

PORÓWNANIE PODATNOŚCI ODR NA POTENCJAŁ KATODY Z  
PODATNOŚCIĄ OFD NA PRZYJĘTY PRZEDZIAŁ CAŁKOWANIA PRZY  
POMIARACH GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU

*A. Bieganowski*

Polska Akademia Nauk, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Skr. Pocz. 201, Polska  
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono porównanie wpływu niestabilności potencjału katody na pomiar gęstości strumienia tlenu metodą amperometryczną, z wpływem niestabilności szerokości przedziału całkowania na tę wielkość, wyznaczaną metodą voltamperometryczną.

Błąd powodowany niestabilnością przedziału całkowania jest mniejszy niż błąd spowodowany niestabilnością potencjału katody.

Słowa kluczowe: pomiar natlenienia gleby, Oxygen Flux Density (OFD), Oxygen Diffusion Rate (ODR), gęstość strumienia tlenu w glebie

WSTĘP

Przy pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie metodą amperometryczną (ODR – oxygen diffusion rate) w układzie dwuelektrodowym [4, 5], występuje pasożytniczy spadek napięcia na drodze prądu płynącego w glebie spowodowany opornością gleby [9]. Oporność ta w dużym stopniu zależy od wilgotności i zasolenia. Stosując układ potencjostatu Malicki i Walczak [8] ograniczyli wpływ spadku napięcia w glebie poprzez kontrolowanie potencjału katody w stosunku do nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Rozwiązanie to daje najlepsze wyniki gdy NEK znajduje się maksymalnie blisko katody, elektrody są zainstalowane w linii prostej a katoda znajduje się w środku zestawu elektrod. Niestety spełnienie warunku maksymalnej bliskości ograniczone jest zaburzeniem gęstości gleby jakie wprowadza w strefę czułości katody stosunkowo duża NEK.

Dlatego całkowita eliminacja wpływu pasożytniczego spadku napięcia na drodze płynącego w glebie prądu nie jest możliwa, niezależnie od przyjętego rozwiązania układu pomiarowego: - dwuelektrodowego układu Lemona i Ericksona, czy trójelektrodowego układu Malickiego i Walczaka.

Niewielkie różnice w potencjale katody nie miałyby wpływu na wynik ODR gdyby na krzywej woltamperometrycznej  $J(U)$  redukcji tlenu cząsteczkowego występowało plateau. W takim przypadku warunkiem jest stosowanie potencjału, którego wartość leży w zakresie plateau. W warunkach praktycznych plateau (rozumiane jako obszar, w którym pochodna  $\delta I/\delta U$  przyjmuje wartość zero) nigdy nie występuje (należy więc mówić raczej o quasiplateau). Z tego powodu nieznaczne różnice potencjału katody mogą powodować znaczące różnice prądu redukcji tlenu, a co za tym idzie obliczonych wartości ODR.

Przy pomiarach woltamperometrycznych [6] gdzie interpretowana jest krzywa  $J(U)$  problem dokładnej kontroli potencjału katody jest nieistotny. Wartość gęstości strumienia tlenu w glebie w metodzie tej oznaczana OFD (Oxygen Flux Density) oblicza się na podstawie całki krzywej woltamperometrycznej dla potencjału katody,  $U$ , w zakresie quasiplateau. Ze względu na to, że w zależności od wilgotności, kwasowości i innych czynników obszary quasiplateau krzywych woltamperometrycznych dla różnych gleb są różne powstaje problem wyboru przedziału całkowania. Istnieje możliwość przyjęcia granic całkowania arbitralnie w takim przedziale, że praktycznie dla wszystkich zarejestrowanych krzywych wybrany przedział zawrze się w obszarze quasiplateau. Jednakże istnieje także możliwość wyboru przedziału całkowania równego obszarowi quasiplateau indywidualnie dla każdej krzywej.

Celem niniejszej pracy jest określenie jaki jest wpływ wyboru przedziału całkowania na wartość gęstości strumienia tlenu w glebie (OFD) i porównanie tych wyników z wartościami ODR wyliczonymi dla prądów odczytanych przy różnych potencjałach.

#### HIPOTEZA

Przy pomiarach gęstości strumienia tlenu podatność ODR na wybór potencjału katody, przy którym odczytywany jest prąd redukcji tlenu jest większa od podatności OFD na przyjęty przedział całkowania.

## MATERIAŁ I METODA

## Gleby

Badaniami objęto trzy gleby mineralne i jedną glebę organiczną. Gleby mineralne zostały tak dobrane aby dominowały w nich trzy podstawowe frakcje granulometryczne: ił, pył i piasek. Ich wybrane właściwości ilustruje Tabela 1.

**Tabela 1.** Wybrane właściwości badanych gleb mineralnych

**Table 1.** Selected properties of investigated soils

L.p.	Lokalizacja	typ gleby (FAO)	Poziom	Głębokość [cm]	$\rho_s$ [Mg m <sup>-3</sup> ]	Uziarnienie [%]			C <sub>org</sub> [%]
						piasek 0.1-1 mm	pył 0.02- 0.1 mm	ił do 0.02 mm	
1	Czesławice	Orthic Luvisol	Ck	140 -160	2,48	0	68	32	0,34
2	Zarzecze	Eutric Cambisol	Bh	20 -30	2,43	1	31	68	0,35
3	Markuszów	Orthic Podzol	Bh1	40 -60	2,64	85	12	3	0,89

Pomiarami objęto również glebę torfowo - murszową (Terric Histosols) pobraną z poziomu M1 (mursz silnie rozłożony) oraz T1 (torf turzycowo - szuwarowy) w Sosonowicy [11]. Zawartość substancji organicznej w jej warstwie powierzchniowej wynosiła ok. 80% przy popielności ok. 20%. Gęstość cząsteczkowa była równa 1,72 Mg m<sup>-3</sup> zaś kwasowość wymienna wynosiła 4,25.

Materiał glebowy o różnej wilgotności umieszczano w pojemnikach z PCV o wymiarach 10x10x7 cm, tak aby uzyskać próbkę możliwie jednorodną pod względem gęstości. Gęstość przygotowanych próbek wahała się od 1,1 do 1,5 g cm<sup>-3</sup>.

## Opis woltamperometru

Pomiary prowadzono z zastosowaniem specjalnie do tego celu opracowanego i skonstruowanego woltamperometru sterowanego cyfrowo [7]. Zapewniał on regulację narastania potencjału katody z prędkością 1÷4000 mV s<sup>-1</sup>, w zakresie +4000 ÷ -4000 mV.

Pomiary prowadzono w układzie trójelektrodowym [8]. Elektrody robocze stanowiły: drut Pt o średnicy 0,5 mm i długości 10 mm i drut Ag o średnicy 1,5 mm i długości 70 mm. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa.

### **Procedura pomiarowa**

Pomiary prowadzone były w następujący sposób: platynę polaryzowano ujemnie z prędkością  $4 \text{ mV s}^{-1}$  w zakresie  $0 \div -1500 \text{ mV}$  [2]. Bezpośrednio po zakończeniu procesu oczekiwano 15 minut aby umożliwić odtworzenie się elektrochemicznej równowagi układu [1]. Następnie polaryzowano platynę potencjałem dodatnim w taki sam sposób jak w przypadku polaryzacji ujemnej. Po zakończeniu procesu polaryzacji dodatniej ponownie oczekiwano 15 min. Zarówno podczas dodatniej jak i ujemnej polaryzacji platyny rejestrowano krzywe woltamperometryczne. Taki cykl powtarzano co najmniej czterokrotnie. Przy analizie nie uwzględniano pierwszych zarejestrowanych krzywych woltamperometrycznych.

### **Obliczanie gęstości strumienia tlenu**

Gęstość strumienia tlenu w glebie obliczano dwiema metodami:

- według amperometrycznej metody Lemona i Ericksona [4, 5] oznaczając otrzymaną wielkość symbolem ODR (oxygen diffusion rate);
- według metody woltamperometrycznej [6] oznaczając otrzymaną wielkość symbolem OFD (oxygen flux density)

## **WYNIKI I DYSKUSJA**

W Tabeli 2 przedstawiono wilgotności badanych gleb oraz zaznaczono te, przy których krzywe woltamperometryczne posiadały quasiplateau (tylko te wilgotności były uwzględniane w obliczeniach).

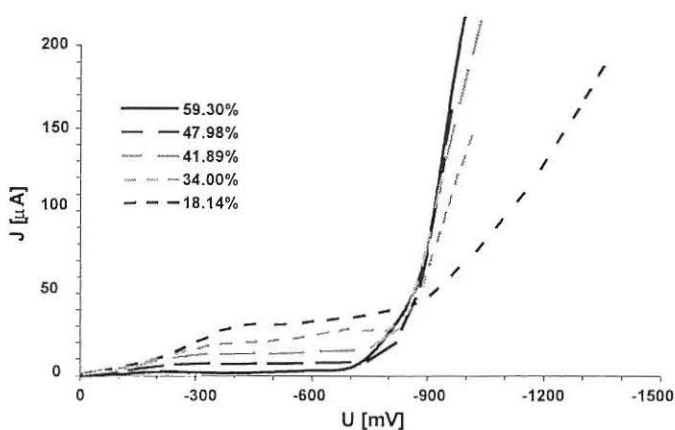
Przykładowe krzywe woltamperometryczne dla gleby o przewodze frakcji ilastej (Orthic Luvisol) zaprezentowano na Rys 1.

Na Rys. 2 przedstawiono porównanie podatności ODR obliczanej według amperometrycznej metody Lemona i Ericksona na potencjał przy którym odczytywany jest prąd redukcji tlenu (wykres A) z podatnością wartości OFD obliczanej według metody woltamperometrycznej Malickiego i Bieganowskiego na wybór granic całkowania (wykres B). Na wykresie A na osi odciętych odłożono

potencjał katody przy którym odczytywany był prąd redukcji tlenu cząsteczkowego. Prąd ten przeliczano następnie na ODR. Na wykresie B na osi odciętych zaznaczone są arbitralnie przyjęte dolne granice przedziałów całkowania. Górna granica przedziału całkowania ustalona arbitralnie wynosiła  $-600$  mV. Tak więc należy rozumieć, że wartość OFD odczytana dla zaznaczonego na osi potencjału  $-200$  mV obliczona została na podstawie całki oznaczonej w granicach całkowania  $-200 \div -600$  mV. Na tym samym wykresie naniesiono wartość OFD obliczoną na podstawie całki z rzeczywistego przedziału quasiplateau odczytanego z wykresu (zaznaczone kwadratem).

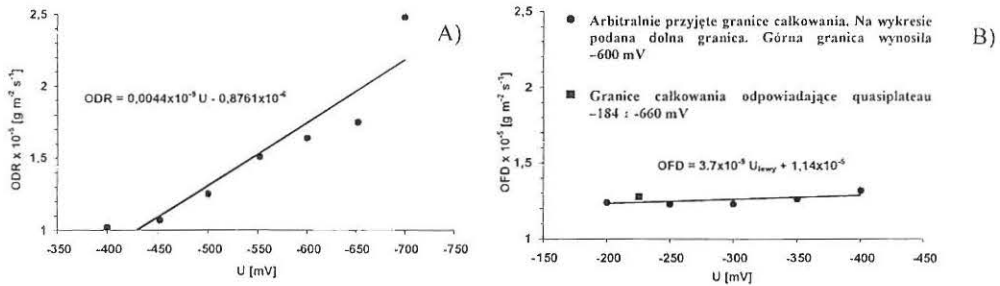
**Tabela 2.** Wilgotności objętościowe próbek badanych gleb  
**Table 2.** Volumetric water contents of investigated soil samples

L.p.	Typ gleby (FAO)	Wilgotności objętościowe próbek [%]					Wilgotności objętościowe próbek, dla których wystąpiło quasiplateau				
1	Orthic	41,42	38,77	36,48	23,96		41,42	38,77	36,48		
	Luvisol		18,88	10,48							
2	Eutric Cambisol	59,30	47,98	41,89	34,00		59,30	47,98	41,89	34,00	18,14
				18,14							
3	Orthic Podzol	25,39	18,91	16,41	10,62	5,98		25,39			
4	Terric Histosols	67,80	66,20	58,00	43,60		67,80	66,20	58,00	43,60	32,00



**Rys. 1.** Krzywe voltamperometryczne uzyskane dla próbek gleby Eutric Cambisol (dominuje frakcja ilasta) o różnej wilgotności objętościowej.

**Fig. 1.** Current – voltage curves obtained for Eutric Cambisol soil for different volumetric water content.



**Rys. 2.** Porównanie podatności wartości ODR obliczanej według amperometrycznej metody Lemo- na i Ericksona na potencjał przy którym odczytywany jest prąd redukcji tlenu (wykres A) z podat- nością wartości OFD obliczanej według metody woltamperometrycznej na wybór granic całkowania (wykres B).

**Fig. 2.** Comparison of susceptibility of the Oxygen Diffusion Rate (ODR) to the cathode potential in which oxygen reduction current is read in amperometric method of Lemon and Erickson (Fig. 2A) with susceptibility of Oxygen Flux Density (OFD) to the integration range in voltammetric method (Fig. 2B).

Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć zależność wystę- powania quasiplateau od wilgotności. Jest to zgodne z wcześniej uzyskanymi wynikami [3, 10].

We wszystkich badanych przypadkach podatność ODR na wybór potencjału katody przy którym odczytywany jest prąd redukcji tlenu jest większa od podat- ności OFD na przyjęty przedział całkowania. Stosunek współczynników kierun- kowych prostych wpasowanych w zależność ODR od potencjału katody do współczynników kierunkowych prostych wpasowanych w zależność OFD od przedziału całkowania zawierał się w przedziale od 1,2 dla Terric Histosols do 11,81 dla Eutric Cambisol.

## WNIOSEK

Wybór przedziału całkowania przy oznaczaniu gęstości strumienia tlenu me- todą woltamperometryczną (OFD) mniej wpływa na wynik pomiaru niż zmiana potencjału katody przy wyznaczaniu gęstości strumienia tlenu metodą ampero- metryczną (ODR).

## LITERATURA

1. **Bieganowski A.:** Ocena mikrodyfuzji tlenu w glebie na podstawie krzywej woltamperome- trycznej redukcji tlenu. Rozprawa doktorska. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 1997.

2. **Bieganowski A., Malicki M.A.:** The problem of the Pt cathode driving potential change velocity in the chronovoltammetric measurement of soil oxygen diffusivity. International Conference and Congress of the Polish Society of Soil Science. September 7-10, 1999, Lublin, Poland, 1999.
3. **Gliński, J. i Stępniewski, W.:** Soil aeration and its role for plants. CRC Press Inc., Florida, USA, 1985.
4. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** The measurement of oxygen diffusion in the soil with Platinum microelectrode. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 16, 160-163, 1952.
5. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** Principle of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration. Soil Sci. 79, 383-392, 1955.
6. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronovoltammetric determination of oxygen flux density in the soil. Int. Agrophysics, 13, 273-281, 1999.
7. **Malicki M.A., Kotliński J., Bieganowski A.:** A setup for automatic recording of the current-voltage relationship in the electrodes-soil system as applied for estimation of the soil oxygen microdiffusion. 6th International Conference on Agrophysics. 15-18 September 1997 Lublin, Poland, 1997.
8. **Malicki M., Walczak R.:** A gauge of the redox potential and the oxygen diffusion rate in the soil, with an automatic regulation of cathode potential. Zesz. Probl. Postępów Nauk Roln. 220, 447-451, 1983.
9. **Mc Intyre D.S.:** The platinum microelectrode method for soil aeration measurement. Advances in Agronomy 22:235-283, 1970.
10. **Stępniewski, W.S.:** The usefulness of the tip-point micro electrode in the measurement of ODR in soil. Roczniki Gleboznawcze 30:15-23, 1979.
11. **Szajda, J., Guz, T.:** Ewapotranspiracja łąki 3-kośnej i pastwiska na glebie torfowo - murszowej w rejonie kanału Wieprz - Krzna. Zesz. Probl. Postępów Nauk Roln. 277, 85-98, 1963.

## SUSCEPTIBILITY OF THE OXYGEN DIFFUSION RATE (ODR) TO INSTABILITY OF THE CATHODE POTENTIAL AS COMPARED WITH SUSCEPTIBILITY OF OXYGEN FLUX DENSITY (OFD) TO THE INTEGRATION RANGE

Polish Academy of Sciences, Institute of Agrophysics im. Bohdana Dobrzańskiego  
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, P.O.Box. 201, Poland  
e-mail: [Biegan@demeter.ipan.lublin.pl](mailto:Biegan@demeter.ipan.lublin.pl)

Summary. A comparison of the influence of the cathode potential instability on Oxygen Diffusion Rate (ODR) and the influence of the integration range on Oxygen Flux Density is presented (OFD).

The error caused by uncertainty of the integration range is less than that caused by the unstable potential of cathode.

Keywords: soil aeration measurement, Oxygen Flux Density (OFD), Oxygen Diffusion Rate (ODR)