

ZAGADNIENIE WILGOTNOŚCI KRYTYCZNEJ W POMIARACH POTENCJALNEJ GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE

A. Bieganowski¹, A. Wolińska²

¹Instytut Agrofizyki PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

²Katolicki Uniwersytet Lubelski

al. Raławickie 14, 20-950 Lublin

Streszczenie. W pracy określono wartości wilgotności krytycznej, przy której następuje zerwanie się filmu wodnego na powierzchni elektrody platynowej w elektrochemicznych pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. Poniżej tej wilgotności wyniki uzyskane zarówno metodą amperometryczną jak i woltamperometryczną nie mogą być interpretowane ponieważ nieokreślona jest powierzchnia czynna elektrody. Wartości wilgotności krytycznej wynosiły odpowiednio ok. 0,160 g g⁻¹ dla materiału glebowego uzyskanego z gleby pyłowej i 0,208 g g⁻¹ dla materiału glebowego uzyskanego z gleby ilastej.

Słowa kluczowe: ODR, OFD, wilgotność krytyczna.

WSTĘP

W zdecydowanej większości prac dotyczących zagadnienia interpretowalności elektrochemicznych pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu, *PGST*, w glebach nienasyconych przeważa pogląd, że prąd redukcji tlenu cząsteczkowego może być interpretowany w kategoriach *PGST* tylko w przypadku występowania plateau na krzywej woltamperometrycznej $J(U)$ [2, 8]. Tym niemniej już Van Doren i Erickson [9] stwierdzili, że metoda może być stosowana do momentu gdy czynna powierzchnia elektrody wskaźnikowej (katody platynowej) nie zmniejsza się na skutek zerwania pokrywającej ją błonki wodnej.

Wilgotność krytyczna Θ_k , stanowiąca granicę stosowalności metody, jest zdefiniowana jest jako wilgotność przy której następuje zerwanie filmu wodnego na elektrodzie wskaźnikowej. Poniżej tej wilgotności żadna z elektrochemicznych

metod wyznaczania *PGST*, ani amperometryczna [4, 5] ani woltamperometryczna [3] nie pozwala na otrzymanie interpretowalnych wyników.

Malicki i Bieganski [3] opisując metodę woltamperometryczną przedstawili wyniki wstępnych badań dotyczących zagadnienia wilgotności krytycznej w wybranych glebach mineralnych i glebie torfowo-murszowej. Jednakże celem wspomnianej publikacji nie było wyznaczenie tej wielkości i zaprezentowane wyniki należy potraktować jako orientacyjne.

Celem niniejszej pracy jest wyznaczenie wilgotności krytycznej, przy której następuje zerwanie filmu wodnego na powierzchni katody platynowej w elektrochemicznych (metody: amperometryczna i woltamperometryczna) pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w wybranych glebach mineralnych.

MATERIAŁ I METODA

Badano glebę o przewodze frakcji pyłowej (Czesławice koło Nałęczowa) i glebę o przewodze frakcji ilastej (Zarzecze koło Stalowej Woli). Wybrane właściwości badanych próbek przedstawiono w Tabeli 1.

Powietrznie suche gleby rozdrobniono i przesiano przez sito o oczkach 1 mm. W celu uzyskania próbek o różnej wilgotności dozowano wodę destylowaną za pomocą zraszacza ogrodniczego. Materiał glebowy umieszczano małymi porcjami w pojemnikach z PCV o wysokości 7 cm i średnicy 5 cm, tak aby uzyskać próbkę możliwie jednorodną pod względem gęstości.

Dla materiału pyłowego uzyskano 12 poziomów uwilgotnienia o następujących wartościach wilgotności wagowej (g g^{-1}): 0,289, 0,257, 0,232, 0,207, 0,188, 0,186, 0,176, 0,161, 0,156, 0,142, 0,128, 0,104.

Dla materiału ilastego uzyskano 16 poziomów uwilgotnienia o następujących wartościach wilgotności wagowej (g g^{-1}): 0,493, 0,448, 0,413, 0,404, 0,368, 0,348, 0,319, 0,293, 0,252, 0,242, 0,187, 0,185, 0,164, 0,154, 0,146, 0,121.

Pomiary woltamperometryczne

Pomiary prowadzono z zastosowaniem specjalnie do tego celu opracowanego i skonstruowanego woltamperometru [6] sterowanego cyfrowo, który zapewniał regulację narastania potencjału katody z prędkością $1\div 4000 \text{ mV s}^{-1}$, w zakresie $+4000 \div -4000 \text{ mV}$. Potencjał katody, względem NEK, był kontrolowany potencjostatem sterowanym komputerem.

Tabela 1. Wybrane właściwości badanego materiału glebowego**Table 1.** Selected properties of soil material

Typ gleby (FAO)	Poziom	Głębokość [cm]	ρ_s [mg m ⁻³]	Uziarnienie			C _{org} [%]
				Piasek % 0,1– 1 mm	Pył % 0,02– 0,1 mm	Il % < 0,02 mm	
Orthic Luvisol	Ck	140– 160	2,48	0	68	32	0,34
Eutric Cambisol	Bh	20– 30	2,43	1	31	68	0,35

Opis elektrod

Pomiary realizowane były na zestawie trójelektrodowym [7]. Katodę stanowił drut platynowy (o czystości 3n) zatopiony w szklanej rurce o średnicy 4 mm. Długość drutu wynosiła 10 mm a średnica 0,5 mm. Anodę stanowił drut stalowy o długości 70 mm i średnicy 1,5 mm. Elektrodam porównawczą była nasycona elektroda kalomelowa (NEK).

Rejestracja krzywych woltamperometrycznych

Przy pomiarach gęstości strumienia tlenu metodą woltamperometryczną kształt pierwszej zarejestrowanej krzywej odbiega zwykle od następnych [1]. Spowodowane jest to tym, że stan powierzchni elektrody platynowej przy drugim i następnych pomiarach stabilizuje się i różni się czytelnie od stanu wyjściowego (można więc uznać, że kolejne pomiary „kondycjonują” elektrodę).

Biorąc pod uwagę powyższe zjawisko postanowiono w niniejszej pracy rejestrować i analizować wyniki otrzymywane w pierwszych (wyjściowych) i drugich (następujących po pierwszym) pomiarach, aby stwierdzić, czy inne wartości prądu redukcji tlenu cząsteczkowego (inny kształt krzywych) wpływają na wartość wyznaczonej wartości wilgotności krytycznej.

Procedura wyznaczania zależności prądu od wilgotności

Analiza zależności prądu redukcji tlenu, J , od wilgotności, Θ , możliwa jest w oparciu o jedną z dwóch procedur:

- a) analiza prądu redukcji przy dowolnie wybranym potencjale z zakresu potencjałów $-200 \text{ mV} \div -800 \text{ mV}$ (metoda amperometryczna),
- b) analiza całki oznaczonej z prądu redukcji tlenu w przedziale $-200 \text{ mV} \div -800 \text{ mV}$ (metoda woltamperometryczna).

Biorąc pod uwagę, że w kontrolowanych warunkach eksperymentu przeprowadzanego w laboratorium obie metody dają podobne wyniki [3] przyjęto do analizy metodę amperometryczną. Wybrano potencjał -650 mV jako najczęściej używany w pomiarach wielu laboratoriów [1].

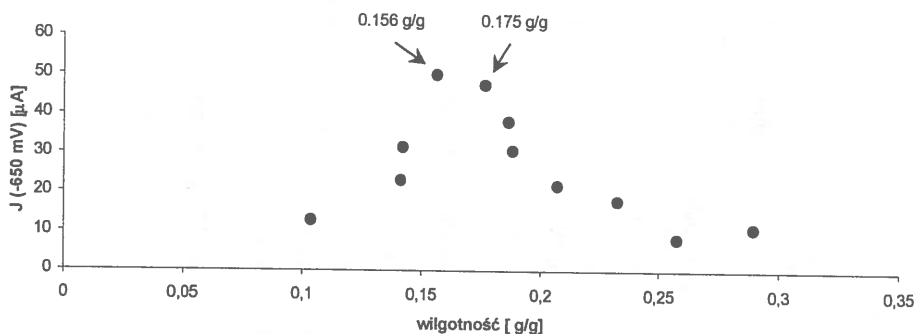
Zależność $J(\Theta)$ wyznaczona została niezależnie dla pierwszych i drugich pomiarów w próbce o danej wilgotności.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zależność prądu redukcji tlenu od wilgotności

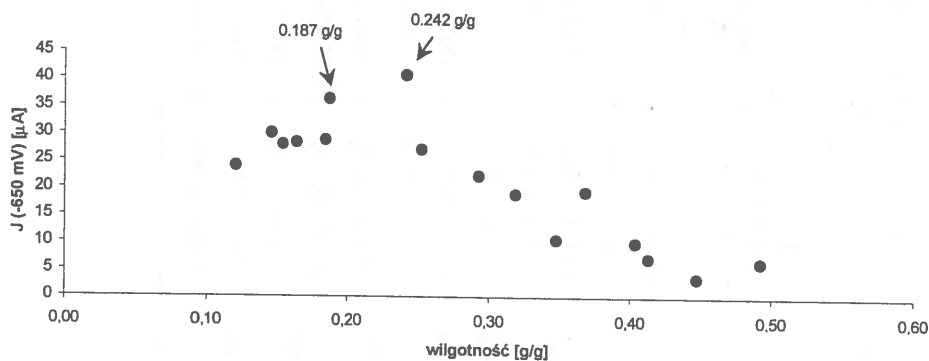
Zależność prądu redukcji tlenu od wilgotności w glebie pyłowej dla pierwszych pomiarów przedstawia Rys. 1. Analizując przebieg funkcji $J(\Theta)$ i uwzględniając możliwość błędów przypadkowych trudno ocenić czy maksimum zależności (wilgotność krytyczna) znajdzie się w przedziale $(0,142, 0,156)$, $(0,156, 0,176)$ czy też w przedziale $(0,176, 0,186)$. W kategoriach praktycznych analizy wykresu trudno jest jednoznacznie określić, czy punkt pomiarowy uzyskany dla wilgotności $0,156 \text{ g g}^{-1}$ zakwalifikować do rosnącej części wykresu uzyskanego dla niższych wilgotności czy też nie. Podobny problem występuje dla wilgotności $0,176 \text{ g g}^{-1}$. Nie można jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie, czy należy ten punkt uwzględnić w analizie malejącej części wykresu uzyskanego dla wyższych wilgotności.

Podobna sytuacja występuje podczas analizy zależności prądu redukcji tlenu od wilgotności dla ilastego materiału glebowego Rys. 2. Można oczekiwać, że maksimum tej zależności wystąpi w przedziale $(0,187, 0,242)$ tym niemniej ze względu na możliwość błędów pomiarów należy również wziąć pod uwagę przedziały: $(0,185, 0,187)$ i $(0,187, 0,242)$.



Rys. 1. Zależność prądu redukcji tlenu odczytywanego przy potencjale -650 mV od wilgotności. Gleba pyłowa. Pierwsze pomiary.

Fig. 1. Dependence of oxygen reduction current at -650 mV potential on moisture content. Silty soil. First measurements.



Rys. 2. Zależność prądu redukcji tlenu odczytywanego przy potencjale -650 mV od wilgotności. Gleba ilasta. Pierwsze pomiary.

Fig. 2. Dependence of oxygen reduction current at -650 mV potential on moisture content. Clay soil. First measurements.

Tabela 2. Sposób obliczania wartości wilgotności krytycznej dla materiału uzyskanego z gleby ilastej i pyłowej
 Table 2. The procedure of critical moisture content estimation for clay and silty soil

Gleba	pomiar	Monotoniczność funkcji $J(\theta)$	granice przedziałów monotoniczności	interpolowane równanie funkcji	numery równania	układ równań	obliczona θ_k dla danego przedziału	Średnie θ_k	odchylenie standardowe	
Ilasta	pierwsze pomiary	funkcja malejąca	[0,187, 0,493]	$y = -121,08x + 59,87$	1	1 i 3	0,204	0,206	0,002	
		funkcja rosnąca	[0,121, 0,242]	$y = 132,49x + 8,21$	3	2 i 3	0,205			
	drugie pomiary	funkcja malejąca	[0,242, 0,492]	$y = -111,99x + 52,83$	5	5 i 6	0,208	0,208	—	
		funkcja rosnąca	[0,121, 0,187]	$y = 188,3x - 9,51$	6	7 i 9	0,164			
	Pyłowa	pierwsze pomiary	funkcja malejąca	[0,156, 0,289]	$y = -328,49x + 97,57$	8	1 i 10	0,161	0,162	0,002
			funkcja rosnąca	[0,176, 0,289]	$y = 306,52x + 92,22$	9	8 i 9	0,162		
Pyłowa	drugie pomiary	funkcja rosnąca	[0,104, 0,176]	$y = 535,59x - 44,30$	10	8 i 10	0,159	0,160	—	
		funkcja malejąca	[0,104, 0,156]	$y = 613,99x - 54,22$	11	11 i 12	0,160			
		funkcja rosnąca	[0,176, 0,289]	$y = -360,12x + 101,16$	12					
		funkcja rosnąca	[0,104, 0,156]	$y = 589,68x - 50,64$						

Procedura wyznaczania wilgotności krytycznej

Ze względu na trudności z jednoznacznym zakwalifikowaniem punktów pomiarowych do części rosnącej i/lub malejącej zależności prądu redukcji tlenu od wilgotności, zarówno w glebie pyłowej jak i ilastej (Rys. 1 i 2) w obliczeniach wartości wilgotności krytycznej przyjęto sposób postępowania uwzględniający tę trudność. Oznacza to, że wpasowywane w wykres proste określające linię trendu wyznaczano dla różnych przedziałów (Tabela 2). Otrzymane w ten sposób równania prostych (dwa dla części rosnącej i dwa dla części malejącej) rozwiązano parami każde z każdym. Uzyskano w ten sposób 4 wartości wilgotności krytycznej. Następnie obliczono wartość średnią wilgotności krytycznej i odchylenie standardowe. Sposób postępowania i otrzymane wyniki dla obydwu gleb zostały przedstawione w Tabeli 2.

Biorąc pod uwagę uzyskane niewielkie odchylenia standardowe dla pierwszych pomiarów w obu glebach, jak również podobieństwo przebiegów zależności dla pierwszych i drugich pomiarów, opisana powyżej procedura przeprowadzana była tylko dla pierwszych pomiarów. W przypadku pomiarów drugich granice przedziałów interpolacji założono arbitralnie uwzględniając położenie maksimum obliczone dla pierwszych pomiarów (Tabela 2).

Wilgotności krytyczne dla obu materiałów glebowych

Realizując procedurę określania wilgotności krytycznej (maksymalnej) dla gleby pyłowej ustalono wartość $0,162 \text{ g g}^{-1}$ dla pierwszych i $0,160 \text{ g g}^{-1}$ dla drugich pomiarów (Tabela 2). Różnica pomiędzy pomiarami wynosząca $0,002$ była równa odchyleniu standardowemu uzyskanemu dla czterech wartości uzyskanych dla pierwszych pomiarów.

Wartości wilgotności krytycznej uzyskane dla gleby ilastej były wyższe niż w przypadku gleby pyłowej i wynosiły odpowiednio: $0,206 \text{ g g}^{-1}$ dla pierwszych pomiarów i $0,208 \text{ g g}^{-1}$ dla drugich (Tabela 2). Podobnie jak w przypadku gleby pyłowej, różnica pomiędzy wartościami pierwszych i drugich pomiarów, wynosząca $0,002$ była równa odchyleniu standardowemu, uzyskanemu z czterech wartości dla pomiaru pierwszego.

Dla obydwu gleb różnice w wartościach wilgotności krytycznych pomiędzy pierwszym i drugim pomiarem były niewielkie i wynosiły $0,002 \text{ g g}^{-1}$. Biorąc

jednak pod uwagę, wspomniane wcześniej zjawisko różnicy pomiędzy wynikami otrzymanymi z pierwszych i następnym pomiarach, jako wartości krytyczne wilgotności przyjęto wyniki uzyskane dla drugich pomiarów.

WNIOSKI

1. Zarówno metoda amperometryczna jak i woltamperometryczna pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu (PGST) w glebie nie może być stosowana w całym zakresie wilgotności gleby.
2. Wilgotność krytyczna, przy której następuje zerwanie filmu wodnego i metody zarówno amperometryczna jak i woltamperometryczna nie powinny być stosowane, wynosi:
 - w glebie pyłowej ok. $0,160 \text{ g g}^{-1}$,
 - w glebie ilastej ok. $0,208 \text{ g g}^{-1}$.

PIŚMIENNICTWO

1. **Bieganowski A.:** Ocena mikrodyfuzji tlenu w glebie na podstawie krzywej woltamperometrycznej redukcji tlenu. Praca doktorska. Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1997.
2. **Gliński J., Stępniewski W.:** Soil aeration and its role for plants. CRC Press Inc., Florida, USA, 1985.
3. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronopotammetric determination of oxygen flux density in the soil. *Int. Agrophysics*, 13, 273–281, 1999.
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., 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. *Proc. 6th International Conference on Agrophysics*, 2, 277, Lublin, Poland, 15–18 September 1997.
7. **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.
8. **Oden S.:** Electrometric methods for oxygen studies in water and soil. IV. Fundamental problems involved with the design and use of oxygen diffusion electrodes. *Grundforbattring*, 3, 117–210, 1962.
9. **Van Doren D.M., Erickson A.E.:** Factors affecting the platinum microelectrode method for measuring the rate of oxygen diffusion through the soil solution. *Soil Sci.*, 102, 23–28, 1966.

PROBLEM OF CRITICAL WATER CONTENT IN MEASUREMENT
OF OXYGEN FLUX DENSITY IN SOIL

A. Bieganski¹, A. Wolińska²

¹Institute of Agrophysics PAS, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

²Catholic University of Lublin, Raławickie 14, 20-950 Lublin, Poland

Summary. The estimation of critical water content when water film at the electrode surface becomes discontinuous is discussed in the paper. Below this critical water content neither amperometric nor voltammetric methods for oxygen flux density measurements in the soils can not be used. The clay and silty soils were investigated. The critical water content was 0.160 g g^{-1} for silty soil and 0.208 g g^{-1} for clay soil respectively.

Keywords: ODR, OFD, critical moisture content.