßprinzipien. Das Aquarium 32/11: 52–56.

– (1998b): Die elektrische Leitfähigkeitsmessung – Prinzip und praktischer Einsatz. Teil 2: Die Leitfähigkeit als Meßgröße für die Konzentration von Stoffen, die Referenztemperatur und die Leitfähigkeit als Maß für Stoffwechselprozesse. Das Aquarium 32/12: 58–60.

– (1999): Die elektrische Leitfähigkeitsmessung – Prinzip und praktischer Einsatz. Teil 3: Die Leitfähigkeit als Maß für den Salzgehalt im MeerwasserAquarium und als Prüfgröße für die Qualität einer Entsalzungs- oder Umkehrosmoseanlage. Das Aquarium 33/1: 54–57.

Turek, M. (2010): Nachweis von Cynanid und Schwermetallen mittels Chipbasierter Chemo- und Biosensoren. – Dissertation, vorgelegt der Philipps-Universität Marburg.

Internet (Stand April 2015):

Holmes-Farley, R. (2005): Electronic calcium monitoring. – www.reefkeeping.com.