

PORÓWNANIE METODY AMPEROMETRYCZNEJ
I CHRONOWOLTAMPEROMETRYCZNEJ DO POMIARU POTENCJALNEJ
GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE TORFOWO-MURSZOWEJ

A. Bieganowski

Instytut Agrofizyki PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
e-mail: biegan@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie. Przedstawiono porównanie potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie torfowo-murszowej, określanej dwoma metodami elektrochemicznymi: amperometryczną Lemona i Ericksona (ODR) oraz chronowoltamperometryczną Malickiego i Bieganowskiego (OFD). Znalezione, że w kontrolowanych warunkach eksperymentu, obie metody dają zbliżone wyniki. Trudno jest jednoznacznie stwierdzić, które z nich są bliższe prawdy, ponieważ nie ma podstaw do uznania żadnej z metod za lepszą. Jednakże można stwierdzić, że metoda chronowoltamperometryczna oparta o analizę woltamperogramu redukcji tlenu, $J(U)$, umożliwiła odrzucenie pomiarów nie spełniających kryteriów interpretowalności.

Słowa kluczowe: pomiar gęstości strumienia tlenu w glebie, ODR, OFD.

WSTĘP

Współczesne systemy akwizycji danych akceptują wyłącznie sygnały elektryczne. Interpretacja zmian elektrycznych właściwości gleby pod kątem jej monitorowanej cechy jest trudna, bo na intensywność tej cechy wpływa wiele czynników jednocześnie [6]. Dotyczy to szczególnie zagadnienia oceny dyfuzji tlenu w glebie na podstawie prądu redukcji tlenu cząsteczkowego.

Wiele spośród fizycznych oraz chemicznych właściwości gleby pełni rolę wskaźników jej natlenienia. Są to: porowatość powietrzna, współczynnik dyfuzji tlenu w glebie, przepuszczalność powietrzna, aktywność respiracyjna gleby, skład powietrza glebowego (tlen, dwutlenek węgla, etylen, tlenek azotu (I)), potencjał redoks gleby (Eh), obecność w glebie jonów żelaza (II), iloraz oddychania, ak-

tywność enzymatyczna, skład mineralny roślin i reakcja roślin na dynamikę aeracji gleb w długim okresie czasu [2].

Zmienną, stosowaną do oceny dostępności tlenu dla korzeni roślin jest wielkość zaproponowana przez Lemona i Ericksona [3, 4], nazywana ODR (oxygen diffusion rate). Wymiar ODR: $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ wskazuje, że wielkość ta jest tożsama z gęstością strumienia tlenu.

AMPEROMETRYCZNY POMIAR GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU

Realizacja metody według Lemona i Ericksona [3, 4] polega na pomiarze prądu redukcji tlenu na umieszczonej w glebie katodzie platynowej, przy jej ustalonym względem gleby potencjale. Zestaw pomiarowy zawiera katodę (druć platynową), elektrodę porównawczą (np. nasyconą elektrodę kalomelową – NEK), regulowane źródło napięcia i amperomierz.

Zgodnie z proponowaną przez nich procedurą, katoda jest spolaryzowana względem NEK napięciem $U = \text{const} = -0,65 \text{ V}$. Pod nieobecność tlenu prąd w układzie można praktycznie uznać za zerowy (po odczekaniu – zwykle od 5 do 15 min. – aż układ się spolaryzuje). W przypadku gdy tlen cząsteczkowy jest w roztworze obecny redukuje się on na katodzie, pobierając z niej elektrony, tym samym depolaryzując ją. W ten sposób tlen cząsteczkowy w warstwie przykatodowej znika. Wywołany anihilacją tlenu cząsteczkowego gradient jego stężenia powoduje dyfuzję tlenu z otoczenia katody ku jej powierzchni. Katoda pełni tu rolę analogiczną do korzenia rośliny, który wyczerpuje tlen obniżając tym samym jego stężenie w warstwie przykorzeniowej. Jeśli wydajność elektrodowej reakcji redukcji tlenu jest większa niż jego dyfundujący do katody strumień, wtedy jedynym ograniczeniem tego strumienia jest tlenowa dyfuzyjność gleby, wyrażana współczynnikiem dyfuzji. Prąd redukcji tlenu cząsteczkowego na katodzie przelicza się na ODR.

Ze względu na pasożytniczy spadek napięcia powodowany skończoną wartością konduktywności elektrycznej gleby w układzie, zestaw pomiarowy Lemona i Ericksona został zmodyfikowany przez Malickiego i Walczaka [9]. Zaproponowali oni układ potencjostatu co wyeliminowało wpływ wspomnianego pasożytniczego spadku napięcia.

Niedogodnością amperometrycznej metody Lemona i Ericksona jest brak kryterium interpretowalności pomiaru [6, 7, 8]. Kryteria te są następujące:

- kompletność błonki wodnej pokrywającej katodę,
- występowanie quasiplateau zależności napięcie – prąd, $J(U)$,
- nieobecność równoległej z tlenem cząsteczkowym redukcji wodoru.

CHRONOWOLTAMPEROMETRYCZNY POMIAR GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU

Sposobem ominięcia trudności związanych z wykorzystaniem amperometrycznej metody Lemona i Ericksona jest analiza rejestrowanych na bieżąco krzywych woltamperometrycznych $J(U)$. Rejestracja krzywej woltamperometrycznej umożliwia wydzielenie tych przebiegów $J(U)$, które spełniają przedstawione powyżej kryteria interpretowalności [1].

Proponowana metoda wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie w oparciu o analizę krzywej woltamperometrycznej składa się z trzech etapów [1, 10]:

1. Znalezienie całki oznaczonej funkcji $J(U)$ w granicach potencjału właściwych redukcji tlenu cząsteczkowego,
2. Przeliczenie wartości całki na ładunek elektryczny jaki przepłynął przez układ,
3. Przeliczeniu ładunku na potencjalną gęstość strumienia tlenu.

Wielkość uzyskaną poprzez pomiary metodą chronowoltamperometryczną nazwano OFD (oxygen flux density) dla odróżnienia od ODR (uzyskiwanego metodą amperometryczną).

Celem niniejszej pracy było porównanie wyników otrzymanych metodą amperometryczną i chronowoltamperometryczną w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych.

MATERIAŁ I METODA

Pomiarami objęto glebę torfowo-murszową (Terric Histosols), reprezentatywną dla gleb organicznych Polesia Lubelskiego, 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%. Gęstość cząsteczkowa była równa $1,72 \text{ Mg m}^{-3}$ zaś kwasowość wymienna wynosiła 4,25 pH.

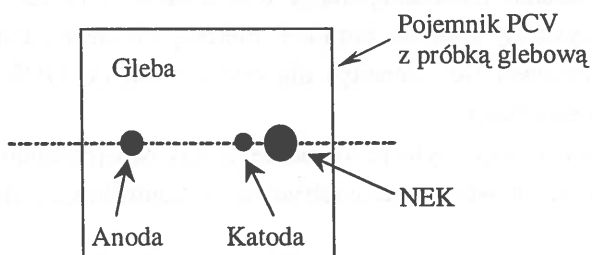
Powietrznie suchą glebę rozdrobniono. W celu uzyskania próbek o różnej wilgotności (od wilgotności higroskopowej do nasycenia) dozowano wodę destylowaną za pomocą zraszacza ogrodniczego. Materiał glebowy umieszczano

małymi porcjami w pojemnikach z PCV o wymiarach $10 \times 10 \times 7$ cm, tak aby uzyskać próbkę możliwie jednorodną pod względem gęstości. Otrzymano następujące wilgotności objętościowe: 67,80%, 66,22%, 58,00%, 43,60% (wilgotności próbek glebowych były tak dobrane aby warstewka wody pokrywająca elektrodę była kompletna). Gęstość przygotowanych próbek gleby wahała się od 1,1 do $1,5 \text{ g cm}^{-3}$.

Pomiary przeprowadzane były w układzie trójelektrodowym z wykorzystaniem specjalnie skonstruowanego zestawu pomiarowego.

Pomiary amperometryczne i woltamperometryczne realizowane były na tym samym zestawie elektrod. Katodę stanowił drut platynowy (o czystości 3n) zatopiony w szklanej rurce o średnicy 4 mm. Długość drutu wynosiła 10 mm a jego średnica 0,5 mm. Anodę stanowił drut srebrny o długości 70 mm i średnicy 1,5 mm. Elektroda porównawczą była nasycona elektroda kalomelowa (NEK).

Katodę wprowadzano na głębokość ok. 4 cm. NEK umieszczano możliwie blisko katody (ok. 0,5 cm). Anodę umieszczano naprzeciwgle do NEK tak, aby wszystkie elektrody ułożone były w linii prostej. Sposób instalacji elektrod w naczyniu pomiarowym przedstawiony jest na Rys. 1.



Rys. 1. Schemat instalacji elektrod w próbce glebowej.

Fig. 1. The diagram of electrodes installation in the soil sample.

Biorąc pod uwagę ewentualną przydatność krzywych woltamperometrycznych do określania czasowo-przestrzennej zmienności natlenienia gleb (tzn. monitoringu natlenienia) i wynikającą stąd niemożność reinstalacji katody pomiędzy kolejnymi pomiarami, podjęto próbę elektrochemicznego przygotowywania (kondycjonowania) katody poprzez jej dodatnią polaryzację przed każdym pomiarem. Postępowano w następujący sposób: katodę polaryzowano ujemnie z prędkością 4 mV s^{-1} w zakresie $0 \div -1500 \text{ mV}$. Bezpośrednio po zakończeniu procesu odczeki-

wano 15 minut aby umożliwić odtworzenie się elektrochemicznej równowagi układu. Następnie polaryzowano katodę potencjałem dodatnim w taki sam sposób jak w przypadku polaryzacji ujemnej. Po zakończeniu procesu polaryzacji dodatniej ponownie odczekiwano 15 min. Tak przygotowana katoda była gotowa do pomiaru. Ze względu na to, że po pierwszym spolaryzowaniu powierzchnia katody była w innym stanie niż w trakcie następnych, pierwsze w kolejności krzywe $J(U)$ znacząco odbiegały od następnych. Dlatego też dwóch pierwszych krzywych nie brano pod uwagę.

Podczas badań obserwowano przypadkowe zaburzenia krzywych $J(U)$ w postaci pików lub uskoków. Zakładając, że jest to wynikiem niekontrolowanej reakcji depozytów pozostałych na elektrodzie po poprzednim pomiarze, wyjmowano w takich przypadkach elektrodę z gleby i trawiono ją przez 2 minuty w stężonym kwasie azotowym (V). Następnie płukano elektrodę wodą z kranu a potem wodą destylowaną. Taka procedura eliminowała wspomniane zaburzenia.

Wartości prądu przy potencjale katody -650 mV w stosunku do NEK były podstawą do obliczenia ODR według metody Lema i Ericksona.

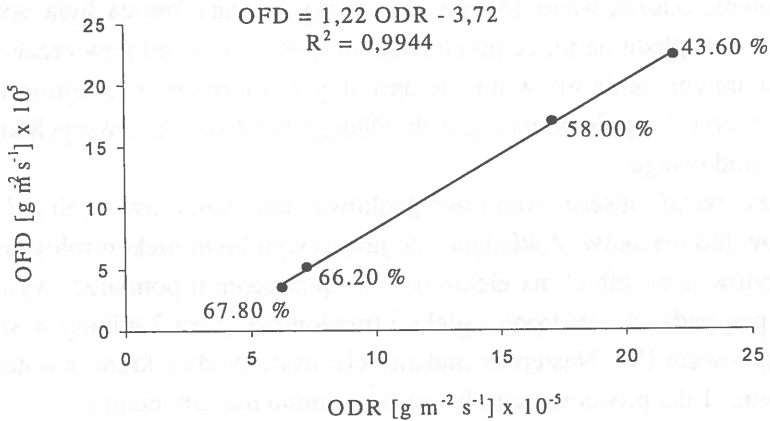
Wartość OFD była obliczana na podstawie całek zależności $J(U)$ w indywidualnie dobieranych do każdej krzywej granicach całkowania [1, 10].

WYNIKI I DYSKUSJA

Na Rys. 2 przedstawiono porównanie OFD i ODR. Można na nim zauważyć, że dla trzech większych wilgotności (67,80%, 66,20% i 58,00%) wartości ODR były większe od OFD, przy czym im większa wilgotność tym bardziej wartość ODR przekraczała wartość OFD. Dla wilgotności 43,60% było odwrotnie, to OFD było nieznacznie większe od ODR.

Współczynnik korelacji zależności przedstawionej na Rys. 3 (równy 0,9944) wskazuje na zbieżność wyników otrzymanych obydwojema metodami. Nie można wskazać, która metoda daje wyniki bliższe rzeczywistości ponieważ nie ma podstaw do uznania którejkolwiek metody za lepszą. Tym niemniej należy pamiętać że, doświadczenie przeprowadzane było w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych, na sztucznie przygotowanych, homogenicznych próbkach glebowych. W warunkach polowych, podczas monitorowania statusu natlenienia gleby, pomiar przeprowadzany bywa w niezdefiniowanym (szczególnie pod względem wilgotności) w danym momencie środowisku pomiarowym [8]. Interpretacja

krzywych woltamperometrycznych pozwala na wyodrębnienie i odrzucenie pomiarów, które nie powinny być interpretowane w kategoriach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie.



Rys. 2. Porównanie wartości ODR i OFD otrzymanych w próbkach gleby torfowo-murszowej o różnych wilgotnościach.

Fig. 2. The comparison of ODR and OFS obtained in the differently moistured peat-muck soil samples.

WNIOSEK

1. W kontrolowanych warunkach eksperymentu, wyniki otrzymane metodą amperometryczną i woltamperometryczną są ze sobą silnie skorelowane, a więc równoważne.
2. Równoważność wyników pozwala na dowolny wybór metody pomiarowej.
3. Za wygodniejszą można uznać metodę woltamperometryczną gdzie możliwość analizy kształtu woltamperogramu pozwala na identyfikację i odrzucenie wyników nieinterpretowalnych.

PIŚMIENNICTWO

1. **Bieganski A.:** Rozprawa doktorska. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, Polska, 1998.
2. **Dobrzański B., Zawadzki S.:** Gleboznawstwo. PWRiL. Warszawa, 1995.

3. **Gliński J., Stępniewska Z., Stępniewski W., Ostrowski J.:** Znaczenie warunków tlenowych gleb w programach melioracyjnych. *Problemy Agrofizyki*, 67, 65–88, 1992.
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.:** Metodyczne zagadnienie monitoringu statusu wody w wybranych materiałach biologicznych. *Acta Agrophysica*, 19, 1999.
7. **Malicki M.A., Bieganowski A., Kotliński J.:** Recording of the current-voltage relationship in the electrodes-soil system to estimate microdiffusion of soil oxygen. 6th International Conference on Agrophysics Proc., Lublin, Poland, September, 15–18, 1997a.
8. **Malicki M.A., Bieganowski A., Kotliński J.:** 1997 b. Methodical aspects of measuring of the oxygen flux density in the soil. Workshop on transport of contaminants in vadose zone and prevention of groundwater contamination. Najjing, China. March 19–25, 1997b.
9. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Polaryzacja układu elektrody gleba jako czynnik maskujący prąd redukcji tlenu w pomiarach aeracji gleby. *Mat. I Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Agrofizycznego*. 77, 19 września 1997, Lublin.
10. **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. Post. Nauk Rol.*, 220, 447–451, 1983.
11. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronovoltammetric determination of oxygen flux density in the soil. *Int. Agrophysics*, 13, 273–281, 1999.
12. **Szajda J., Guz T.:** Ewapotranspiracja łąki 3-kośnej i pastwiska na glebie torfowo-murszowej w rejonie kanału Wieprz-Krzna. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 277, 85–98, 1963.

COMPARISON OF AMPEROMETRIC AND CHRONOVOLTAMPEROMETRIC METHOD FOR OXYGEN FLUX DENSITY MEASUREMENTS IN PEAT-MUCK SOIL

A. Bieganowski

Institute of Agrophysics PAS, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

Summary. A comparison of potential oxygen flux density in the soil obtained by amperometric method proposed by Lemon and Erickson (ODR) and chronovoltammetric method

proposed by Malicki and Bieganowski (OFD) is presented in the paper. The investigation was carried out for typical peat-muck soil in controlled conditions in laboratory. Results obtained using both methods are similar and well correlated. There is no basis to indicate the better method but the voltammetric one allows to reject not interpretable measurements.

Keywords: oxygen flux density in the soil, ODR, OFD.