

ISSN 1234-4125

ACTA AGROPHYSICA

Andrzej Bieganowski

METROLOGICZNE ASPEKTY WYZNACZANIA POTENCJALNEJ GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE

118

Instytut Agrofizyki
Im. Bohdana Dobrzańskiego
W Lublinie

Rozprawy i Monografie
2005(1)

Komitet Redakcyjny

Redaktor Naczelny

Ryszard T. Walczak, czł. koresp. PAN

Zastępca Redaktora Naczelnego

Józef Horabik

Sekretarz Redakcji

Wanda Woźniak

Rada Redakcyjna

Tomasz Brandyk, czł. koresp. PAN – przewodniczący

Ryszard Dębicki

Bohdan Dobrzański

Danuta Drozd

Franciszek Dubert

Tadeusz Filipek

Józef Fornal

Jan Gliński, czł. rzecz. PAN

Grzegorz Józefaciuk

Eugeniusz Kamiński

Andrzej Kędziora

Tadeusz Kęsik

Krystyna Konstankiewicz

Janusz Laskowski

Jerzy Lipiec

Piotr P. Lewicki

Stanisław Nawrocki, czł. rzecz. PAN

Edward Niedźwiecki

Viliam Novák, Słowacja

Josef Pecen, Czechy

Tadeusz Przybysz

Stanisław Radwan, czł. koresp. PAU

Jan Siewewiesiuk

Witold Stępniewski

Zbigniew Ślipek

Bogusław Szot

Opiniowali do druku

Prof. dr hab. Grzegorz Józefaciuk

Prof. dr hab. Marek Malicki

Adres redakcji

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, P.O. Box 201

20-290 Lublin 27, tel. (0-81) 744-50-61, e-mail: editor@demeter.ipan.lublin.pl

<http://www.ipan.lublin.pl>

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 6 P06B 027 20
Finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2001-2003

Publikacja indeksowana przez

Polish Scientific Journals Contents – Life Sci. w sieci Internet

pod adresem <http://www.psjc.icm.edu.pl>

©Copyright by Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin 2005

ISSN 1234-4125

Wydanie I. Nakład 200, egz. Ark. wyd. 7,3

Skład komputerowy: Wanda Woźniak, Agata Woźniak

Druk: Drukarnia *ALF-GRAF*, ul. Kościuszki 4, 20-006 Lublin

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	7
1.1. Rola tlenu dla wzrostu i rozwoju roślin	7
1.2. Wskaźniki natlenienia gleby	8
1.3. Specyfika pomiarów właściwości gleby	8
2. ELEKTROCHEMICZNE METODY WYZNACZANIA POTENCJALNEJ GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE	10
2.1. Metoda amperometryczna	11
2.2. Metoda woltamperometryczna	17
2.3. Rozwój elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu	20
3. CEL PRACY	22
4. MATERIAŁ I METODA	22
4.1. Materiał glebowy	22
4.2. Metodyka badań	27
4.2.1. Badania w ekstraktach gleb organicznych i organiczno-mineralnych	27
4.2.2. Badania w modelowych próbkach glebowych	30
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	31
5.1. Elektryczny model pomiaru dyfuzji tlenu w glebie	31
5.2. Selektywność elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości stru- mienienia tlenu w glebie w aspekcie redukcji innych jej składników	33
5.2.1. Zależność pomiędzy <i>ODR</i> i <i>OFD</i>	34
5.2.2. Porównanie <i>ODR</i> i <i>OFD</i> w ekstraktach glebowych i roztworach KCl	36
5.3. Określenie procedury pomiarowej w aspekcie maksymalizacji odtwarzalności wyników uzyskiwanych w danej próbce glebowej	38
5.3.1. Zależność <i>OFD</i> od wilgotności	42
5.3.2. Właściwości wyników kolejnych pomiarów <i>OFD</i>	42
5.4. Porównanie pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu realizowanych przy wykorzystaniu zestawu trójelektrodowego w układzie potencjostatu i symetry- cznego zestawu dwuelektrodowego	48
5.4.1. Analiza zakresu quasiplateau	51
5.4.2. Analiza kształtu quasiplateau	54
5.4.3. Analiza zależności <i>OFD</i> od wilgotności	56

5.5. Ocena wyboru przedziału całkowania przy wyznaczaniu potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach metodą woltamperometryczną jako czynnika wpływającego na niepewność pomiaru	56
5.5.1. Wybór przedziału całkowania	57
5.5.2. Niepewność wynikająca z wyboru przedziału całkowania	69
5.6. Wykorzystanie krzywej woltamperometrycznej do oceny zasolenia gleb nasyconych ..	71
6. PODSUMOWANIE	74
7. WNIOSKI	80
8. PIŚMIENNICTWO	81
9. STRESZCZENIE	89
10. SUMMARY	91

„Jeżeli umiesz zmierzyć to, o czym mówisz
i wyrazić za pomocą liczb, to już wiesz o tym coś niecoś,
*ale jeśli nie potrafisz zmierzyć i wyrazić za pomocą liczb,
twoja wiedza jest niewystarczająca. Stan ten może być
początkiem wiedzy o problemie”*

Lord Kelvin

1. WSTĘP

1.1. Rola tlenu dla wzrostu i rozwoju roślin

Trudno przecenić znaczenie dostępności tlenu w glebie dla wzrostu i rozwoju roślin, ponieważ brak tlenu może oddziaływać na rośliny w sposób bezpośredni i pośredni. Efekt bezpośredni związany jest z oddziaływaniem fizjologicznym, gdyż tlen jest końcowym akceptorem elektronów od oksydazy cytochromowej w procesie oddychania korzeni roślin. Niedobór tlenu powoduje paradoksalne zjawisko wędnięcia roślin przy nasyceniu gleby wodą. Tak więc skutkiem niedotlenienia jest brak energii i zmiany fizjologiczne w korzeniach. Efekt pośredni niedotlenienia wiąże się z niekorzystnymi dla roślin zmianami środowiska glebowego, a w tym m.in.: potencjału redoks, odczynu, dostępności składników pokarmowych, obecności i liczebności patogenów a także występowania toksyn [70]. Dlatego też warunkiem koniecznym (ale nie dostatecznym) dobrego wzrostu roślin są optymalne dla korzeni stosunki powietrzno-wodne. Stosunki te zależą od bardzo wielu, wzajemnie na siebie oddziaływujących, czynników. Czynniki warunkujące wzajemną relację dostępności wody i tlenu do korzeni roślin można podzielić na [107]:

- a) parametry gleby, tj. te jej właściwości, które nie są możliwe do bezpośredniej modyfikacji, do których zaliczyć można przede wszystkim rozkład granulometryczny, powierzchnię właściwą oraz zawartość próchnicy [135,136].
- b) właściwości gleby, które poprzez różne zabiegi mogą być modyfikowane. Należą do nich m.in.:
 - struktura gleby, a w niej m.in. zagęszczenie [86,87,88] decydujące o porowatości całkowitej i rozkładzie porów [138,143,144]
 - wilgotność i związana z nią pojemność cieplna [139].

Wzajemna relacja przedstawionych powyżej czynników decyduje o procesach transportu masy i energii, a w tym o wymianie gazowej [137]. Dlatego też opracowano cały szereg zabiegów agrotechnicznych, które podejmowane są w celu poprawy warunków powietrzno-wodnych w uprawianych glebach, np. zabiegi ukierunkowane na poprawę struktury gleby mają doprowadzić do sytuacji, w której korzenie roślin mogą wykorzystywać wodę zgromadzoną w odpowiednio ukształtowanych porach agregatów glebowych przy jednoczesnym dobrym napowietrzeniu poprzez makropory.

Zanim jednak takie zabiegi będą mogły być wykonane konieczne jest określenie aktualnego napowietrzenia i wilgotności gleby. O ile metody pomiaru wilgotności w warunkach polowych zostały dobrze opracowane [94,117], to wyznaczanie natlenienia, szczególnie w kontekście dostępności tlenu do korzeni roślin, wciąż napotyka na trudności metodyczne.

1.2. Wskaźniki natlenienia gleby

Gleby o umiarkowanej wilgotności są zwykle dobrze natlenione natomiast w glebach podmokłych można spodziewać się deficytu tlenowego. Rolę wskaźnika natlenienia gleby może pełnić kilka wielkości. Są to: porowatość i przepuszczalność powietrzna, współczynnik dyfuzji tlenu w glebie, aktywność respiracyjna gleby, skład powietrza glebowego (tlen, dwutlenek węgla, etylen, tlenek azotu (I)), potencjał redoks gleby (*Eh*), koncentracja w glebie jonów żelaza (II), iloraz oddychania, aktywność enzymatyczna, skład mineralny roślin i reakcja roślin na dynamikę aeracji gleb w długim okresie [2,65,67,69,84,119]. Wymienione wskaźniki są częściej używane, niemniej istnieją wiele innych [4,5,36,115].

Wielkością opisującą dostępność tlenu do korzeni roślin może być potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie, *PGST* ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Prace związane z rozwojem elektrochemicznej – amperometrycznej metody wyznaczania tej wielkości, nazwanej wydatkiem dyfuzji tlenu *ODR* (oxygen diffusion rate), zostały zapoczątkowane przez Lemona i Eriksona [81,82], a ich dynamiczny rozwój przypadł na lata 60-te i 70-te dwudziestego wieku [33,71,79,81-83,90,95,96,98-101,103,105,110,114,122,130]. Warto zauważyć, że elektrochemiczne metody oceny gęstości strumienia tlenu wykorzystywane są również do oceny natlenienia osadów w zbiornikach wodnych [97].

Doskonalenie metod elektrochemicznych prowadzone w Instytucie Agrofizyki PAN w Lublinie zaowocowało propozycją woltamperometrycznej metody wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie, *OFD* (oxygen flux density) przedstawionej przez autora w pracy doktorskiej [7,22].

Niniejsza monografia jest podsumowaniem prac związanych z dalszym rozwojem i doskonaleniem metody woltamperometrycznej [13,15-18,23], chociaż niektóre przedstawione w niej wyniki można odnieść również do metody amperometrycznej.

1.3. Specyfika pomiarów właściwości gleby

Gleba jest *“układem trójfazowym, złożonym z fazy stałej, płynnej i gazowej. Jest ona ożywionym tworem przyrody, który ma zdolność produkcji biomasy i w którym zachodzą ciągle procesy rozkładu i syntezy, zarówno związków mineralnych, jak i organicznych, oraz ich przemieszczanie i akumulacja”* [132].

Przytoczona powyżej definicja przywołuje istotną przyczynę trudności, z którymi musi sobie poradzić metrologia agrofizyczna. Tą przyczyną jest fakt, że gleba jest *ożywionym tworem przyrody* i wynikające z tego *ciągle procesy* zmian. Zmienność parametrów i charakterystyk gleby oraz procesów w niej zachodzących, zarówno w czasie jak i przestrzeni powoduje, że pomiar wybranej właściwości z wymaganą

dokładnością jest często trudny [134]. Stąd też określenie stanu gleby, rozumianego jako zestaw wielkości charakteryzujących badany proces w glebie, nie zawsze jest możliwe [22].

Jedną z wielkości, której pomiar napotyka na trudności metodyczne jest potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie wyznaczana metodami elektrochemicznymi. Trudności te można zestawić w następujących punktach:

- niezdefiniowana ilość elektrolitu – w praktyce pomiarowej osoba prowadząca badania rzadko posiada pełną informację o wilgotności gleby w danym punkcie pomiarowym. Nawet jeśli wyznaczono wcześniej wilgotność gleby wyniki te, na przyjętym poziomie istotności, opisują wilgotność gleby w makroskali. Pomiar *PGST* w glebie metodami elektrochemicznymi opisuje zjawisko w mikroskali, maksymalnie do kilku milimetrów od elektrody. Stąd wilgotność gleby w konkretnym punkcie może znacznie odbiegać od wilgotności gleby, jako całości;
- niezdefiniowany skład jakościowy elektrolitu glebowego – teoretycznie możliwa jest pełna analiza jakościowa gleby i elektrolitu glebowego, w którym prowadzone będą pomiary potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. W praktyce jednak badania te nie są realizowane ze względu na koszty, czasochłonność oraz relatywnie dużą niepewność wyników wynikającą z przywołanej powyżej zmienności czasowo-przestrzennej. Brak informacji o składzie elektrolitu może prowadzić do trudności interpretacyjnych otrzymanych wyników.

Pomimo tych zasadniczych trudności istnieje potrzeba wykonywania tego typu pomiarów, ponieważ [69,89]:

- w chwili obecnej brak innej metody, której wyniki informowałyby o dostępności tlenu do korzeni roślin – wyniki pomiaru stężenia tlenu w powietrzu glebowym nie zawierają w sobie tej informacji, ponieważ pobór tlenu przez rośliny może nastąpić przez warstewkę wody (elektrolitu glebowego);
- wyniki wielu badań aplikacyjnych wskazują na wysoką korelację uzyskiwanych wyników *PGST* w glebie a reakcją roślin. Wyznaczono nawet granice krytyczne oraz granice optymalne *PGST* dla wzrostu i rozwoju wielu roślin.

Stąd też wynika konieczność dalszego doskonalenia elektrochemicznych metod wyznaczania *PGST* w glebie. Odpowiedzią na to zapotrzebowanie jest niniejsza praca, która ma charakter metodyczny.

Osią prac metodycznych, w tym tych z zakresu metrologii agrofizycznej, jest swoista procedura, która powstaje po zestawieniu w odpowiedniej kolejności definicji metrologicznych, zebranych w Międzynarodowym Słowniku Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii [102]. Ponieważ kolejne rozdziały niniejszej monografii odnoszą się w pewnym zakresie do wybranych etapów tej procedury warto przedstawić ją w całości:

- zdefiniowanie mierzonej wielkości, rozumianej jako *cecha zjawiska, ciała lub substancji, którą można wyróżnić jakościowo i wyznaczyć ilościowo*;
- określenie zasady pomiaru, rozumianej jako *naukowa podstawa pomiaru*;
- zaproponowanie jednostki miary, rozumianej jako *wielkość określona, zdefiniowana i przyjęta umownie, z którą porównuje się inne wielkości tego samego rodzaju w celu ich ilościowego wyrażania w stosunku do tej wielkości przyjętej umownie*;
- określenie metody pomiarowej, rozumianej jako *logiczny ciąg wykonywanych podczas pomiaru operacji, opisanych w sposób ogólny*;
- opisanie procedury pomiarowej, rozumianej jako *zbiór operacji opisanych w sposób szczegółowy i realizowanych podczas wykonywania pomiarów zgodnie z daną metodą*.

Zdefiniowawszy wszystkie powyższe elementy należy dokonywać pomiarów, czyli *zbioru operacji mających na celu wyznaczenie wartości wielkości*, gdzie wartość wielkości określona jest jako *wyrażenie ilościowe wielkości określonej na ogół w postaci iloczynu liczby i jednostki miary*. Integralną częścią każdego pomiaru powinno być wyznaczenie niepewności tego pomiaru (niepewności, rozumianej jako *parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, który można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej*)[102].

2. ELEKTROCHEMICZNE METODY WYZNACZANIA POTENCJALNEJ GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE

Monitoring natlenienia gleby jest realizowany z zastosowaniem systemów automatycznych, opartych o technikę cyfrową. Ponieważ w cyfrowych systemach akwizycji danych czytelne są wyłącznie sygnały elektryczne, komputerowy system monitoringu natlenienia wymaga wyposażenia w elektryczne czujniki (przetworniki) wspomnianych wielkości, gdzie zagadnieniem otwartym są:

- bezinwazyjna, elektryczna metoda ciągłego pomiaru koncentracji tlenu w glebie oraz konstrukcja odpowiedniego czujnika,
- bezinwazyjna, elektryczna metoda ciągłego pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu (*PGST*) w glebie oraz konstrukcja odpowiedniego czujnika.

W odniesieniu do obecnego stanu wiedzy w zakresie metrologii agrofizycznej możliwość realizacji monitoringu natlenienia gleby jest w stosunku do poszczególnych jego parametrów zróżnicowana, tj.:

- elektryczny pomiar koncentracji tlenu w glebie można realizować w oparciu o rozwiązania stosowane w komercyjnie dostępnych, elektrycznych czujnikach koncentracji tlenu, przeznaczonych do cieczy [69],
- elektryczny pomiar potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie jest co prawda wykorzystywany w wielu badaniach [6,32,34,66,68,76,104,120,

141,146], ale jest także przedmiotem prac, których celem jest lepsze zrozumienie zakresu stosowalności i dalsze doskonalenie metody.

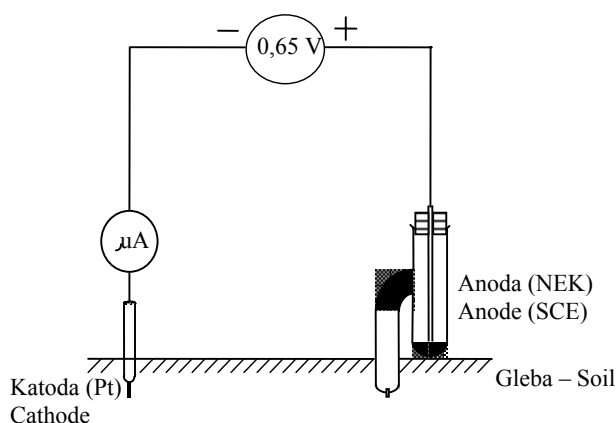
Potencjalny strumień tlenu jest definiowany jako maksymalny strumień przy określonym gradiencie jego stężenia. Wyznaczany jest dla dyfuzji ku powierzchni nieskończenie szybkiego anihilatora, gdzie stężenie tlenu jest zawsze równe zero.

W odniesieniu do elektrochemicznego wyznaczania *PGST* w glebie, medium warunkującym wyniki tego pomiaru jest tlen cząsteczkowy rozpuszczony w roztworze glebowym. Charakterystyczną właściwością tlenu cząsteczkowego jest wyróżniająco mała energia aktywacji jego redukcji, wyrażająca się dominującą łatwością odbierania elektronów składnikom gleby, tj. ich utleniania.

2.1. Metoda amperometryczna

Zmienną stosowaną do oceny dostępności tlenu do korzeni roślin jest wydatek dyfuzji tlenu – *ODR* (oxygen diffusion rate) zaproponowany przez Lemona i Ericksona [81,82]. Wymiar *ODR* – $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, wskazuje, że jest on tożsamy z *PGST*. Metoda Lemona i Ericksona polega na pomiarze natężenia prądu redukcji tlenu na umieszczonej w glebie katodzie platynowej, przy przyłożonym z zewnątrz stałym napięciu. Zestaw pomiarowy przedstawiony na rysunku 1 zawiera:

- katodę, którą stanowi 5 milimetrowy odcinek drutu platynowego o średnicy 0,5 mm;
- elektrodę porównawczą NEK (nasyconą elektrodę kalomelową);
- źródło napięcia ujemnego $-0,65\text{ V}$;
- mikroamperomierz.



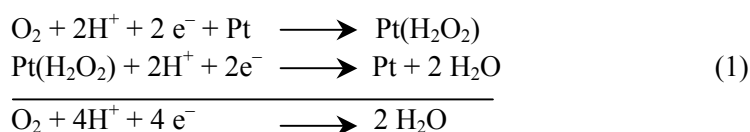
Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego *ODR* wg Lemona i Ericksona [82]

Fig. 1. The scheme of Lemon and Erickson *ODR* measuring setup [82]

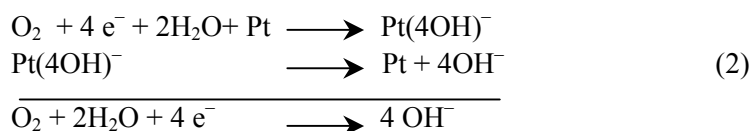
Zgodnie z procedurą, katoda jest spolaryzowana względem NEK napięciem $U = \text{const} = -0,65 \text{ V}$. Upraszczając, w momencie zamknięcia obwodu obecne w roztworze glebowym kationy migrują ku katodzie, osiągają jej powierzchnię i adsorbują się elektrostatycznie na jej powierzchni bez wymiany ładunku (ze względu na zbyt mały potencjał katody). Proces ten trwa tak długo aż przeciwnie w stosunku do katody zwrócone pole elektryczne gromadzących się w warstwie przykatodowej kationów skompensuje pole elektryczne katody. Jeśli nie ma w roztworze rozpuszczonego tlenu, to prąd w układzie praktycznie nie płynie. Obecny w roztworze tlen cząsteczkowy redukuje się na katodzie, pobierając z niej elektrony, tym samym depolaryzując ją. W ten sposób tlen cząsteczkowy w warstwie przykatodowej znika (reakcje 1 i 2). Wywołany zanikiem tlenu cząsteczkowego gradient jego stężenia powoduje dyfuzję tlenu z otoczenia katody ku jej powierzchni. Według Lemona i Ericksona katoda pełni tu rolę analogiczną do korzenia rośliny, który pobiera tlen, obniżając jego stężenie w warstwie przykorzeniowej.

Możliwy przebieg reakcji na katodzie jest następujący [90]:

- w środowisku kwaśnym:



- w środowisku obojętnym i zasadowym:



Z podanych wyżej reakcji widać, że przereagowaniu jednej cząsteczki tlenu na katodzie towarzyszy przepływ w obwodzie 4 elektronów. Im większa jest gęstość dyfundującego ku katodzie strumienia tlenu, tym większe jest natężenie prądu w obwodzie. Jeśli wydajność elektrodowej reakcji redukcji tlenu jest większa niż jego dyfundujący do katody strumień, wtedy jedynym ograniczeniem rejestrowanego prądu jest tlenowa dyfuzyjność gleby, wyrażana współczynnikiem dyfuzji. Zatem natężenie prądu w dyskutowanym tutaj obwodzie jest zależne od współczynnika dyfuzji tlenu w glebie i wynosi [77]:

$$I = nFAf = -nFAD \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (3)$$

stąd:

$$ODR = f = \frac{I}{nFA} \quad (4)$$

gdzie:

- I – natężenie prądu (A),
- n – ilość elektronów potrzebnych do redukcji jednej cząsteczki tlenu,
- F – stała Faraday’a ($C \cdot mol^{-1}$),
- A – czynna powierzchnia elektrody (m^2),
- f – gęstość strumienia tlenu ($mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$),
- D – współczynnik dyfuzji tlenu ($m^2 \cdot s^{-1}$),
- C – stężenie tlenu ($mol \cdot m^{-3}$) w odległości x (m) od katody.

Natężenie prądu redukcji tlenu cząsteczkowego na katodzie można (zgodnie z równaniem 4) przeliczyć na ODR , jeśli spełnione są dwa warunki:

- dla napięcia katody, U , większego od progowego napięcia redukcji tlenu, a mniejszego od progowego napięcia redukcji jonów wodorowych (elektrolizy wody), natężenie prądu redukcji tlenu, I , nie zależy od napięcia katody, tzn. zależność $I(U)$ wykazuje w tym zakresie napięć plateau;
- żaden ze składników elektrolitu nie jest redukowany równocześnie z tlenem w porównywalnych ilościach.

Istotnym problemem utrudniającym porównywanie wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach jest brak standaryzacji potencjału katody przy jakim odczytywane jest natężenie prądu redukcji tlenu cząsteczkowego oraz czasu jej polaryzacji [22]. Zestawienie powyższych parametrów przedstawiono w tabeli 1.

Starając się rozwiązać problem stabilizacji potencjału katody Malicki i Walczak [95] opracowali trójelektrodowy system pomiaru ODR z wykorzystaniem potencjostatu, który utrzymywał potencjał katody na niezmiennym poziomie. Takie rozwiązanie pozwoliło ominąć problemy związane z powstawaniem spadków napięcia w glebie, np. w wyniku zmian wilgotności lub różnych lokalnie stężeń elektrolitu glebowego.

Tabela 1. Napięcia stosowane w układzie dwuelektrodowym, potencjały katody w układzie trójelektrodowym i czasy polaryzacji wstępnej według różnych autorów

Table 1. Voltages and potentials in two and three electrode systems and polarisation times according to different authors

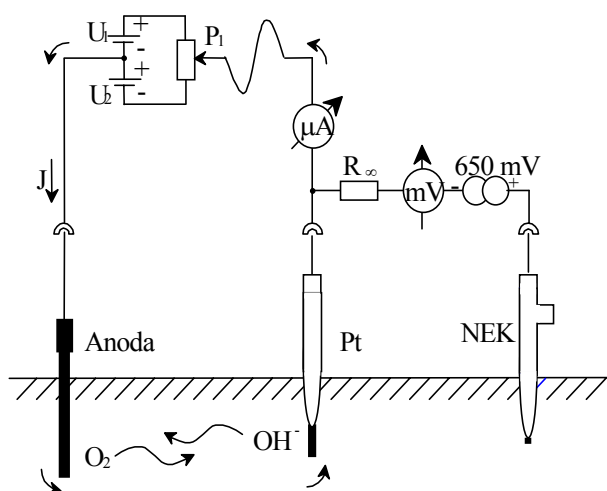
Autorzy – Authors	Napięcie w układzie (układ dwuelektrodowy) Voltage (two-electrode system) (V)	Potencjał katody (układ trójelektrodowy) Potential of cathode (two-electrode system) (V)	Czas polaryzacji Polarisation time (min)
1	2	3	4
Lemon i Erickson [82]	0,8 (wzgl. NEK) (versus SCE)	—	3
Poel [108]	0,8 (wzgl. NEK) (versus SCE)	—	5
Birkle i in. [28]	0,5-0,9 (wzgl. Ag/AgCl) (versus Ag/AgCl)	—	3-4
Van Doren i Erickson [133]	0,3-1,0 (wzgl. – brak danych) (versus – lack of data)	—	5
Armstrong [1]	0,48 (wzgl. NEK) (versus SCE)	—	1-2
Rickman i in. [113]	0,65 (wzgl. Ag/AgCl) (versus Ag/AgCl)	—	3,5 – 4
Wengel [140]	0,65 (wzgl. Ag/AgCl) (versus Ag/AgCl)	—	5
Jain [73]	0,8 (wzgl. NEK) (versus SCE)	—	3-4
Armstrong i Wright [3]	0,4-0,6 (wzgl. Ag/AgCl) (versus Ag/AgCl)	—	różny – najczęściej 2 different – frequently 2
Gawlik i in. [61]	—	przykładali –0,65 V (wzgl. NEK) i uwzględniali spadek napięcia w glebie the authors used –0.65 V (versus SCE) and took into consideration voltage drop in the soil	3
Rankin i Sumner [110]	0,4 (wzgl. Ag/AgCl) (versus Ag/AgCl)	—	brak danych lack of data
Bornstein i in. [31]	brak danych (wzgl. Ag/AgCl) lack of data – (versus Ag/AgCl)	—	brak danych lack of data

Tabela 1. c.d. – Table 1. Cont.			
Callebaut i in. [35]	brak danych (wzgl. NEK) lack of data (versus SCE)	—	brak danych lack of data
Carnell i Hinson [37]	rejestrowali krzywe i odczytywali natężenie prądu przy subiektywnie wybranym potencjale katody the authors recorded the current-voltage curves and read the current for subjectively chosen cathode potential		
Blackwell [30]	0,2-0,3 (wzgl. Ag/AgCl) (versus Ag/AgCl)	—	0,5-45
Shaikh [116]	0,7 (wzgl. NEK) (versus SCE)	—	4
Wilson i in. [142]	0,65 (wzgl. – brak danych) (versus – lack of data)	—	4
Kowalczyk [78]	—	-0,65 (wzgl. NEK) (versus SCE)	3
Malicki [89]	—	-0,65 (wzgl. NEK) (versus SCE)	brak danych lack of data
Dexter [55]	—	-0,7 (wzgl. NEK) (versus SCE)	brak danych lack of data
Jensen i in. [74]	—	-0,65 (wzgl. Ag/AgCl) (versus Ag/AgCl)	3
Sojka i in. [118]	—	brak danych lack of data	brak danych lack of data
Carter i in. [39]	—	brak danych lack of data	brak danych (do stałego natężenia prądu) lack of data (for constant current intensity)
Flowers i Lal [59]	—	brak danych lack of data	brak danych lack of data
Carter i in. [38]	—	-0,65 (wzgl. brak danych) (versus – lack of data)	brak danych lack of data
Wu i in. [145]	—	brak danych lack of data	brak danych lack of data
IA PAN*	—	-0,65 (wzgl. NEK) (versus SCE)	3-4
IUNG Puławy**	—	0,65 (wzgl. NEK) (versus SCE)	min. 3

*Prace przeprowadzone w Instytucie Agrofizyki PAN lub w ośrodkach współpracujących z Instytutem, m.in. KUL, Politechnika Lubelska, UMCS przy użyciu aparatów wykonanych w IA [6,27,32,34, 60,62,64,66,68,76,85,104,120,123-128,141,146].

** Prace przeprowadzone w IUNG Puławy [40-53,56].

Zasadę pomiaru przy wykorzystaniu metody amperometrycznej z potencjostatem Malickiego i Walczaka ilustruje rysunek 2. System pomiarowy składa się z dwóch obwodów elektrycznych [89]. Pierwszy z nich, obwód prądowy, to połączone szeregowo: anoda, gleba, katoda, mikroamperomierz, potencjometr i zasilacz. Służy on do pomiaru natężenia prądu elektrodowej reakcji redukcji tlenu. Drugi, to obwód napięciowy, służący do pomiaru potencjału katody, a w nim połączone szeregowo: źródło napięcia wzorcowego (-650 mV), elektroda porównawcza NEK, gleba, katoda i woltomierz.



Rys. 2. Zestaw trójelektrodowy z wykorzystaniem potencjostatu kontrolującego potencjał katody
Fig. 2. Three-electrode setup with potentiostat for control of cathode potential

Potencjometr, P_1 , jest ustawiany w taki sposób, by wyzerować wskazania woltomierza, co jest równoznaczne z wymuszeniem potencjału katody Pt na poziomie -650 mV względem NEK. Jest ono zbyt małe, aby powodować elektrolizę wody, ale na tyle duże, że pozwala na redukcję tlenu cząsteczkowego na katodzie. Ponieważ dopływ tlenu do powierzchni katody jest ograniczony przez dyfuzję, więc pomiar natężenia prądu płynącego w obwodzie prądowym pozwala wnioskować o gęstości strumienia tlenu.

Niedogodnością amperometrycznej metody Lemona i Ericksona jest brak kryterium interpretowalności pomiaru. Brak ten wyraża się [8,9,92] niemożliwością:

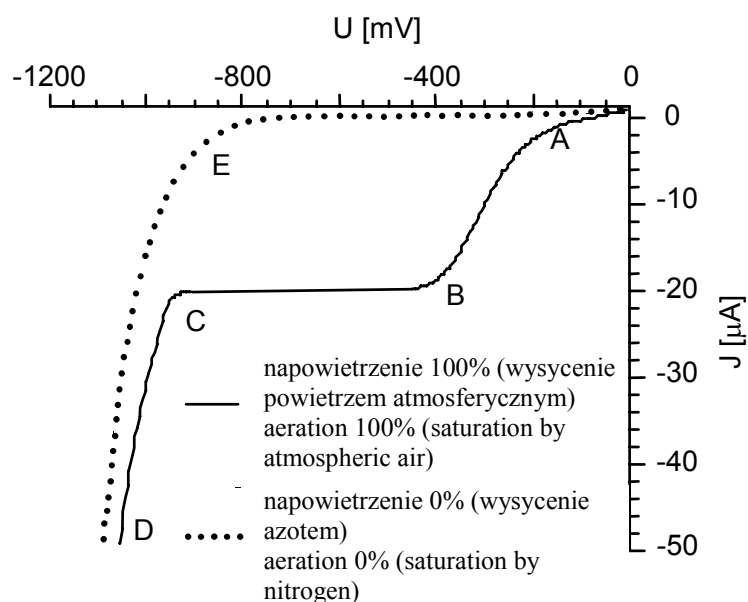
- oceny czynnej powierzchni elektrody,
- detekcji plateau zależności $I(U)$,
- identyfikacji występowania jednoczesnej redukcji jonów wodorowych i tlenu,
- identyfikacji występowania błędu przypadkowego.

Niezależnie od przyczyny błędu, trudno jest w oparciu o jedną parę danych (U, I) ocenić interpretowalność pomiaru.

2.2. Metoda woltamperometryczna

Sposobem omięcia wspomnianych powyżej trudności jest analiza rejestrowanych na bieżąco krzywych woltamperometrycznych $I(U)$. Analiza ta pozwala stwierdzić czy dany zapis jest interpretowalny w kategoriach *PGST*.

Przykładowe, wyidealizowane krzywe $I(U)$, przy skrajnie różnych natlenieniach roztworu, przedstawiono na rysunku 3 (biorąc pod uwagę kierunek prądu płynącego w układzie, wykresy rysowane są w trzeciej ćwiartce układu współrzędnych). W przypadku roztworu natlenionego, dla wartości potencjału katody leżącej pomiędzy zerem a potencjałem odpowiadającym punktowi A, natężenie prądu w układzie jest praktycznie pomijalne. Nazywany jest on prądem szczątkowym i jest powodowany śladową redukcją innych niż tlen składników roztworu.



Rys. 3. Przykładowe wyidealizowane krzywe woltamperometryczne dla skrajnych przypadków wysycenia roztworu powietrzem. Wartości potencjału podano w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej
Fig. 3. The idealised example of current – voltage curves under two extreme cases of saturation with atmospheric air. The potential is referred to saturate calomel electrode

Przy polaryzacji katody odpowiadającej punktowi A następuje przekroczenie progowego napięcia redukcji tlenu cząsteczkowego. Od tego potencjału począwszy, na powierzchni platyny rozpoczyna się reakcja (1) lub (2), w której tlen redukuje się z zerowego do minus drugiego stopnia utlenienia. Odcinek

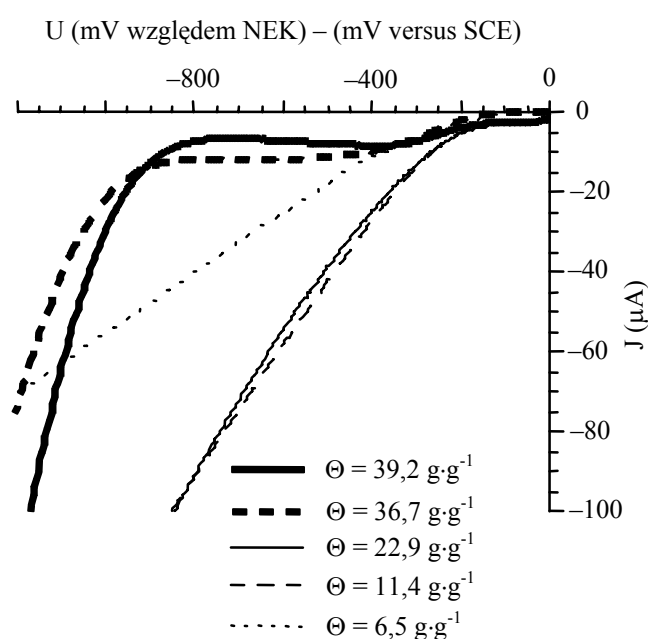
krzywej AB odpowiada narastaniu natężenia prądu¹ ze względu na coraz większą liczbę cząstek tlenu redukowanych na katodzie. Natężenie prądu wzrasta do wartości odpowiadającej potencjałowi w punkcie B. Powyżej tego potencjału natężenie prądu w układzie nie rośnie, ponieważ gęstość strumienia tlenu dyfundującego do katody jest ograniczona dyfuzyjnością ośrodka. BC to obszar plateau. Ponieważ prąd w tych granicach potencjału jest ograniczony dyfuzją, nazywa się go prądem dyfuzyjnym. Teoretycznie natężenie prądu dyfuzyjnego nie zależy od przyłożonego napięcia (pochodna $\partial I/\partial U = 0$). W praktyce nachylenie tego odcinka krzywej w stosunku do osi napięcia jest różne od zera. Punktem charakterystycznym krzywej $I(U)$ jest punkt C. Przy polaryzacji katody odpowiadającej temu punktowi następuje przekroczenie napięcia redukcji jonów wodorowych w reakcji elektrolizy wody. Odcinek AC krzywej jest nazywany falą tlenową. Gwałtowny wzrost natężenia prądu w przedziale potencjału odpowiadającego punktom CD jest spowodowany narastającą liczbą redukowanych jonów wodorowych. Natężenie prądu w przedziale plateau jest wprost proporcjonalne do ilości tlenu cząsteczkowego, który jest w stanie dodyfundować ku powierzchni katody w jednostce czasu, a następnie przereagować zgodnie z równaniami 1 lub 2. Jak przedstawiono na rysunku 3 w przypadku roztworu odtlenionego fala tlenowa nie występuje. W przedziale potencjału (0, E) prąd praktycznie nie płynie. W punkcie E następuje przekroczenie napięcia redukcji kationów wodorowych przy elektrolizie wody, jak wspomniano wyżej. Kształty krzywych $I(U)$, podobne do tych na rysunku 3 obserwować można tylko w przypadku roztworów, zawiesin glebowych, przesączy oraz gleb nasyconych [89,101,122]. W przypadku gleb nienasyconych kształty krzywych woltamperometrycznych ulegają zmianie.

Jak wynika z badań własnych [7] przykładowe krzywe $I(U)$ otrzymane dla utworu pyłowego przy różnych wilgotnościach mogą mieć następujące przebiegi (rys. 4). Można zauważyć, że dla gleb nasyconych i bliskich nasycenia występuje plateau (krzywe dla wilgotności 39,2 g·g⁻¹ i 36,7 g·g⁻¹). Jak można oczekiwać, prąd plateau dla gleby mniej wilgotnej jest większy. Wynika to z faktu, że dla mniejszej wilgotności woda zamykająca pory glebowe występuje w cieńszych warstwach i dlatego strumień tlenu dyfundujący ku powierzchni elektrody jest większy (sumaryczna droga dyfuzji przez roztwór jest krótsza). Krzywa woltamperometryczna uzyskana przy wilgotności 22,9 g·g⁻¹ nie wykazuje plateau. Można stąd wnioskować, że dyfuzja w takim przypadku nie ogranicza prądu redukcji tlenu cząsteczkowego. Rejestracja krzywej woltamperometrycznej umożliwia

¹Używane w pracy pojęcie „wzrost prądu” należy rozumieć jako wzrost wartości bezwzględnej prądu płynącego w układzie.

wydzielenie tych przebiegów $I(U)$ do interpretacji (w kategoriach $PGST$), które spełniają dwa następujące kryteria [7]:

- quasiplateau występuje (co wskazuje na dominację przepływu o charakterze dyfuzyjnym);
- krzywa w swojej części dotyczącej elektrolizy wody praktycznie pokrywa się z analogiczną krzywą dla gleby nasyconej (co wskazuje, że błonka wody otaczająca katodę jest kompletna).



Rys. 4. Krzywe woltamperometryczne otrzymane przy różnych wilgotnościach dla utworu pyłowego [7]
Fig. 4. The current – voltage curves obtained in differently moistured silty soil [7]

Występowanie wyżej wymienionych kryteriów może być stwierdzone na podstawie analizy rejestrowanych na bieżąco krzywych. Krzywe, których kształt odbiega od oczekiwanego są odrzucane, zaś interpretowane są te, które spełniają wspomniane kryteria.

Proponowana metoda wyznaczania $PGST$ w glebie w oparciu o analizę krzywej woltamperometrycznej składa się z trzech etapów [91]:

1. Znalezienie całki oznaczonej zależności $I(U)$ w granicach potencjału odpowiadających redukcji tlenu cząsteczkowego;

2. Przeliczenie wartości całki na ładunek elektryczny, jaki przepłynął przez układ;
3. Przeliczeniu ładunku na *PGST*.

Na podstawie danych literaturowych [7,10,12,91] można stwierdzić, że w ściśle kontrolowanych warunkach eksperymentu, obie metody dają zbliżone wyniki. Trudno jest jednoznacznie stwierdzić, które z nich są dokładniejsze, ponieważ nie ma podstaw do uznania żadnej z metod za bardziej wiarygodną. Jednakże należy zauważyć, że metoda całkowa oparta o rejestrację krzywej woltamperometrycznej umożliwia odrzucenie pomiarów nie spełniających kryteriów interpretowalności, co ma zasadnicze znaczenie podczas przeprowadzania pomiarów w warunkach polowych.

2.3. Rozwój elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu

Ponieważ niniejsza monografia jest kontynuacją prac związanych z doskonaleniem elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie warto podsumować najważniejsze etapy dotychczasowego rozwoju tych metod:

1. Zaproponowanie przez Lemona i Ericksona metody amperometrycznej [81,82]. Zestaw pomiarowy składał się z katody platynowej i nasyconej elektrody kalomelowej jako anody. Do tych elektrod przykładano z zewnątrz napięcie $-0,65$ V.
2. Równoległe prace, których celem było: rozpoznanie zalet i wad metody oraz wykorzystanie nowowprowadzonej metody do określania warunków natlenienia gleby. Podsumowaniem pierwszej grupy prac była krytyczna monografia wydana przez Mc Intyre'a w 1970 [101] ponieważ przykładane z zewnątrz napięcie nie pozwalało na kontrolowanie rzeczywistego potencjału katody. Potencjał ten mógł zmieniać się ze względu na spadki napięcia spowodowane np. różnicami wilgotności gleby czy stężenia elektrolitu glebowego.
3. Udoskonalenie metody amperometrycznej przez Malickiego i Walczaka poprzez wprowadzenie do układu pomiarowego dodatkowej elektrody, która pracowała w bezprądowym obwodzie potencjostatu [95]. Tak więc układ pomiarowy składał się z zestawu trójelektrodowego, gdzie katoda wykonana była z drutu platynowego, anoda z przewodnika pierwszego rodzaju (metalicznego), a NEK kontrolowała potencjał platyny.

Wykorzystanie układu potencjostatu umożliwiło zadawanie i kontrolowanie rzeczywistego potencjału katody. Jednakże wprowadzenie stosunkowo masywnej NEK jako elektrody referencyjnej spowodowało trudności metrologiczne – aby kontrolować potencjał katody platynowej NEK powinna być

umieszczona maksymalnie blisko tejże katody. W takiej sytuacji korpus NEK może ugniatać glebę w sąsiedztwie katody, co może powodować zaburzenie środowiska pomiaru poprzez zmodyfikowanie współczynnika dyfuzji. Ponadto instalowanie NEK posiadającej szklany korpus powoduje trudności techniczne – szczególnie w glebach zwięzłych.

4. Szerokie wykorzystanie metody do oceny natlenienia gleb w różnych aspektach. Na tym tle swoją intensywnością wyróżniają się prace prowadzone w ośrodku Lubelsko-Puławskim – odnośniki literaturowe zebrane w tabeli 1. Efektem m.in. tych prac była propozycja oksygenologii jako nowej dyscypliny naukowej [129].
5. Propozycja zastąpienia metody amperometrycznej metodą woltamperometryczną [7,22] przy niezmienionym, trójelektrodowym zestawie pomiarowym pracującym w układzie potencjostatu. Dzięki temu łatwiejsze było eliminowanie pomiarów nieinterpretowalnych w kategoriach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie oraz większa precyzja metody.

Zaproponowanie metody woltamperometrycznej stworzyło teoretyczne przesłanki do wyeliminowania z układu pomiarowego elektrody porównawczej pracującej w układzie potencjostatu, ponieważ nieistotne staje się dokładne kontrolowanie aktualnego potencjału katody platynowej. Rejestracja całej krzywej woltamperometrycznej pozwala na ocenę, w zakresie jakich potencjałów występuje quasiplateau i przyjęcie tego zakresu do dalszych obliczeń. Zmiana rzeczywistego potencjału katody może spowodować jedynie przesunięcie tego obszaru wzdłuż osi odciętych.

Ponadto dodatkową korzyścią może być zastosowanie do pomiarów symetrycznego układu elektrod, tzn. dwóch identycznych elektrod wykonanych z drutu platynowego. Zastosowanie symetrycznego układu dwuelektrodowego:

- może uwolnić od niedogodności (szczególnie metrologicznych) związanych ze stosowaniem NEK,
- umożliwić podjęcie próby zastąpienia platyny (złe właściwości mechaniczne) elektrodami pokrywanych platyną co wyeliminowałoby trudności mechaniczne,
- dałoby szansę na podjęcie prac związanych z opracowaniem zintegrowanego czujnika do pomiaru wilgotności techniką TDR i natlenienia metodą woltamperometryczną.

3. CEL PRACY

Celem pracy było udoskonalenie woltamperometrycznej metody wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie jako jednego z istotnych wskaźników dostępności tlenu do korzeni roślin. Napowietrzenie gleby obok uwilgotnienia i dostępności substancji odżywczych decyduje o warunkach wzrostu i rozwoju roślin.

Głównym powodem podjęcia powyższej tematyki było występowanie trudności metodycznych oraz interpretacyjnych uzyskiwanych wyników, na jakie napotykały coraz liczniejsze laboratoria zajmujące się aeracją gleby i wykorzystujące elektrochemiczne metody wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie.

Osiągnięcie tego celu możliwe było poprzez realizację kolejnych etapów:

1. Ocena selektywności metody w kontekście redukcji innych niż tlen składników elektrolitu glebowego;
2. Dobór procedury pomiarowej w aspekcie maksymalizacji odtwarzalności wyników uzyskiwanych w danej próbce glebowej;
3. Porównanie wyników pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu realizowanych przy wykorzystaniu zestawu trójelektrodowego w układzie potencjostatu i symetrycznego zestawu dwuelektrodowego;
4. Zbadanie wpływu wyboru przedziału całkowania w woltamperometrycznej metodzie wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach na niepewność uzyskiwanych wyników.

Ponieważ metoda opiera się na badaniu i interpretacji charakterystyk prądowo-napięciowych założono, że charakterystyki te mogą być również wykorzystywane do oceny stopnia zasolenia roztworu glebowego (zasolenia wyrażonego przez przewodnictwo elektryczne elektrolitu). Potwierdzenie tej tezy stanowiło jedno z zadań niniejszej pracy. Podstawą do przyjęcia takiego założenia jest analiza teoretyczna istoty zjawisk odzwierciedlonych na krzywej woltamperometrycznej. W przypadku rejestracji krzywych woltamperometrycznych w glebach nasyconych, w zakresie potencjałów odpowiadających redukcji jonów wodorowych, można oczekiwać informacji interpretowalnej w kategoriach zasolenia gleby.

4. MATERIAŁ I METODA

4.1. Materiał glebowy

Materiał glebowy wykorzystany do badań pobrano z terenów Biebrzańskiego Parku Narodowego, Polesia Lubelskiego, Małego Mazowsza i Wyżyny Lubelskiej. Materiał glebowy z gleb organicznych i organiczno-mineralnych pobrano tak, by

był reprezentatywny dla gleb Polski. Opis materiału glebowego gleb organicznych i organiczno-mineralnych przestawiony jest w tabeli 2.

Tabela 2. Opis badanych materiałów glebowych z gleb organicznych i organiczno-mineralnych [106,131].

Table 2. Description of studied soil materials from organic and organic-mineral soils [106,131]

Nr No.	Opis utworu glebowego Description of the soil material	Stopień rozkładu Decomposition degree	Typ gleby Soil type	Miejsce pobrania Place of sampling	Głębokość pobrania Depth of sampling (cm)	Popielność Ash content (g g ⁻¹)
1	2	3	4	5	6	7
1	Torf turzycowiskowy silnie zamulony Sedge peat strongly silted up	R ₃	Gt11	Grzędy	5-15	77,15
2	Torf turzycowiskowy właściwy Proper sedge peat	R ₃	Gt21	Grzędy	5-15	23,99
3	Utwór mułowy Mud formation	–	Gm11	Budne	10-20	83,06
4	Utwór mułowy Mud formation	–	Pmm	Budne	15-25	23,47
5	Torf mechowiskowy właściwy Proper hypnum-moss peat	R ₁	Mt1aa	Kosiły	30-50	6,30
6	Torf szuwarowo – trzcinowy właściwy Proper rush-reed peat	R ₂	MtIIbb	Modzełówka	40-50	14,68
7	Torf turzycowiskowy właściwy Proper sedge peat	R ₂	PtIbb	Kanał Łęg-Kapie	40-50	11,36
8	Torf szuwarowy właściwy Proper rush peat	R ₃	MtIIcb	Grzędy Jegrznia	30-50	13,28
9	Torf olesowy właściwy Proper oloess peat	R ₃	MtIIcc	Biebrza	30-50	14,39
10	Torf turzycowiskowy właściwy Proper sedge peat	R ₃	MtIcb	Grzędy	7-15	11,91

Tabela 2. c.d.
Table 2. Cont.

1	2	3	4	5	6	7
11	Mursz torfiasty (Z ₁) z torfu właściwego Peaty muck (Z ₁) from proper peat	–	MtIaa	Kosiły	10-20	14,23
12	Mursz próchniczny (Z ₂) z torfu właściwego Humic muck (Z ₂) from proper peat	–	MtIIcc	Biebrza	7-15	13,76
13	Mursz właściwy (Z ₃) z torfu właściwego Proper muck (Z ₃) from proper peat	–	MtIIcc	Biebrza	7 - 15	16,45
14	Mursz właściwy Z ₃ (koksikowy) z torfu właściwego Proper muck Z ₃ (coke muck) from proper peat	–	MtIIcb	Modzełówka	10 - 20	23,92
15	Utwór murszowaty Muck formation	–	Me11	Biebrza	5-15	89,14
16	Utwór murszowaty Muck formation	–	Me11	Biebrza	5 - 15	89,81
17	Torf szuwarowy, właściwy Proper rush peat	R ₃	MtIIIbb	Sosnowica	80-130	15,78
18	Gytia mieszana (organiczno-mineralno) Mixed gythia (organic-mineral)	–	MtIIIbb	Sosnowica	200-250	44,82
19	Utwór mineralno-próchniczny z czarnej ziemi zdegradowanej Mineral-humic formation from black degraded soil	–	D21	Sosnowica	5-15	94,80
20	Utwór mineralno-organiczny z czarnej ziemi murszastej Mineral-organic formation from black mucky soil	–	D21	Sosnowica	5-15	88,20

Próbki o numerach 1-16 zostały pobrane na terenie Biebrzańskiego Parku Narodowego – The soil samples Nos 1-16 were taken in the area of Biebrza National Park.

Próbki o numerach 17-20 zostały pobrane na terenie Polesia Lubelskiego – The soil samples Nos 17-20 were taken in the area of Lublin Polesie.

Materiał glebowy gleb mineralnych dobrano tak, aby był reprezentatywny dla Lubelszczyzny. Wykorzystano do tego celu opis profili glebowych gleb mineralnych zawarty w Banku Próbek Glebowych Reprezentujących Gleby Mineralne Polski [63]. Były to gleby brunatne, czarnoziemy, mada, gleby płowe, rędziny i czarna ziemia. Opis badanego materiału glebowego znajduje się w tabeli 3.

Tabela 3. Wybrane właściwości gleb mineralnych
Table 3. Selected properties of investigated mineral soils

Gilba – Soil	1*	Symbol jednostki glebowej Symbol of soil unit	Miejsce pobrania Place of sampling	Rozkład granulometryczny (%, średnica w mm) Granulometric composition (%, diameter in mm)					
				wg. according to PTGleb			wg. according to FAO		
				Piasek Sand 1-0,1	Pył Silt 0,1-0,02	Il Clay <0,02	Piasek Sand 2-0,02	Pył Silt 0,02-0,002	Il Clay <0,002
Brunatne – Brown soil	553	Bli	Sady gm. Skierbieszów	10	40	50	50	40	10
	568	Bli	Majdan Skierbieszowski gm. Skierbieszów	5	53	42	58	31	11
	569	Bli	Majdan Skierbieszowski gm. Skierbieszów	6	65	29	71	25	4
	570	Bli	Kol. Lipna Nowa gm. Skierbieszów	10	52	38	62	27	11
	591	Bpłg	Rogalin gm. Horodło	3	66	31	70	27	3
	605	Bps.pl	Wólka Kątna gm. Markuszów	81	14	5	95	4	1
	607	Bps:pl	Bobowiska gm. Markuszów	86	9	5	95	4	1
	610	Bps.pl	Olempin gm. Markuszów	86	10	4	96	3	1
	611	Bps:pl	Kol. Olempin gm. Markuszów	71	23	6	94	5	1

Tabela 3 c.d.
Table 3. Cont.

Czarnoziemy – Chernozems	586	Cli	Hostynne gm. Werbkowice	4	55	41	59	30	11
	601	Cli	Kol. Hostynne gm. Werbkowice	4	56	40	60	34	6
	619	Cli	Sahryń gm. Werbkowice	35	51	14	86	13	1
	621	Clz	Sahryń gm. Werbkowice	18	46	36	63	32	5
	622	Cli	Terebin gm. Werbkowice	6	54	40	60	34	6
	623	Cli	Terebin gm. Werbkowice	8	52	40	60	29	11
Mada Alluvial soil	593	Fglp.pli	Kośmin gm. Żyrzyn	51	35	14	86	12	2
Płowe Grey brown podzolic	589	Apgmp:g lp	Pryszczowa Góra gm. Niemce	73	15	12	88	11	1
	594	Apłp.gs	Osówka gm. Niemce	38	39	23	77	21	2
	597	Apgm.gl	Dęba gm. Kurów	65	30	5	95	4	1
Rędziny – Rendzinas	557	Rcgc	Bezek gm. Chełm	43	18	39	61	21	18
	560	Rcglp:gc	Chojno Nowe gm. Siewdliszczce	58	27	15	85	13	2
	562	Rbgp.gs	Chojno Nowe gm. Siedliszcze	35	14	51	49	35	16
	565	Rcgl.gs	Okszów gm. Chełm	39	39	22	78	17	5
	566	Rbgl.gs	Okszów gm. Chełm	76	15	9	91	8	1
Czarna ziemia Black soil	613	Dpłi.płg	Požóg Nowy gm. Końskowola	18	61	21	79	20	1

* Numer w Banku Próbek Glebowych [63] – Number in Soil Samples Bank [63].

Z gleb organicznych i organiczno-mineralnych, wykorzystanych do oceny selektywności metody, przygotowano ekstrakty glebowe, natomiast gleby mineralne wysuszono do stanu powietrznie suchego, rozdrobniono i przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm. Następnie nawilżano wodą destylowaną by otrzymać próbki nasycone oraz próbki o wilgotności bliskiej nasycenia (tab. 7). Wilgotny materiał glebowy umieszczano małymi porcjami w plastikowych kubkach (o średnicy około 6 cm i wysokości około 9 cm) w taki sposób, aby uzyskać maksymalną jednorodność gęstości.

4.2. Metodyka badań

Zarówno pomiary w ekstraktach gleb organicznych i organiczno-mineralnych oraz pomiary w modelowych próbkach glebowych były prowadzone w termostowanym pomieszczeniu, gdzie temperatura otoczenia wynosiła $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.2.1. Badania w ekstraktach gleb organicznych i organiczno-mineralnych

Biorąc pod uwagę, że:

- pomiary *PGST* przeprowadza się w glebach, gdzie może wystąpić deficyt tlenowy (są to w większości gleby organiczne i organiczno-mineralne),
- analiza jakościowa i ilościowa substancji organicznych zawartych w roztworze glebowym jest o wiele trudniejsza (technicznie i kosztowo) niż substancji mineralnych, co za tym idzie rzadziej wykonywana,
- w glebach organicznych istnieje duże prawdopodobieństwo wystąpienia układów redoks, w których redukcja formy utlenionej może zachodzić przy potencjale zbliżonym do stosowanego przy wyznaczaniu *PGST* metodami elektrochemicznymi [58],

do badań zagadnienia wpływu selektywności metody na niepewność pomiaru wytypowano gleby organiczne i organiczno-mineralne.

Najefektywniejsze badania selektywności reakcji redukcji tlenu cząsteczkowego można prowadzić nie w samych glebach, ale w ich odtlenionych wodnych ekstraktach. Argumentem przemawiającym za takim podejściem jest łatwa do uzyskania odtwarzalność środowiska pomiarowego. W glebie, gdzie występuje o wiele większa niejednorodność przestrzenna, zmieniająca się z pomiaru na pomiar geometria układu oraz wynikające z tego niestabilne warunki powietrzno-wodne, interpretacja wyników w kategoriach selektywności metody byłaby utrudniona lub wręcz niemożliwa.

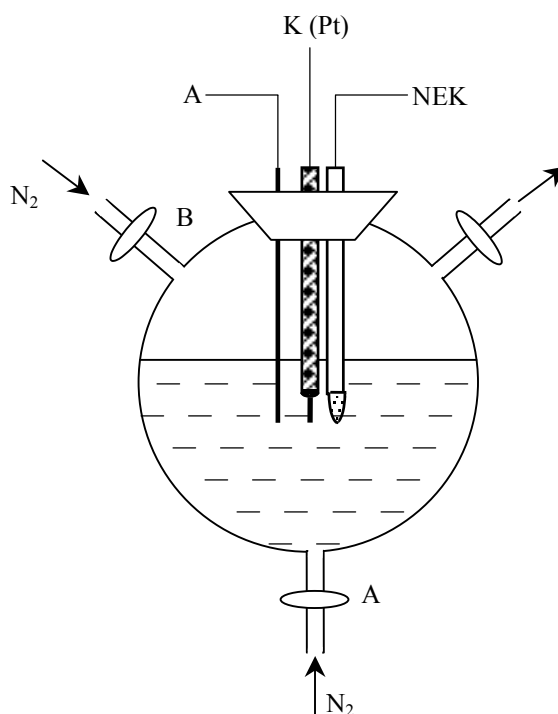
Ekstrakty były przygotowywane w sposób następujący: około 200 g (w przeliczeniu na suchą masę) świeżo pobranego materiału glebowego z wybranej gleby

organicznej lub organiczno-mineralnej (patrz tab. 2) zalewano wodą destylowaną tak, aby objętość mieszaniny wynosiła około 1 dm^3 . Uzyskaną mieszaninę wytrząsano przez 1 godzinę a następnie pozostawiano w celu sedymentacji na 48 godzin. Klarowny ekstrakt zlewano z nad osadu. Badania były prowadzone najpóźniej w ciągu 24 godzin od przygotowania ekstraktu.

Mierzone w odtlenionych ekstraktach wartości natężenia prądu nie zawierają pełnej informacji, o ile nie porówna się tych danych z przyjętą wartością porównawczą. Jako wartość porównawczą przyjęto prąd szczytkowy, który płynie podczas pomiarów (dokonywanych według tej samej metodyki, co w ekstraktach gleb) w wodnym roztworze chlorku potasu. Przy braku substancji depolaryzującej katodę w ekstraktach glebowych wartość natężenia prądu (w zakresie potencjałów nie przekraczających wartości progowej, przy której rozpoczyna się redukcja jonów wodorowych w trakcie elektrolizy wody) powinna być porównywalna z wartością natężenia prądu szczytkowego uzyskanego w odtlenionym roztworze KCl. Wybór roztworu KCl podyktowany był tym, że ani jony potasowe ani chlorkowe nie reagują w rozpatrywanym zakresie potencjałów.

Uzyskane ekstrakty wlewano do specjalnie do tego celu przygotowanego szklanego naczynia w kształcie kuli (rys. 5). Naczynie posiadało dwa wloty gazu (od dołu – A i od góry – B) oraz wylot (od góry). Ekstrakt odpowietrzano przepuszczając od dołu naczynia (otwarty kran A i zamknięty kran B) 1000 cm^3 azotu na minutę przez 30 minut. Czas odpowietrzania dobrany był eksperymentalnie tak by całkowicie usunąć rozpuszczony w elektrolicie tlen. Następnie zamykano wlot azotu od dołu naczynia (kran A), a azot kierowano przez wlot od góry (otwarty kran B). Dzięki temu atmosfera nad ekstraktem była wolna od tlenu. Przepływ azotu nad ekstraktem zmniejszono do 50 cm^3 na minutę, co przy objętości naczynia nad powierzchnią ekstraktu (około 1 dm^3) nie powodowało jego mieszania. Pomiary rozpoczynano po 30 minutach od zakończenia odpowietrzania.

W celu oceny wpływu obecności rozpuszczonych w ekstraktach substancji na wielkość odczytywanego w układzie natężenia prądu, rejestrowano krzywe wolt-amprometryczne w odpowietrzonych roztworach chlorku potasu. Roztwory te przygotowano rozpuszczając chlorek potasu (cz. d. a.) w wodzie destylowanej i odczekując, aż osiągnie on temperaturę otoczenia. Przewodnictwa uzyskanych 5 roztworów KCl były tak dobrane, aby mieściły się w przedziale przewodnictwa ekstraktów glebowych (odpowiednio $0,07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, $0,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, $0,12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, $0,15 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, $0,20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Procedura odpowietrzania KCl była identyczna, jak w przypadku ekstraktów glebowych.



Rys. 5. Zestaw do rejestracji krzywych woltamperometrycznych w napowietrzonych oraz odpowietrzonych ekstraktach glebowych

Fig. 5. Set for current-voltage curves registration in aerated or deaerated soil extracts

Natężenie prądu płynącego w odtlenionych ekstraktach glebowych i roztworach KCl można uznać za tło pomiaru. Aby umożliwić ocenę udziału prądu tła w całkowitej wartości potencjalnej gęstości strumienia tlenu, po serii pomiarów w ekstraktach odtlenionych, przeprowadzono pomiary w ekstraktach maksymalnie napowietrzonych. Procedura napowietrzania była identyczna jak odtleniania.

Krzywe woltamperometryczne rejestrowano w pięciu powtórzeniach, przy pomocy woltamperometru skonstruowanego przez firmę Easy Test sp. z o.o., wyposażonego w trójelektrodowy układ pomiarowy z potencjostatem [95]. Elektrody pracowały w dwóch obwodach. Obwód prądowy pozwalał na rejestrację natężenia prądu redukcji tlenu cząsteczkowego i składał się z katody (drut Pt o długości 10 mm i średnicy 0,5 mm) oraz anody (drut ze stali nierdzewnej o długości 50 mm i średnicy 3 mm). Obwód bezprądowy, umożliwiający kontrolę potencjału katody, składał się z platynowej katody oraz nasyconej elektrody kalomelowej (NEK), jako elektrody porównawczej.

Prędkość zmian potencjału wynosiła $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ w zakresie od 0 mV do -1200 mV (w odniesieniu do NEK).

W obliczeniach *ODR* wykorzystywano wartości natężenia prądu odczytywane z krzywych woltamperometrycznych przy potencjale -650 mV (względem NEK). Wartości *OFD* były liczone dla arbitralnie przyjętego przedziału całkowania $-250 \div -650 \text{ mV}$. Arbitralne przyjęcie przedziału całkowania spowodowane było brakiem fali tlenowej (roztwory były odtlenione) na krzywej woltamperometrycznej i wynikającą stąd niemożnością wyznaczenia przedziału quasiplateau. Wybór granic całkowania podyktowany był wynikami przedstawianymi w literaturze [7,89]. Taka sama procedura zastosowana była dla ekstraktów gleb i dla roztworów KCl.

4.2.2. Badania w modelowych próbkach glebowych

Do realizacji celu związanego z oceną możliwości wykorzystania dwuelektrodowego, symetrycznego zestawu pomiarowego należało wykorzystać gleby mineralne, aby zminimalizować niepewność wynikającą z wpływu substancji organicznych. Badania w próbkach wykonanych z gleb mineralnych prowadzono także w kontekście oceny możliwości wykorzystania charakterystyki prądowo-napięciowej do oszacowania zasolenia roztworu glebowego.

Krzywe woltamperometryczne rejestrowano woltamperometrem w układzie trójelektrodowym z zastosowaniem potencjostatu [95] oraz w układzie dwuelektrodowym. Zestaw elektrod do badań prowadzonych w układzie trójelektrodowym składał się z platynowej katody (druć platynowy o czystości 3n, średnicy 0,5 mm i długości 10 mm zatopiony w rurkę szklaną), stalowej anody (druć ze stali nierdzewnej o średnicy 2 mm i długości 40 mm) oraz elektrody porównawczej, którą stanowiła nasycona elektroda kalomelowa. Zestaw elektrod do badań prowadzonych w układzie dwuelektrodowym składał się z dwóch identycznych elektrod platynowych – drut platynowy o czystości 3n, średnicy 0,5 mm i długości 10 mm zatopiony w rurkę szklaną. Jedną z tych elektrod stanowiła katodę, a drugą anodę.

Przewodnictwo elektryczne próbek glebowych mierzono przyrządem firmy Easy Test sp. z o.o. [57]. Wyniki są zestawione w tabeli 16.

Realizując cel związany z określeniem procedury pomiarowej w aspekcie odtwarzalności wyników (ta część badań była realizowana jedynie w układzie trójelektrodowym z potencjostatem, ponieważ tak uzyskane wyniki mogą być „przenoszone” na układ dwuelektrodowy) wartość *OFD* określającą *PGST* w glebach wyznaczono całkując natężenie prądu redukcji w zakresie potencjałów $-250 \div -650 \text{ mV}$ [10,91]. W tej części eksperymentu, gdzie rejestrowano krzywe woltamperometryczne wielokrotnie, po instalacji elektrod w danym punkcie okres pomiędzy kolejnymi

powtórzeniami wynosił 15 minut, aby umożliwić odtworzenie elektrochemicznej równowagi układu [11].

Biorąc po uwagę wnioski wynikające z badań związanych z wyznaczeniem procedury pomiarowej, dalsze badania *PGST* w glebach były realizowane w oparciu o pierwszą, zarejestrowaną dla danej instalacji elektrod, krzywą woltamperometryczną.

Ze względu na fakt, że powtarzalność pomiarów w zakresie redukcji jonów wodorowych (a więc w zakresie, który stanowił przedmiot zainteresowania w badaniach oceny zasolenia w oparciu analizę krzywej woltamperometrycznej) jest duża i nie ma na to wpływu zjawisko zatrutowania elektrody (zjawisko to uwiadcza się w zakresie potencjałów, w którym następuje redukcja tlenu), przy danej instalacji elektrody dokonywano 6 powtórzeń odczekując pomiędzy powtórzeniami 15 minut [11].

We wszystkich badaniach realizowanych w glebach mineralnych zarówno dla układu dwu- i trójelektrodowego rejestracja krzywych woltamperometrycznych dokonywana była przy prędkości zmian potencjału katody równej $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [7,20]. Potencjał (napięcie w pomiarach realizowanych w układzie dwuelektrodowym) zmieniany był od wartości 0 mV (w odniesieniu do NEK) w kierunku wartości ujemnych.

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

5.1. Elektryczny model pomiaru dyfuzji tlenu w glebie

Zjawiska fizykochemiczne, które zostały uwzględnione w modelu elektrycznym przedstawiono w tabeli 4 i na rysunku 6.

Regulowany opornik R_3 modeluje zasadniczą dla istoty pomiaru wielkość – opór dyfuzyjnego przepływu tlenu. Zmiana jego wartości odpowiada sytuacji, gdy w glebie zmienia się potencjalna gęstość strumienia tlenu. W kategoriach weryfikacji poprawności działania aparatury pomiarowej zmiany jego oporności powodują proporcjonalne zmiany natężenia prądu odpowiadającego *ODR* i/lub *OFD*. Ze względu na fakt, że przy zastosowaniu opornika nie występuje ograniczenie natężenia prądu poprzez zjawisko dyfuzji, obserwowane zmiany *ODR* i *OFD* mają charakter liniowy o różnym współczynniku kierunkowym prostej.

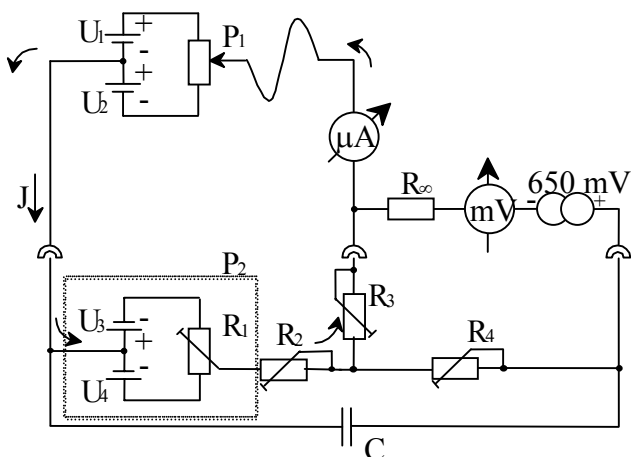
Opornik R_4 modeluje opór elektryczny gleby na drodze Pt – NEK, zaś R_2 modeluje opór elektryczny gleby na drodze katoda Pt – anoda. Zmiany ich oporności nie powodują zmian w odczytach *ODR* i/lub *OFD*.

Tabela 4. Zestawienie zjawisk fizykochemicznych uwzględnionych w modelu i ich elektrycznych reprezentacji

Table 4. Collection of physical and chemical phenomena included in the model and their electrical representing

Zjawisko – Phenomenon	Elementy układu elektrycznego symulujące określone zjawisko Components of electric set which simulates specific phenomenon	Wartość elementu układu elektrycznego* Value of electric set component*
Opory dyfuzyjnego przepływu tlenu Diffusion resistances of oxygen flow	Regulowany opornik R_3 Adjustable resistor R_3	100 k Ω
Opór elektryczny gleby na drodze katoda Pt – NEK Electrical resistance of soil between Pt – SCE	Regulowany opornik R_4 Adjustable resistor R_4	5 M Ω
Opór elektryczny gleby na drodze katoda Pt – anoda Electrical resistance of soil between Pt – anode	Regulowany opornik R_2 Adjustable resistor R_2	100 k Ω
Potencjał bezwzględny elektrody Pt w elektrolicie glebowym Absolute potential of Pt electrode in soil electrolyte	Układ P_1 – dwa ogniwa U_1 i U_2 oraz regulowany opornik R_1 P_1 system – two cells U_1 i U_2 and adjustable resistor R_1	1,5 k Ω

* podane w tabeli wartości należy traktować jako przykładowe. Zastosowanie innych wartości nie zmienia zakresu stosowalności układu – values given in the table should be treated as an example. Usage of different values does not change the applying range.



Rys. 6. Model elektryczny uwzględniający procesy zachodzące w glebie podczas pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu metodami amperometryczną i woltamperometryczną

Fig. 6. The electric model of processes which occur in the soil during amperometric and voltamperometric measurements of potential oxygen flux density

Również zmiana oporności opornika R_1 , będącego częścią układu symulującego potencjał katody nie zmienia odczytów wartości *ODR* i/lub *OFD*, ponieważ zmiany te kompensowane są przez potencjostat.

Poza celem poznawczym, umożliwiającym lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących podczas elektrochemicznego wyznaczenia *PGST* opracowany model może znaleźć zastosowanie praktyczne do weryfikacji sprawności układu pomiarowego. Niepewność pomiarów *PGST* w glebie, metodą elektrochemiczną (niezależnie amperometryczną czy woltamperometryczną), powoduje trudność interpretacji wyników. Jedną z konsekwencji takiego stanu rzeczy jest fakt, że przy dużej rozbieżności wyników otrzymywanych nawet w tej samej próbce, osoba je interpretująca może przeoczyć niektóre usterki układu pomiarowego (istnieje możliwość, że wyniki odbiegające od innych mogą być zinterpretowane jako opisujące zjawisko, a nie jako wskazanie do analizy i przeglądu układu pomiarowego). Dlatego wykorzystanie opracowanego modelu do weryfikacji sprawności układu pomiarowego przed każdą serią pomiarową może zredukować ryzyko interpretacji wyników nieinterpretowalnych z powodu błędu aparaturowego.

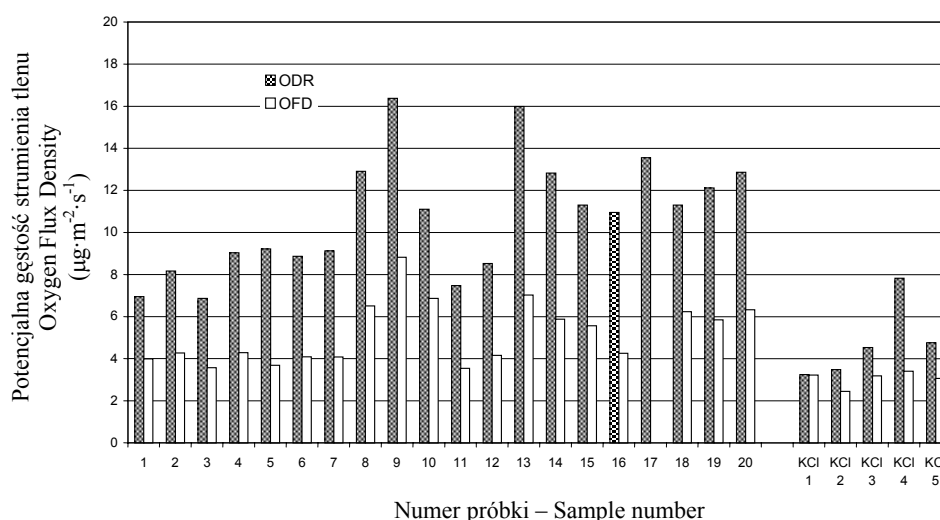
5.2 Selektywność elektrochemicznych metod wyznaczenia potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie w aspekcie redukcji innych jej składników

Obydwie metody elektrochemiczne (amperometryczna i woltamperometryczna) wyznaczenia *PGST* w glebie opierają się na tym samym założeniu: w przyjętym zakresie potencjałów jedyną substancją redukującą się na katodzie platynowej (zgodnie z równaniami 1 i 2) jest tlen cząsteczkowy. Oznacza to, że przynajmniej teoretycznie, inne składniki roztworu, w zadanym zakresie potencjałów, nie depolaryzują katody. W przypadku gdyby założenie to nie było spełnione, mierzony w obwodzie prąd byłby sumą prądu redukcji tlenu cząsteczkowego i innej substancji, co prowadziłoby do zawyżenia odczytów. W praktyce sytuacja, w której nic poza tlenem nie jest redukowane nie występuje. Dowodem jest występowanie, tzw. prądu szczątkowego. Jeśli jednak prąd szczątkowy jest dostatecznie mały, to można go pominąć bez wprowadzania do wyniku pomiaru istotnego źródła niepewności.

Pomimo sporadycznie pojawiających się doniesień poddających to założenie metody w wątpliwość [58,133], brak jest dotychczas badań, których celem byłoby wyjaśnienie problemu selektywności. Dlatego też, jednym z celów cząstkowych niniejszej pracy była próba oceny czy, a jeśli tak, to w jakim stopniu, inne niż tlen substancje redukują się w przyjętym zakresie potencjałów, powodując zawyżenie oszacowania *PGST* w glebie.

5.2.1 Zależność pomiędzy *ODR* i *OFD*

Średnie wartości *ODR* i *OFD* uzyskane w odtlenionych ekstraktach glebowych i roztworach KCl przedstawiono na rysunku 7, natomiast uśrednione wartości dla wszystkich ekstraktów i roztworów KCl w tabeli 5.



Rys. 7. Średnie wartości *ODR* i *OFD* uzyskane w odtlenionych ekstraktach glebowych i roztworach KCl. Numery pod kolumnami odpowiadają numerom gleb z tabeli 2

Fig. 7. *ODR* and *OFD* values obtained in deaerated soil extracts and KCl Solutions. The numbers under columns correspond with the numbers of soils in Table 2

Analizując dane z tabeli 5 można porównać obydwie wielkości charakteryzujące *PGST* w glebie: *ODR* i *OFD*. Widać, pomiar amperometryczny (*ODR*) daje większe wartości od pomiaru woltamperometrycznego (*OFD*) – przy założonych przedziałach całkowania.

Przewagą metody woltamperometrycznej nad metodą amperometryczną jest możliwość przeglądu i odrzucenia tych wyników, które nie nadają się do interpretacji w kategoriach wyznaczania *PGST*. Podstawą do odrzucenia jest analiza kształtu krzywej woltamperometrycznej – jeśli kształt krzywej odbiega od oczekiwanego, wynik należy odrzucić.

Wykorzystanie powyższej możliwości było powodem pominięcia na rysunku 8 wyników uzyskanych dla ekstraktu torfu szuwarowego z Sosnowicy (w tabeli 2 i na rysunku 8 ekstrakt numer 17). Przyczyną odmiennego kształtu krzywej woltam-

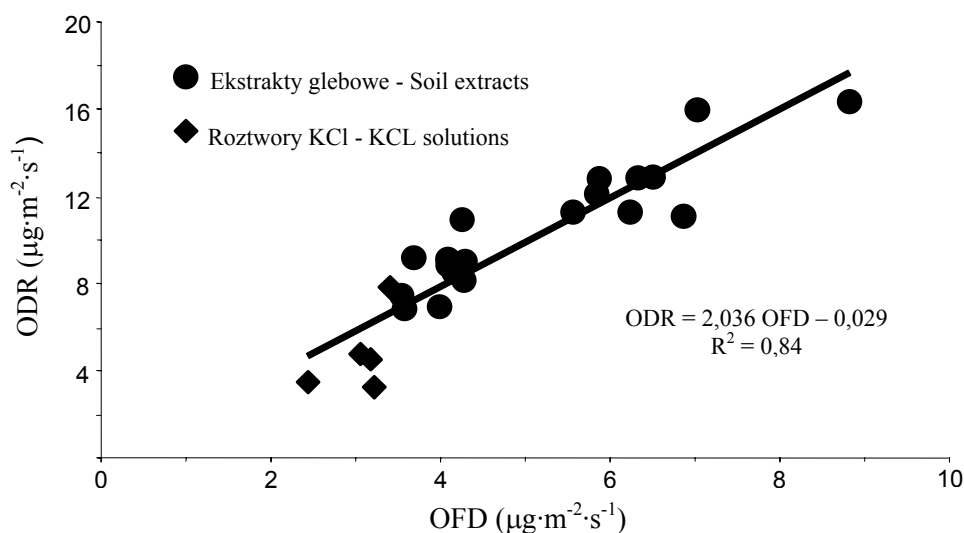
perometrycznej mogło być zjawisko adsorpcji na powierzchni elektrody substancji chemicznych znajdujących się w ekstrakcie lub będących wynikiem reakcji elektrodowej. W celu wyeliminowania tego zjawiska po pomiarach w omawianym ekstrakcie elektroda była przetarta papierem ściernym i na 3 minuty zanurzana w stężonym kwasie azotowym (V).

Tabela 5. Uśrednione wartości *ODR* oraz *OFD* dla odtlenionych ekstraktów i roztworów KCl
Table 5. Mean values of *ODR* and *OFD* for deaerated extracts and KCl solutions

Parametry statystyczne – Statistical parameters	<i>ODR</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	<i>OFD</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
Wartość średnia dla ekstraktów glebowych Mean value for soil extracts	10,8	5,5
Odchylenie standardowe dla ekstraktów glebowych Standard deviation for soil extracts	2,8	2,1
Wartość średnia dla roztworów KCl Mean value for KCl solutions	4,8	3,1
Odchylenie standardowe dla roztworów KCl Standard deviation for KCl solutions	1,8	0,4

Ważnym wnioskiem wynikającym z analizy wyników zawartych w tabeli 5 jest stwierdzenie, że zarówno dla ekstraktów jak i roztworów KCl, rozrzut wartości *OFD* jest mniejszy niż wartości *ODR*. Świadczyć o tym mogą mniejsze wartości odchylenia standardowego dla wyników uzyskanych metodą woltamperometryczną.

Zależność *ODR* (*OFD*) przedstawiono na rysunku 8. Analiza tej zależności prowadzi do wniosku, że współczynnik kierunkowy (2,036) i wyraz wolny równania prostej (-0,029) aproksymującej zależność pomiędzy *ODR* i *OFD* dla badanych ekstraktów glebowych są porównywalne z parametrami analogicznej prostej uzyskanej przez Malickiego i Bieganowskiego dla trzech gleb mineralnych i jednej torfowo-murszowej [91] – odpowiednio 1,93 i $-5,73\cdot 10^{-10}$. Niższy natomiast niż w przypadku gleb jest współczynnik determinacji. Dla badanych ekstraktów wynosi 0,84, natomiast dla cytowanych gleb był równy 0,95 przy współczynniku korelacji istotnie różnym od zera na poziomie istotności co najmniej równym 0,05.



Rys. 8. Zależność pomiędzy *ODR* i *OFD* uzyskana dla badanych ekstraktów glebowych i roztworów KCl

Fig. 8. The relationship between *ODR* and *OFD* obtained for the studied soil extract and KCl solutions

5.2.2 Porównanie *ODR* i *OFD* w ekstraktach glebowych i roztworach KCl

Wartości *ODR* uzyskane dla odtlenionych ekstraktów glebowych wahały się od $6,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ do $16,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (rys. 7) przy średniej $10,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (tab. 5), podczas gdy dla odpowietrzonych roztworów KCl od $3,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ do $7,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (rys. 7) przy średniej $4,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (tab. 5).

Analogicznie wartości *OFD* w odtlenionych ekstraktach glebowych wahały się od $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ do $8,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (rys. 7) przy średniej $5,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (tab. 5), natomiast w odpowietrzonych roztworach KCl $2,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ do $3,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (rys. 7) przy średniej $3,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (tab. 5).

Z danych przedstawionych na rysunku 7 wynika, że w przeważającej większości, wartości uzyskane w roztworach KCl były niższe niż w ekstraktach glebowych. I pomimo, że analiza statystyczna nie daje podstaw do odrzucenia tezy o równości średnich dla ekstraktów i roztworów (test *t* przy poziomie istotności równym 0,05), to biorąc pod uwagę uzyskane wyniki można stwierdzić, że w ekstraktach glebowych są rozpuszczone substancje, które mogą się redukować jednocześnie z tlenem cząsteczkowym (w stosowanym podczas pomiarów zakresie potencjałów). Dowodem na to jest większa średnia natężenia prądu rejestrowanego pod nieobecność tlenu w ekstraktach, w porównaniu z roztworami KCl.

Aby odpowiedzieć na pytanie, w jakim stopniu opisane powyżej zjawisko zmniejsza wiarygodność elektrochemicznego pomiaru *PGST* w glebie, należy określić udział natężenia prądu tła (prądu w odpowietrzonych ekstraktach) w wartościach natężenia prądu dla całkowicie napowietrzonych ekstraktów.

W tabeli 6 przedstawione zostały wyniki uzyskane w maksymalnie napowietrzonych ekstraktach glebowych oraz roztworach KCl. Z prezentowanych danych wynika, że odwrotnie niż w przypadku roztworów odtlenionych, średnie wartości uzyskane dla roztworów KCl były większe od wartości uzyskanych dla ekstraktów glebowych. Brak jest w chwili obecnej przesłanek, aby uznać to zjawisko za istotne z fizycznego punktu widzenia. Dlatego też wyniki te mogą wskazywać na wielkość szumu metody (niepewność pomiarów).

Wyliczając udział prądu tła w całkowitym prądzie w elektrolitach napowietrzonych uzyskano następujące wartości:

- dla ekstraktów: 0,19 przy pomiarach *ODR* oraz 0,09 przy pomiarach *OFD*,
- dla roztworów KCl: 0,08 przy pomiarach *ODR* oraz 0,05 przy pomiarach *OFD*.

Tabela 6. Wartości *ODR* i *OFD* uzyskane w maksymalnie napowietrzonych ekstraktach glebowych oraz roztworach KCl

Table 6. *ODR* and *OFD* values obtained in maximally aerated soil extracts and KCl solutions

Parametry statystyczne Statistical parameters	Ekstrakty glebowe – Soil extracts		Rozwory KCl – KCl solution	
	<i>ODR</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	<i>OFD</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	<i>ODR</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	<i>OFD</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
Maksimum	77,9	76,0	61,2	69,8
Minimum	46,4	51,7	54,2	58,6
Średnie – Average	56,8	59,3	57,6	65,8
Odchylenie standardowe Standard deviation	9,3	6,4	2,6	4,6

Z danych przedstawionych w tabeli 6 wynika, że zarówno dla ekstraktów jak i roztworów KCl metoda woltamperometryczna daje wyniki obarczone mniejszą niepewnością.

Można przyjąć, że wartości *ODR* i *OFD* uzyskane dla ekstraktów i roztworów odtlenionych określają błąd systematyczny, jaki jest popełniany w trakcie pomiarów prowadzonych w glebach organicznych. Błąd ten jest zmienny w zależności od składu chemicznego gleby. Ponadto warto zauważyć, że błąd ten jest tym większy, im mniej w roztworze rozpuszczonego tlenu. Przy maksymalnym natlenieniu względna wartość niepewności wynikającej z „pasożytniczych” reakcji redukcji na katodzie jest najmniejsza.

W chwili obecnej brak jest danych pozwalających powiązać wartość prądu tła z występowaniem określonych substancji chemicznych. Z praktycznego punktu widzenia informacja ta wydaje się jednak nieistotna, ponieważ można oczekiwać, że ze względu na koszty i czasochłonność, w większości przypadków analiza jakościowo-ilościowa gleb organicznych nie byłaby prowadzona równoległe z elektrochemicznymi badaniami *PGST* w glebie.

Uzyskane wartości prądu tła (redukcji innych niż tlen substancji) w czasie wyznaczania *PGST* w glebie można uznać za pierwszą próbę przybliżenia tego źródła niepewności, które w dotychczasowych rozważaniach w ogóle nie było brane pod uwagę.

Metodę i wyniki zaprezentowane w niniejszym rozdziale trudno porównywać z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi z tego zakresu [7]. Aby wykazać selektywność metody amperometrycznej Lemon i Erickson [82] przedstawili zależność natężenia prądu płynącego w obwodzie od stężenia tlenu w powietrzu nad zawieszoną glebową. Zgodnie z ich oczekiwaniami, wartość natężenia prądu była wprost proporcjonalna do tego stężenia. Podobne wyniki otrzymał Birkle i współpracownicy [28]. Karsten [75] zajmował się redukcją tlenu w zawiesinie gleby przy użyciu kroplowej elektrody rtęciowej – KER. Zbadał sześć różnych gleb o szerokim zakresie uziarnienia oraz zawartości substancji organicznej i nie znalazł w zakresie napięć redukcji tlenu żadnych innych substancji, które by się równocześnie z nim redukowały. Armstrong [1] badając całkowicie odtlenione próbki glebowe stwierdził, że dla różnych gleb torfowych natężenie prądu szczątkowego, wynikające z redukcji innych niż tlen substancji różni się nieznacznie. Postulował, że dla otrzymania bezwzględnej wartości natężenia prądu redukcji tlenu, tło wynikające z prądu szczątkowego powinno być odjęte. Nie podał jednak sposobu umożliwiającego wyznaczenie wartości prądu tła.

Podsumowując, większość autorów uważa warunek selektywności reakcji zachodzącej na platynowej katodzie przy jej potencjale $-0,65\text{V}$ za praktycznie spełniony [69].

5.3. Określenie procedury pomiarowej w aspekcie maksymalizacji odtwarzalności wyników uzyskiwanych w danej próbce glebowej

Ocena metody pomiarowej możliwa jest w oparciu o wyniki jej walidacji [109]. Jednym z istotnych elementów procedury walidacyjnej jest ocena precyzji metody. W niektórych publikacjach precyzja określana jest dwoma parametrami: powtarzalnością i odtwarzalnością [24].

Powtarzalność (wyników pomiarów) jest zdefiniowana jako „*stopień zgodności wyników kolejnych pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonywanych w tych*

samych warunkach pomiarowych” [102]. Określenie „w tych samych warunkach pomiarowych” oznacza, że stosowana jest ta sama procedura pomiarowa, pomiary realizowane są przez tą samą osobę, w tym samym miejscu, tym samym przyrządem i w niezmiennych – maksymalnie zbliżonych warunkach pomiaru.

Rozszerzeniem pojęcia *powtarzalność* jest termin *odtworzalność*. Międzynarodowy Słownik Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii definiuje *odtworzalność* jako „stopień zgodności wyników pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonywanych w zmienionych warunkach pomiarowych” [102].

Zapewnienie niezmiennych – maksymalnie zbliżonych warunków pomiaru w badaniach dotyczących gleb może napotkać przeszkody natury technicznej, ponieważ w praktyce nie ma możliwości uzyskania idealnie homogenicznych, np. pod względem uziarnienia, wilgotności i gęstości próbek glebowych. Konieczna jest więc ocena wpływu braku jednorodności badanego środowiska na wyniki uzyskiwane stosowaną metodą.

W glebie nasyconej roztworem glebowym współczynnik dyfuzji tlenu zależy od wielkości cząstek fazy stałej gleby, zawartości poszczególnych frakcji oraz od ich wzajemnego ułożenia, tj. struktury. Każdorazowa instalacja elektrody w elektrochemicznych pomiarach *PGST* w glebie powoduje zmianę struktury gleby, a poprzez nią modyfikuje współczynnik dyfuzji, a więc zmienia środowisko pomiarowe. Dlatego w takim przypadku nie można mówić o powtarzalności, a raczej o odtwarzalności.

Celem tej części pracy była ocena odtwarzalności wyników woltamperometrycznych pomiarów *PGST* realizowanych w nasyconych i bliskich nasycenia glebach mineralnych. Wyniki uzyskane w badanych próbkach glebowych zostały zestawione w tabeli 7.

Tabela 7. Wartości *OFD* uzyskane w kolejnych powtórzeniach w badanych próbkach glebowych
Table 7. *OFD* values obtained in successive replications in the investigated soil samples

Gleba – Soil	Wilgotność Water content (g·g ⁻¹)	<i>OFD</i> (μg·m ⁻² ·s ⁻¹)						
		Numer powtórzenia			Number of replication			
		1	2	3	4	5	6	
Brunatne Brown soils	553	0,459	33,73	28,74	25,15	24,59	22,47	22,49
		0,480	41,12	32,56	28,26	26,58	25,73	28,28
		0,489	42,06	31,64	27,68	25,98	24,47	23,11
	568	0,437	57,28	20,99	17,61	16,53	16,01	15,22
		0,454	51,92	21,24	17,95	16,26	17,19	15,81
		0,467	48,27	20,70	15,81	13,20	13,59	12,67

Tabela 7. c.d. – Table 7. Cont.

569	0,445	34,20	17,36	8,32	1,82	-3,60	-4,85
	0,460	39,47	27,18	12,83	6,57	4,47	1,20
	0,470	35,89	23,26	7,27	1,70	-4,09	-6,97
	0,448	56,04	20,71	13,73	10,04	9,07	8,47
570	0,474	49,63	15,16	12,44	10,95	9,94	9,13
	0,494	34,31	29,81	15,18	3,52	-5,05	-8,40
	0,422	40,05	24,35	18,32	14,39	9,83	6,87
591	0,453	61,61	36,40	26,05	20,51	15,76	12,71
	0,475	37,81	30,64	24,60	19,72	15,87	13,25
	0,291	62,13	36,69	14,67	7,16	5,77	6,54
604	0,343	51,17	22,87	18,25	21,67	23,41	24,21
	0,373	51,20	22,09	14,84	18,70	22,87	26,07
	0,336	51,19	32,80	16,68	15,98	13,39	13,02
605	0,379	56,03	18,49	25,71	26,86	27,29	27,82
	0,389	47,89	21,06	21,99	23,61	21,88	19,98
607	0,370	33,86	30,53	21,67	12,36	5,77	-1,02
	0,382	33,62	18,97	22,19	13,30	11,59	12,33
	0,313	54,46	24,70	18,43	18,92	18,65	18,26
611	0,350	63,34	24,32	31,14	33,65	34,75	35,77
	0,367	29,14	29,53	27,55	29,67	31,70	34,53
	0,453	32,06	19,04	13,27	9,18	6,36	b/d
586	0,489	61,51	18,45	11,38	9,76	7,20	b/d
	0,511	30,88	24,67	17,94	13,08	9,71	b/d
	0,415	37,98	23,20	15,83	7,28	2,93	-0,06
601	0,439	31,69	25,75	18,22	15,81	11,04	8,93
	0,468	b/d	25,32	15,59	12,09	9,99	8,59
	0,544	68,35	16,37	13,59	12,62	12,12	11,74
619	0,565	30,52	9,33	9,31	7,83	8,46	7,32
	0,600	39,75	16,81	11,37	9,89	8,63	9,47
	0,442	19,12	9,89	5,50	3,08	2,11	2,20
621	0,464	44,41	32,87	23,06	15,00	10,96	7,12
	0,479	68,43	19,98	10,70	7,27	6,67	6,99
622	0,446	38,29	26,56	11,30	3,66	0,68	0,61
	0,450	45,10	38,21	32,87	26,70	21,38	17,17
	0,489	41,56	25,95	21,22	18,26	14,76	14,20

Czarnoziemy – Chernozems

Tabela 7. c.d. – Table 7. Cont.								
Mada Alluvial soil	623	0,412	105,08	54,08	36,03	33,30	31,98	b/d
		0,458	164,34	67,32	46,18	35,94	29,74	b/d
		0,484	30,30	13,90	8,63	5,53	5,30	b/d
Mada Alluvial soil	593	0,360	50,43	22,09	16,64	16,55	16,61	17,64
		0,401	35,40	28,18	17,27	12,25	10,32	10,70
		0,438	28,94	15,58	9,29	6,64	6,76	6,52
Płowe Grey brown podzolic soils	589	0,325	45,22	11,80	4,66	3,74	4,67	3,64
		0,339	40,24	24,87	-7,11	-5,03	-5,17	-10,45
		0,362	29,35	B/d	b/d	b/d	b/d	b/d
	594	0,378	59,57	21,72	10,90	10,66	11,11	9,53
		0,400	74,41	21,02	22,55	25,37	29,49	22,50
		0,401	Badana jedynie układem dwuelektrodowym - opis w rozdziale 5.4					
		0,423	27,80	16,62	9,77	8,97	8,61	8,42
	597	0,349	34,46	20,85	2,52	-0,43	-1,47	-3,43
		0,366	36,36	26,74	10,65	5,47	5,01	4,20
		0,384	27,22	22,28	14,05	10,09	9,54	8,52
Rędziny Rendzinas	557	0,446	66,99	41,75	29,40	23,00	20,10	18,26
		0,455	69,17	38,37	24,10	15,02	10,96	9,31
		0,487	38,00	25,39	16,51	12,16	11,14	9,29
	560	0,382	27,85	6,72	-3,93	-7,25	-9,65	-11,94
		0,400	45,57	16,02	7,90	3,74	2,20	0,03
		0,410	27,63	9,17	1,54	-2,36	-2,98	-4,35
	562	0,493	32,07	17,65	13,65	10,69	10,10	10,64
		0,520	56,59	27,87	18,72	-13,14	11,62	9,91
		0,545	27,08	12,87	11,96	11,23	10,73	10,13
	565	0,537	78,62	50,25	35,55	26,12	18,44	13,92
0,555		42,75	28,23	15,08	5,20	2,09	-1,16	
0,579		39,20	30,23	17,30	6,53	3,06	1,56	
556	0,368	32,99	11,52	6,23	5,90	7,05	8,10	
Czarna ziemia Black soil	613	0,460	46,96	25,24	19,23	15,83	11,77	11,10
		0,440	32,34	14,26	12,54	9,35	8,68	9,61
		0,426	34,57	22,75	15,15	13,00	11,50	10,40

5.3.1. Zależność *OFD* od wilgotności

Biorąc pod uwagę fakt, że elektrochemiczne wyznaczenie *PGST* w glebie opiera się o pomiar natężenia prądu dyfuzyjnego (ilość tlenu cząsteczkowego, która może być zredukowana na platynowej katodzie jest ograniczona wydajnością dyfuzji) należałoby oczekiwać (w zakresie wilgotności, w których cała powierzchnia katody platynowej jest zwilżona), że wraz ze spadkiem wilgotności wartość *OFD* będzie się zwiększać. Przyczyną jest około 10^5 razy większy współczynnik dyfuzji w fazie gazowej niż w fazie ciekłej [69]. Potwierdzeniem tego są prace Bieganowskiego i Wolińskiej [26] oraz Stępniewskiej i in. [121]. Trudno jednak znaleźć takie potwierdzenie w danych zawartych w tabeli 7. Na przykład: wartości *OFD* uzyskane dla trzech kolejnych wilgotności gleby nr 568 (gleba brunatna) 0,467; 0,454; 0,437 g·g⁻¹ układają się według oczekiwanego trendu i wynoszą odpowiednio (dla pierwszego powtórzenia): 48,27; 51,92 i 57,28 μg·m⁻²·s⁻¹. Jednakże porównanie pomiędzy sobą drugich i kolejnych powtórzeń dla tej samej gleby pokazuje, że największa wartość *OFD* uzyskiwana była dla wilgotności ze środka przedziału (0,454 g·g⁻¹).

Generalizując, analiza danych z tabeli 7 prowadzi do wniosku, że w przeważającej większości przypadków uzyskane wartości *OFD* nie układają się zgodnie z oczekiwaniem wynikającym z teoretycznych rozważań. Prawdopodobną przyczyną takiego stanu rzeczy jest zbyt mała różnica wilgotności pomiędzy badanymi próbkami. Ponieważ rozkład wilgotności w próbce glebowej może być niejednorodny, rzeczywista wilgotność w miejscu instalacji katody może nie odpowiadać wartości średniej, wyznaczonej metodą grawimetryczną. Tak, więc należy uznać, że niejednorodność wilgotności w próbce glebowej jest jedną z istotnych składowych wpływających na niepewność wyników pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie oznaczanej metodą woltamperometryczną.

Biorąc pod uwagę istotę zjawisk w oparciu, o które prowadzone są pomiary, powyższy wniosek określony dla pomiarów woltamperometrycznych można uogólnić i odnieść go również do pomiarów amperometrycznych (*ODR*).

5.3.2. Właściwości wyników kolejnych pomiarów *OFD*

Analiza danych z tabeli 7, w kontekście powtarzalności wyników w kolejnych powtórzeniach (przy jednokrotnym zainstalowaniu elektrod i przy określonej procedurze pomiarowej) prowadzi do wydzielenia trzech grup wyników.

Pierwszą z nich stanowią te, w których *OFD* uzyskane w pierwszych powtórzeniach ma relatywnie dużą wartość i w trakcie kolejnych (sześciu) powtórzeń wartość ta maleje i stabilizuje się na określonym poziomie. Przykładem może tu być zależność przedstawiona na rysunku 9A.

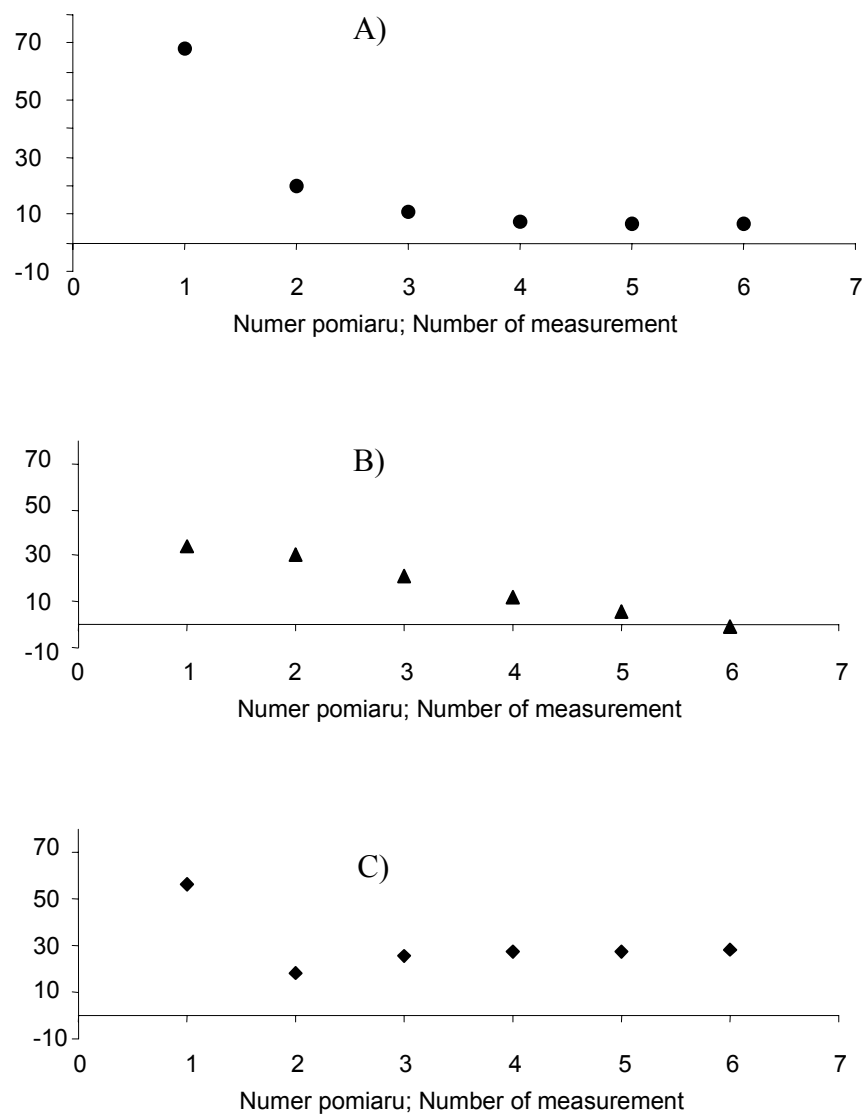
W drugiej z wyodrębnionych grup wyników, wartość uzyskana w pierwszym powtórzeniu jest (podobnie jak w poprzednim przypadku) większa od wartości uzyskanych w następnych powtórzeniach. W warunkach eksperymentu, nie można jednak zaobserwować, aby wyniki stabilizowały się na określonym poziomie, jakkolwiek kształt krzywej sugeruje, że przy zwiększonej liczbie powtórzeń można oczekiwać, że takie zjawisko może nastąpić. Przykładem może być wykres zaprezentowany na rysunku 9B.

Trzecia grupa wyników charakteryzuje się widocznym minimum prezentowanej zależności. Minimum to występuje zwykle dla drugiego, rzadziej dla trzeciego powtórzenia. Po przejściu przez minimum wyniki uzyskane w kolejnych powtórzeniach stabilizują się na określonym poziomie. Zależność ilustrująca omawiane zjawisko przedstawiona jest na rysunku 9C.

Niezależnie od tego, do jakiej z wymienionych powyżej trzech grup zostaną zakwalifikowane wyniki uzyskane w kolejnych próbkach glebowych, ich wspólną cechą jest to, że wartość *OFD* w kolejnych powtórzeniach jest niższa niż wartość *OFD* uzyskana w pierwszym pomiarze (powtórzeniu).

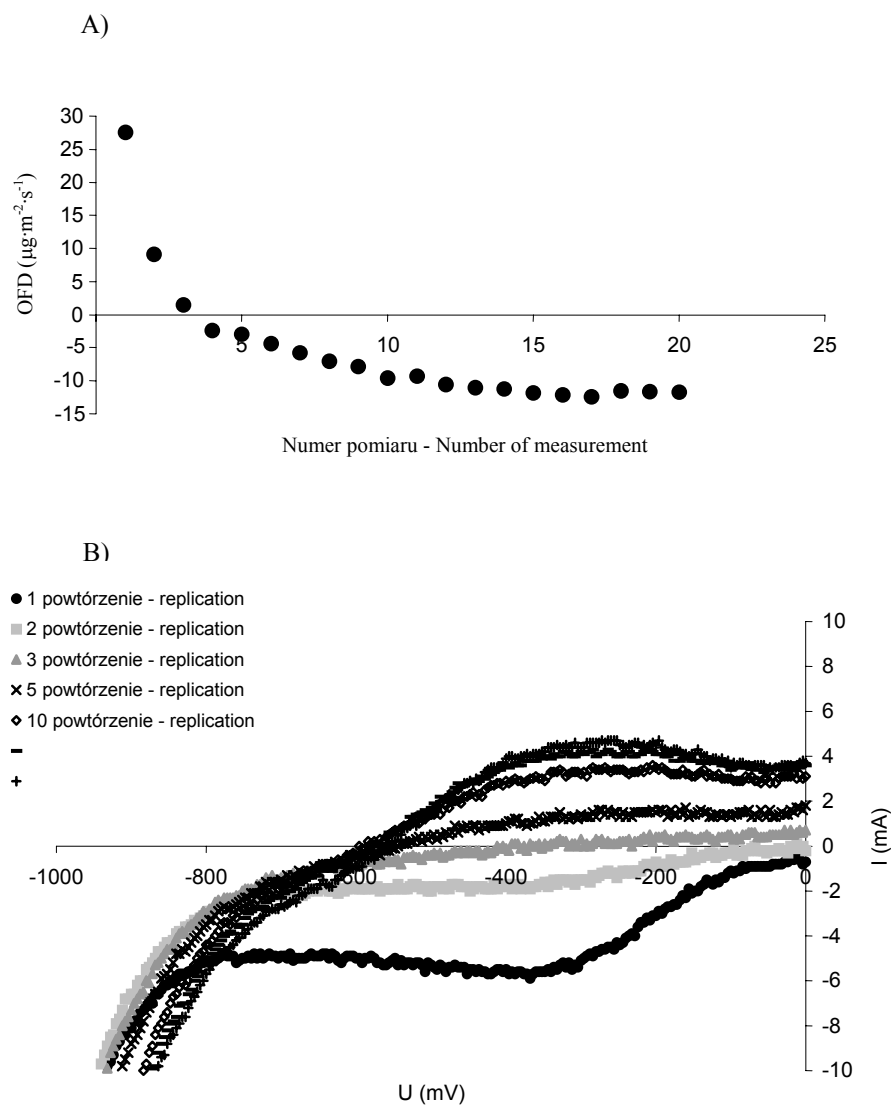
Aby lepiej opisać omawiane zjawisko dokonano 20 powtórzeń (przy jednokrotnej instalacji elektrod) dla próbki glebowej przygotowanej z gleby nr 560 (rędzina) o wilgotności $0,410 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Tak jak poprzednio, odstęp czasowy pomiędzy kolejnymi pomiarami wynosił 15 min [11]. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 10A.

Wykres przedstawiony na rysunku 10A potwierdza tezę, że przy dostatecznej liczbie pomiarów wartość *OFD* stabilizuje się na określonym poziomie, jednakże biorąc pod uwagę istotę zjawisk będących podstawą elektrochemicznych pomiarów *OFD* w glebach, wykres powyższy zawiera w sobie błąd logiczny. *OFD* wyznaczany metodą woltamperometryczną opisaną przez Malickiego i Bieganowskiego [91] nie może przyjmować wartości ujemnych. Powodem takiego stanu rzeczy jest założenie, że natężenie prądu na krzywych woltamperometrycznych podczas wyznaczania wartości *OFD* (*OFD* wyznacza się poprzez całkowanie zależności $I(U)$ w przyjętym przedziale) jest wprost proporcjonalne do ilości tlenu cząsteczkowego, który dodyfunduje i zredukuje się na katodzie platynowej. Tak więc *OFD* może przyjąć wartość „zero” przy braku tlenu.



Rys. 9. Przykłady stabilizowania się wyników *OFD* w trakcie pomiarów będących kolejnymi powtórzeniami po zainstalowaniu elektrody w glebie. A) gleba nr 621 (0,479 g·g⁻¹), B) gleba nr 621 (0,464 g·g⁻¹), C) gleba nr 611 (0,442 g·g⁻¹)

Fig. 9. Examples of *OFD* stabilization in successive replications after installation of electrodes in soil. A) soil no. 621 (0,479 g·g⁻¹), B) soil no. 621 (0,464 g·g⁻¹), C) soil 611 no. (0,442 g·g⁻¹)



Rys. 10. Przykłady stabilizowania się wyników *OFD* w trakcie pomiarów będących kolejnymi powtórzeniami po zainstalowaniu elektrody w glebie nr 560 (rędzina) – wilgotność $0,41 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$

Fig. 10. Examples of *OFD* stabilization in successive replications after installation of electrodes in soil no 560 (rendzina) – soil water content $0,41 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$

Nie można jednak tą metodą obserwować dyfuzji tlenu w przeciwnym kierunku, a takie jest fizyczne znaczenie znaku minus przy wartości strumienia tlenu.

Wybrane krzywe woltamperometryczne, które były podstawą obliczeń *OFD* prezentowanych na rysunku 10A przedstawione są na rysunku 10B.

Zjawisko występowania ujemnych wartości natężenia prądu przy rejestracji krzywej woltamperometrycznej, a co za tym idzie ujemnych wartości *OFD* wystąpiło 10 razy (na 73 pomiary). Wszystkie te wyniki nie powinny być interpretowane w kategoriach wyznaczania *PGST* w glebie. Zaznaczono je w tabeli 7 wytłuszczoną czcionką na szarym tle.

Fakt przyjmowania przez *OFD* wartości ujemnych w kolejnych powtórzeniach i wynikająca stąd konieczność odrzucenia tych wyników wydaje się być skutkiem tego samego zjawiska, które powoduje, że wartości *OFD* we wszystkich pozostałych pomiarach przy kolejnych powtórzeniach (szczególnie w przypadku pierwszych trzech powtórzeń) przyjmują coraz niższe wartości. Przyczyną tego zjawiska może być odkładanie się na powierzchni katody produktów reakcji redukcji oraz substancji, które dodyfundowały na skutek występującego podczas pomiaru gradientu pola elektrycznego (bez wymiany ładunku z elektrodą). Podczas 15 minut, jakie odczekiwano pomiędzy kolejnymi powtórzeniami, część z tych depozytów odpływała na skutek dyfuzji do roztworu. Jednakże, trudna do ilościowego określenia, część tych depozytów mogła pozostać i przy kolejnym pomiarze mogła fizycznie/chemicznie blokować powierzchnię katody lub, gdy potencjał platyny był dostatecznie niski, mogła się utleniać (stąd zmiana znaku natężenia prądu na niektórych krzywych woltamperometrycznych). Warto zauważyć, że im niższa wilgotność gleby i im drobniejsze frakcje fazy stałej tworzą glebę, tym dyfuzja produktów poprzednich reakcji zdeponowanych na powierzchni elektrody jest trudniejsza.

Niezależnie od tego, czy powyższy tok rozumowania opisuje rzeczywistą przyczynę spadku *OFD* w glebach, pojawia się problem powtarzalności pomiaru. Poszukując procedury przygotowania powierzchni elektrod w kontekście uzyskania powtarzalności wyników Bieganowski uznał, że najlepsze wyniki daje 15 minutowy odstęp pomiędzy kolejnymi powtórzeniami [11]. Cytowane badania prowadzone były w materiale glebowym uzyskanym z gleby Orthic Luvisol o przewodze frakcji pylastej. W świetle wyników prezentowanych w niniejszej publikacji należy zweryfikować tę procedurę. Zmniejszanie się wartości natężenia prądu (co powoduje zmniejszenie *OFD*) w kolejnych powtórzeniach sugeruje, że przyjęty okres 15 minut odczekiwania pomiędzy powtórzeniami jest zbyt krótki i należałoby go wydłużyć. O ile – to powinno być przedmiotem dalszych badań. Jednakże wydłużenie odstępu pomiędzy kolejnymi powtórzeniami powoduje wydłużenie całego pomiaru. Już przy 15 minutach pomiar składający się z 6 powtórzeń trwał (przy rejestracji całej krzywej

woltamperometrycznej) około 2 godzin. Ponieważ gleba jest tworem, w którym mają miejsce procesy związane z aktywnością mikrobiologiczną istnieje niebezpieczeństwo, że podczas wydłużonego pomiaru warunki, w których odbywa się ten pomiar mogą ulec zmianie.

Częściowe ograniczenie zjawiska kumulacji produktów reakcji na powierzchni katody mogłoby być zrealizowane poprzez rejestrację krzywej woltamperometrycznej w ograniczonym zakresie potencjałów, np. w przedziale $-250 \div -650$ mV, który przyjęto jako przedział całkowania krzywej w obliczeniach *OFD* w niniejszej pracy. Jednakże można oczekiwać, że nie rozwiąże to całkowicie problemu, ponieważ i w tym zakresie potencjałów produkty reakcji (choć zapewne w mniejszym stopniu) mogą sorbować się na powierzchni katody. Ponadto, jeśli zastosowałoby się takie podejście, pojawi się problem wyboru przedziału potencjałów, w którym należy prowadzić pomiary. Z doniesień literaturowych wynika, że obszar quasiplateau, w którym reakcja elektrodowa zdominowana jest przez redukcję tlenu cząsteczkowego może występować przy różnych potencjałach, np. w zależności od wilgotności i pH [8,19]. Rejestracja krzywej woltamperometrycznej w pełnym zakresie pozwalała na zidentyfikowanie odpowiedniego przedziału potencjałów.

Przeprowadzona powyżej dyskusja może prowadzić do wniosku, że trudno jest zaproponować taką procedurę, która pozwalałaby na uzyskanie dobrej powtarzalności. Dlatego też należy rozważyć, czy nie należy zrezygnować z wielokrotnego powtarzania pomiaru po jednorazowym zainstalowaniu elektrod w glebie. Rozwiązaniem może być rejestracja pierwszej, jako jedynej, krzywej woltamperometrycznej, a następnie reinstalacja zestawu elektrod w inne miejsce tej samej gleby/próbki glebowej i ponowna rejestracja jednej krzywej. Taka procedura pozwalałaby na mechaniczne usunięcie depozytów z powierzchni elektrody.

Problem zatrufania elektrody platynowej w amperometrycznych pomiarach *ODR* metodą Lemona i Ericksona [69,81,82] był wielokrotnie dyskutowany. Już Laitinen i Kolthoff [80] donosili, że potencjał półfali tlenu na platynie jest zależny od sposobu przygotowania elektrod do pomiaru. Ten sam efekt zauważyli Sawyer i Interrante [114]. Oden [105] stwierdził, że przy niektórych wartościach odczynu, tlenki żelaza i glinu oraz inne koloidy mogą sorbować się na powierzchni platyny. Ponadto przy silnie alkalicznym odczynie gleby na elektrodzie mogą osadzać się węglany. Biorąc powyższe pod uwagę, wprowadzono w odniesieniu do katody termin zatrufanie (platyny), rozumiane jako zjawisko osadzania się na powierzchni elektrody depozytów będących efektem migracji substancji chemicznych w polu elektrycznym oraz produktów reakcji elektrochemicznych przebiegających podczas poprzednich, w stosunku do rozpatrywanego, pomiaru. Zatrufanie elektrody może prowadzić do fizycznej lub chemicznej blokady części powierzchni, a poprzez to do niekontrolowanych zmian przebiegu reakcji [28].

Black i Buchanan [29] zaobserwowali niewielkie różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi z elektrod utlenianych przez określony czas a wynikami z elektrod oczyszczonych mechanicznie. Rickman i in. [113] uważali, że przygotowanie katody do pracy poprzez zanurzenie jej w kwasie azotowym, bez mechanicznego oczyszczania powierzchni, wystarczająco odświeża jej powierzchnię.

Callebaut i współautorzy [35] uznali, że najwłaściwsze jest oczyszczanie elektrochemiczne. Stosowali oni napięcie 4,5 V w obwodzie złożonym z elektrody platynowej, 0,1 molowego roztworu HCl oraz elektrody węglowej. Proces oczyszczania elektrochemicznego trwał 2 minuty. Autorzy nie podali jednak informacji czy platyna stanowiła w tym układzie elektrodę dodatnią czy ujemną. Tak przygotowana elektroda była przechowywana w wodzie destylowanej, aby uniknąć formowania się tlenków na jej powierzchni.

Niektórzy autorzy chcąc się upewnić czy powierzchnia platyny została poprzez stosowane procedury przygotowawcze oczyszczona dostatecznie, mierzyli w określonym elektrolicie potencjał elektrody w stosunku do elektrody porównawczej [35,110].

W publikacjach można znaleźć doniesienia, w których uznaje się, że przygotowując katodę do pomiarów wystarczy ją delikatnie przetrzeć papierem ściernym [36,101,110] lub, że samo wkładanie i wyjmowanie z gleby powoduje dostateczne usunięcie depozytów z jej powierzchni [1,36].

W odniesieniu do badań odtwarzalności pomiarów w aspekcie przygotowania elektrody przy wykorzystaniu metody woltamperometrycznej, należy stwierdzić, że wyniki i wnioski prezentowany w niniejszym rozdziale znajduje potwierdzenie we wcześniejszej pracy Bieganowskiego [14], gdzie badania prowadzone były na materiale pylastym z gleby Orthic Luvisol.

5.4. Porównanie pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu realizowanych przy wykorzystaniu zestawu trójelektrodowego w układzie potencjostatu i symetrycznego zestawu dwuelektrodowego

Analizując istotę pomiarów realizowanych metodą woltamperometryczną, można oczekiwać ważnej korzyści praktycznej. Ponieważ rejestrowana jest krzywa woltamperometryczna, nieistotnym staje się problem dokładnego kontrolowania potencjału katody. Brak tej kontroli będzie skutkował przesuwaniem się obszaru quasiplateau wzdłuż osi potencjałów. Oznacza to, że w zależności, np. od wilgotności i/lub pH quasiplateau może występować raz przy potencjałach wyższych, a innym razem przy potencjałach niższych. Nie stanowi to jednak problemu, ponieważ mając zarejestrowaną całą krzywą można wybrać do całkowania odpowiedni zakres potencjałów. Konsekwencją tego jest możliwość powrotu do pomiarów w układzie dwuelektro-

wym. Proste wyeliminowanie elektrody odniesienia i powrót do układu zaproponowanego przez Lemona i Ericksona (rys. 1, gdzie katodę stanowił drut Pt, a anodę NEK, wydaje się naturalną konsekwencją przedstawionego powyżej rozumowania.

Kontynuując powyższe rozważania jednak można pójść krok dalej i zastosować symetryczny układ dwuelektrodowy gdzie obydwie elektrody wykonane są z przewodnika pierwszego rodzaju, tj metalicznego, np. z platyny. Powodem podjęcia prac w tym kierunku może być:

- ułatwienie techniczne pomiarów (instalowanie elektrody o szklanym korpusie i to maksymalnie blisko katody, aby wyeliminować spadki potencjału w glebie jest często trudne i dodatkowo zaburza badany ośrodek), oraz
- umożliwienie podjęcia badań w celu opracowania zintegrowanego czujnika do pomiarów wilgotności techniką TDR oraz oceny *PGST* metodą woltamperometryczną.

Aby udowodnić słuszność tezy o możliwości pomiaru układem symetrycznym należało porównać wyniki uzyskane przy wykorzystaniu dwu- i trójelektrodowego układu pomiarowego. Parametry oraz ich wartości będące podstawą porównania wyników otrzymanych przy użyciu zestawu trój- i dwuelektrodowego zostały zestawione w tabeli 8.

Tabela 8. Porównanie wyników uzyskanych przy zastosowaniu układu trój- i dwuelektrodowego w woltamperometrycznych pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie

Table 8. Comparison of results obtained with three- and two-electrode systems in voltammetric measurements of potential oxygen flux density in the soil

Lp. No.	Porównywany parametr – Compared parameter	Układ trójelektrodowy Three-electrode system	Układ dwuelektrodowy Two-electrode system
1	Indywidualna ocena występowania quasiplateau (73 wszystkich pomiarów) Individual assessment of quasiplateau occurrence (population of 73 measurements)	42	28
2	Średnia prawa granica quasiplateau ustalona indywidualnie z analizy kształtu krzywej w przypadku, gdy uznano, że quasiplateau występuje Averaged values of right border of quasiplateau specified on the basis of individual evaluation of quasiplateau occurrence	– 460 mV	–1260 mV
	Odchylenie standardowe – Standard deviation	111 mV	320 mV
	Współczynnik zmienności – Variation coefficient	0,242	0,255

Table 8. c.d. – Table 8. Cont.

3	Średnia lewa granica quasiplateau (granicząca z obszarem potencjałów, przy którym występuje redukcja jonów wodorowych podczas elektrolizy wody) ustalona indywidualnie z analizy kształtu krzywej w przypadku, gdy uznano, że quasiplateau występuje	-700 mV	- 1600 mV
	Averaged values of left border of quasiplateau specified on the basis of individual evaluation of quasiplateau occurrence		
	Odchylenie standardowe – Standard deviation	69 mV	229 mV
	Współczynnik zmienności – Variation coefficient	0,098	0,143
4	Średnia długość quasiplateau* – Averaged length of the quasiplateau*	243 mV	344 mV
	Odchylenie standardowe – Standard deviation	89 mV	167 mV
	Współczynnik zmienności – Variation coefficient	0,366	0,485
5	Wartość bezwzględna minimalnej różnicy <i>OFD</i> pomiędzy układem dwu i trójelektrodowym*	1,14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	
	Absolute value of minimal difference <i>OFD</i> between two- and three-electrode systems*		
	Wartość bezwzględna maksymalnej różnicy <i>OFD</i> pomiędzy układem dwu i trójelektrodowym*	66,17 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	
	Absolute value of maximum difference <i>OFD</i> between two- and three-electrode systems*		
	Wartość bezwzględna średniej różnicy <i>OFD</i> pomiędzy układem dwu i trójelektrodowym	24,17 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	
	Absolute value of average difference <i>OFD</i> between two- and three-electrode systems*		
	Odchylenie standardowe – Standard deviation	13,97 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	
6	Liczba pomiarów z ekstremami o niewielkiej wartości (wartość bezwzględna różnicy maksymalnej wartości natężenia prądu i minimalnej wartości natężenia prądu w obszarze quasiplateau była mniejsza od 1,2 μA)	8	4
	Number of measurements with low value of extremum (absolute value of difference of maximum and minimal value of current in quasiplateau area is less than 1.2 μA)		
	Liczba pomiarów z ekstremami o dużej wartości (wartość bezwzględna różnicy maksymalnej wartości natężenia prądu i minimalnej wartości natężenia prądu w obszarze quasiplateau była większa od 1,2 μA)	18	1
	Number of measurements with high value of extremum (absolute value of difference of maximum and minimal value of current in quasiplateau area is greater than 1.2 μA)		

Table 8. c.d. – Table 8. Cont.

7	Podwójne quasiplateau	Słabo wykształcone – Weakly developed	4	4
	Double quasiplateau	Dobrze wykształcone – Well developed	3	3
8	Ocena monotoniczności Populacja – 25 przypadków* Evaluation of monotonicity Population of 25 measurements*	Liczba przypadków, gdy wraz ze spadkiem wilgotności wzrastała wartość <i>OFD</i>	8	9
		Number of cases when with the decrease of soil water content <i>OFD</i> increased		
		Liczba przypadków, gdy wraz ze spadkiem wilgotności malała wartość <i>OFD</i>	3	4
		Number of cases when with the decrease of soil water content <i>OFD</i> decreased too		
		Liczba przypadków, gdy wraz ze spadkiem wilgotności wartość <i>OFD</i> wykazywała ekstremum	14	12
		Number of cases when with the decrease of soil water content <i>OFD</i> showed the extremum		

* W konsekwencji kroku 2 i 3 przyjęto następujące przedziały całkowania:

układ trójelektrodowy $-460 \div -700$ mV, układ dwuelektrodowy $-1260 \div -1600$ mV.

* The ranges of integration were established in consequence of item 2 and 3:

three-electrode system $-460 \div -700$ mV, two-electrode system $-1260 \div -1600$ mV.

5.4.1. Analiza zakresu quasiplateau

Brak występowania wyraźnego plateau zależności $I(U)$ może być spowodowany wieloma, czasem nakładającymi się czynnikami. Na przykład: nie jest słuszne założenie, że jedyną substancją redukującą się na katodzie jest tlen (patrz rozdział 5.2). Poza tym w glebach nienasyconych prędkość dyfuzji może być zbyt duża i ograniczanie dostępności tlenu może nie być pełne.

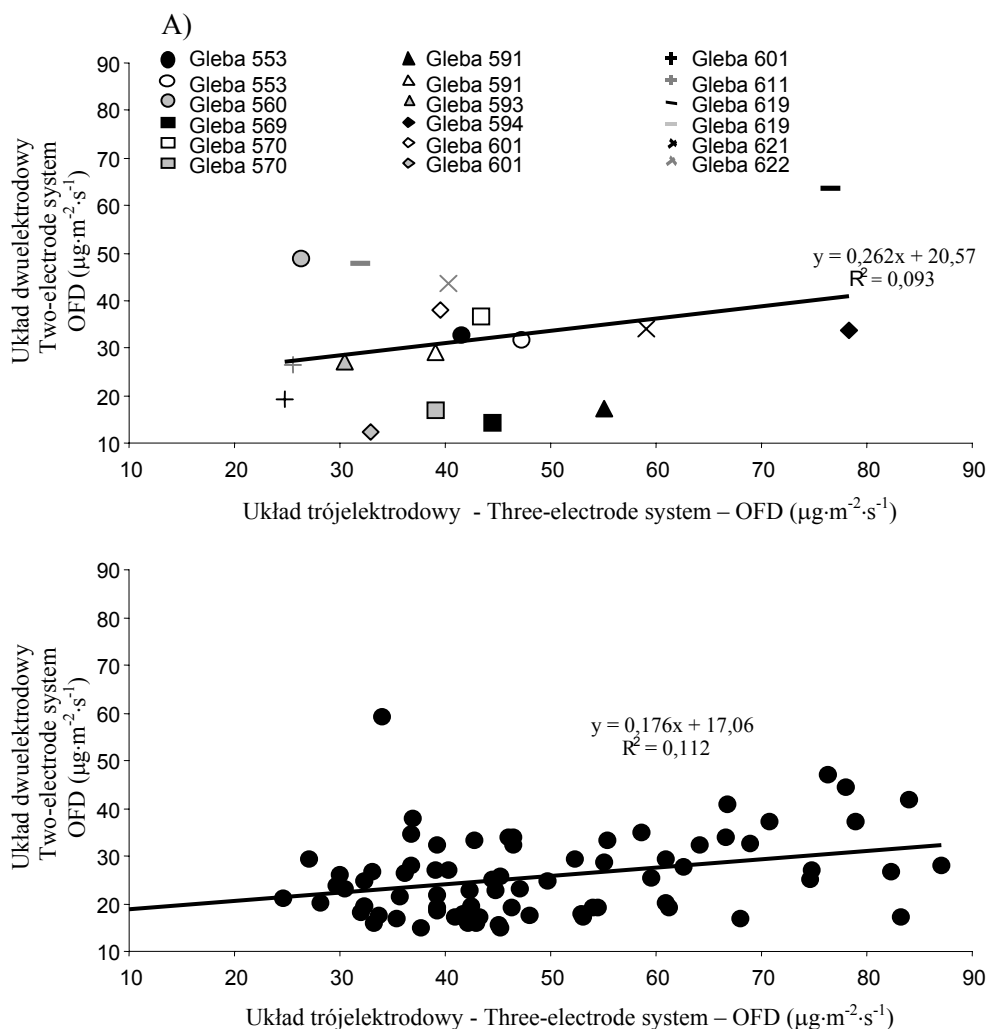
Zestawienie liczby przypadków występowania quasiplateau, ocenione według analizy krzywych woltamperometrycznych przedstawiono w tabeli 8 (pozycja 1). Procedura oceny polegała na graficznym przedstawieniu wszystkich krzywych woltamperometrycznych w takiej samej skali, a następnie na decyzji o występowaniu lub niewystępowaniu quasiplateau. Niezależnie od dużego stopnia niepewności tak prowadzonej procedury interpretacyjnej można stwierdzić, że w przypadku stosowania symetrycznego układu dwuelektrodowego quasiplateau występuje rzadziej niż

przy wykorzystaniu układu trójelektrodowego (odpowiednio 37% dla zestawu dwu- i 55% dla zestawu trójelektrodowego). W zdecydowanej większości przypadków dla danego materiału glebowego i danej wilgotności występowaniu quasiplateau przy pomiarze zestawem trójelektrodowym nie odpowiadało występowanie quasiplateau przy pomiarze zestawem dwuelektrodowym. Liczba przypadków gdzie quasiplateau stwierdzono jednocześnie dla obydwu układów elektrod wyniosła 18 (na 73). Dla tych przypadków dokonano porównania wartości *OFD* obliczonych w oparciu o zaobserwowane quasiplateau (rys. 10A). Analizując dane z wykresu na rysunku 10A można zauważyć niską, statystycznie nieistotną korelację wyników (współczynnik determinacji $R^2 = 0,09$, a współczynnik korelacji $r = 0,3$ przy poziomie istotności $p = 0,222$) uzyskanych przy zastosowaniu układu trój- i dwuelektrodowego.

Istotnymi parametrami opisującymi quasiplateau są prawa i lewa granica tego obszaru. Definicję prawej granicy dla wyidealizowanej krzywej przedstawia punkt *B*, a lewej punkt *C* na rysunku 3. W tabeli 8 (pozycje 2 i 3) opisano uśrednione wartości tych parametrów oraz odpowiadające im odchylenia standardowe. Warto zauważyć, że:

- porównując prawą i lewą granicę quasiplateau: stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej dla obydwu zestawów elektrod jest mniejszy w przypadku lewej granicy,
- porównując obydwa zestawy elektrod: zarówno dla prawej jak i lewej granicy quasiplateau stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej jest większy w przypadku układu dwuelektrodowego.

Ponieważ opisywane w tej pracy pomiary prowadzone były w sztucznie przygotowanych próbkach glebowych nasyconych i bliskich nasycenia, przy interpretacji wyników można nie brać pod uwagę sytuacji gdzie niedostateczna wilgotność powoduje konieczność odrzucenia wyników. Z tego też względu dla celów porównawczych, nie analizując przyczyn niewykształcenia się quasiplateau zależności $I(U)$, dla wszystkich próbek i dla obydwu zestawów elektrod obliczono wartości potencjalnej gęstości strumienia tlenu, *OFD*, dla zakresu potencjałów wyznaczonego w tabeli 8 (odpowiednio $-460 \div -700$ mV dla układu trójelektrodowego i $-1260 \div -1600$ mV dla układu dwuelektrodowego). Porównanie tych wartości przedstawiono na rysunku 11B. Współczynnik korelacji w tym przypadku, choć nieco większy niż na rysunku 11A, również jest niski ($r = 0,335$ przy $R^2 = 0,11$) chociaż już statystycznie istotny (przy poziomie ufności $p < 0,05$).



Rys. 11. Porównanie wartości *OFD* uzyskanych przy zastosowaniu trójelektrodowych i dwuelektrodowych układów elektrod w voltamperometrycznych pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. A) wybrane wilgotności poszczególnych gleb, dla których w indywidualnej ocenie wystąpiło quasiplateau jednocześnie dla układu trój- jak i dwuelektrodowego. B) wszystkie badane wilgotności poszczególnych gleb. Wartości *OFD* liczone były według zakresów podanych w tabeli 8.

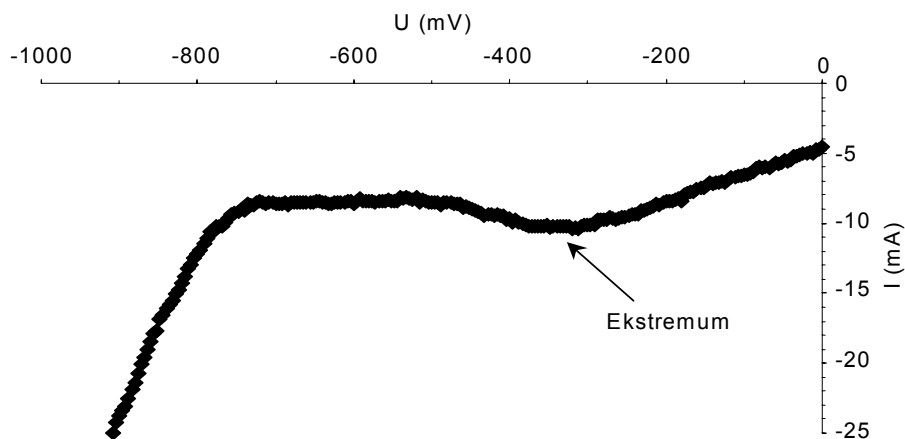
Fig. 11. Comparison of *OFD* obtained with three- and two-electrode systems in voltammetric measurements of potential oxygen flux in the soil. A) Selected values of moisture content of investigated soils. The criterion of selection was simultaneous occurrence of quasiplateau in the current-voltage curves in measurement made with three- and two-electrode systems. B) All measured soil water contents for all soils. *OFD* was calculated using the range expressed in Table 8.

Analiza obydwu współczynników może prowadzić do wniosku, że niepewność pomiaru będąca wypadkową wielu, czasem trudnych do określenia czynników (m.in. geometrii układu, wilgotności w skali mikro przy powierzchni elektrody) i wynikający stąd rozrzut wyników jest na tyle duży, że trudno porównywać bezpośrednio ze sobą wyniki uzyskane przy zastosowaniu układu dwu- i trójelektrodowego. Dowodem na słuszność tej tezy może być także relatywnie duży rozrzut pomiędzy minimalną i maksymalną różnicą obliczaną dla układu trój- i dwuelektrodowego (tab. 8 pozycja 5). Wniosek ten jest przyczynkiem do uogólnienia, że woltamperometryczne, tak samo jak amperometryczne, oznaczanie *PGST* w glebie należy traktować bardziej jako wskaźnik niż miernik natlenienia. Niezależnie od powyższego wniosku możliwe i wskazane jest porównanie pośrednie wartości pomiarów wykonywanych dwu- i trójelektrodowym zestawem, aby móc ocenić, który z tych sposobów daje wyniki o większej precyzji. Analiza stosunku odchylenia standardowego do wartości średniej długości quasiplateau (tab. 8 pozycja 4) prowadzi do wniosku, że lepsza powtarzalność występuje dla układu trójelektrodowego, dla którego wartość tego stosunku wynosi 0,366, podczas gdy dla układu dwuelektrodowego analogiczna wartość wynosi 0,485.

5.4.2. Analiza kształtu quasiplateau

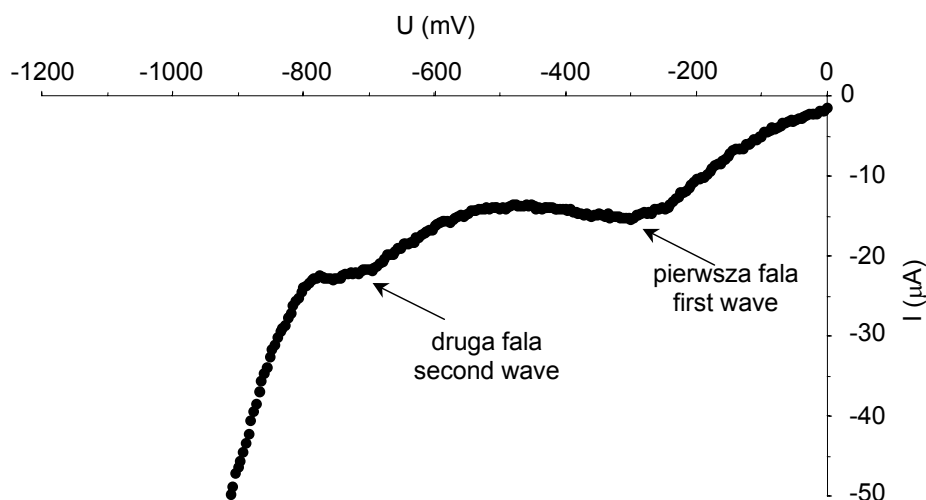
Zjawisko zatruwania powierzchni elektrody jest powszechne i występuje przy wszelkich pomiarach elektrochemicznych w glebie [101]. Cechą, która pozwala na ocenę zakresu tego zjawiska jest kształt krzywej w zakresie potencjałów, w którym powinno występować quasiplateau. Występowanie w tym obszarze ekstremów może świadczyć o nakładaniu się na prąd redukcji tlenu cząsteczkowego innych prądów. Jednym z przykładów mogą być prądy redukcji/ utleniania pozostałości odłożonych na elektrodzie w trakcie poprzednich pomiarów. Przykładową krzywą woltamperometryczną, na której wystąpiło ekstremum przedstawiono na rysunku 12.

Z tabeli 8 (pozycja 6) wynika, że ekstrema zależności $I(U)$ występowały częściej dla układu trójelektrodowego (26 na 73 przypadki) niż dla układu dwuelektrodowego (5 na 73 przypadki). Co więcej, w układzie trójelektrodowym przeważały ekstrema o dużej wartości, tzn. wartość bezwzględna różnicy maksymalnej wartości natężenia prądu i minimalnej wartości natężenia prądu w obszarze quasiplateau była większa od $1,2 \mu\text{A}$. Analizując kształt obszaru quasiplateau należy zauważyć także zjawisko wykształcania się dwóch fal prądu w różnych zakresach potencjału, które wystąpiło zarówno w przypadku pomiarów prowadzonych zestawem dwu- jak i trójelektrodowym (tab. 8 pozycja 7). Przykładowe krzywe ilustrujące to zjawisko dla przypadków dobrze wykształconych dwóch obszarów quasiplateau przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 12. Przykładowa krzywa woltamperometryczna (gleba 568, wilgotność $46,7 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) zarejestrowana układem trójelektrodowym posiadająca ekstremum w zakresie potencjałów quasiplateau

Fig. 12. The example of current-voltage curve (soil no. 568, soil water content $46.7 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$) obtained with three electrode system. There is the relative extremum in the range of potentials of quasiplateau



Rys. 13. Przykładowe krzywe woltamperometryczne, na których można zaobserwować dwie fale świadczące o występowaniu innej poza redukcją tlenu cząsteczkowego reakcji elektrochemicznej. Układ trójelektrodowy w glebie nr 565, wilgotność $53,7 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$

Fig. 13. The examples of current-voltage curves where it is possible to observe two waves. These waves can be the evidence that the reduction of molecular oxygen is not the unique electrochemical reaction in the system. Three electrode system in no. 565 soil, soil water content $53.7 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$

5.4.3. Analiza zależności *OFD* od wilgotności

Ważną informacją pozwalającą w sposób pośredni na ocenę niepewności wyników jest analiza zależności wartości *OFD* od wilgotności. Analiza i dyskusja otrzymanych wyników w odniesieniu do powtarzalności zjawiska (powtarzanie kolejnych pomiarów po jednokrotnym zainstalowaniu elektrody w glebie) przy wykorzystaniu układu trójelektrodowego została przedstawiona w rozdziale 5.3.1.

W tabeli 8, pozycja 8 przedstawiono podsumowanie wyników analizy przeprowadzonej dla dwu- jak i trójelektrodowego układu pomiarowego. Dla obydwu zestawów elektrod najczęściej było sytuacji (około 50% wszystkich przypadków), gdy wraz ze spadkiem wilgotności wartość *OFD* wykazywała ekstremum. Nakładając na ten wynik liczbę przypadków gdzie monotoniczność była przeciwna od oczekiwanej, tj. gdy wraz ze spadkiem wilgotności malała wartość *OFD* (około kilkunastu procent wszystkich przypadków), można wnioskować, że niepewność pomiaru jest zbyt duża, aby można było obserwować tak małe różnice *OFD* w zależności od zróżnicowanej w warunkach eksperymentu wilgotności. Z praktycznego punktu widzenia w tym aspekcie nie wystąpiły żadne różnice pomiędzy układem trój- i dwuelektrodowym.

5.5. Ocena wyboru przedziału całkowania przy wyznaczeniu potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach metodą woltamperometryczną jako czynnika wpływającego na niepewność pomiaru

Wyznaczenie *PGST* w glebie polega na zarejestrowaniu krzywej woltamperometrycznej $I(U)$, a następnie wyznaczeniu całki oznaczonej w określonym przedziale potencjałów. Całka ta przeliczana jest na *PGST*. Ta procedura zawiera w sobie dwa elementy, które mogą stanowić źródło niepewności. Pierwszym z nich jest wybór prędkości zmian potencjału w trakcie pomiarów. Problem ten był już wcześniej dyskutowany [7,20] i w wyniku przeprowadzonych doświadczeń przyjęto prędkość zmian potencjału $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (w kierunku wartości ujemnych potencjału). Drugie źródło niepewności wynika z trudności w określeniu obszaru quasiplateau, a co za tym idzie górnej i dolnej granicy całki oznaczonej zależności $I(U)$, która jest podstawą do wyznaczenia *PGST* w glebie. Teoretycznie, gdy jedyną substancją redukującą się w układzie jest tlen, a wilgotność gleby jest na tyle duża aby ograniczać dyfuzję tlenu cząsteczkowego do powierzchni elektrody, krzywa woltamperometryczna powinna wykazywać plateau. Jeśli by tak było, problem wyboru przedziału całkowania nie istniałby, ponieważ wystarczyłoby przyjąć za granice całkowania granice obszaru plateau. Niestety w praktyce (co wykazano, m.in. w rozdziale 5.2 niniejszej pracy) tlen nie jest jedyną substancją

depolaryzującą katodę. Ponadto warunki wilgotności w mikroskali (najbliższe otoczenie elektrody) mogą znacząco odbiegać od tego, na co wskazywałby makroskopowy parametr, którym jest wilgotność gleby (wagowa czy objętościowa). Dlatego też w rzeczywistych pomiarach plateau praktycznie nie występuje i zakres potencjałów, w którym należałoby się tego plateau spodziewać, nazywany jest quasiplateau (w tym znaczeniu w niniejszej pracy używane jest pojęcie quasiplateau). Brak rzeczywistego plateau powoduje pojawienie się problemu z wyborem przedziału całkowania, a wybór ten może wpływać na niepewność pomiaru.

5.5.1. Wybór przedziału całkowania

Wybór przedziału całkowania może być dokonany na różne sposoby. Jednym z nich wydaje się być analiza każdej uzyskanej krzywej woltamperometrycznej i w oparciu o wyniki tej analizy wyznaczenie górnej i dolnej granicy obszaru quasiplateau, co jest równoznaczne z wyznaczeniem przedziału całkowania (kolumna 5 w tabelach 9 i 10). Niestety pomimo faktu, że pomiary prowadzone były w sztucznie przygotowywanych nasyconych lub bliskich nasycenia próbkach glebowych i należałoby oczekiwać, że dla każdego pomiaru wystąpi quasiplateau zależności $I(U)$, zidentyfikowanie quasiplateau możliwe było jedynie w 42 przypadkach dla układu trójelektrodowego i 28 dla układu dwuelektrodowego (wypełnione pola kolumn 5 i 6 w tabelach 9 i 10).

Brak quasiplateau w zależnościach $I(U)$ jak również subiektywność w podejmowaniu decyzji dotyczącej dolnej i górnej granicy quasiplateau skłonił autora do dalszego poszukiwania sposobu wyznaczania granic przedziałów całkowania. W oparciu o doświadczenie płynące z realizacji dużej liczby pomiarów (w tym z innych doświadczeń) przyjęto dla obydwu zestawów elektrod kilka różnych przedziałów i dla nich wyznaczono *OFD* (kolumna 4 w tabelach 9 i 10). Ponadto na podstawie tych krzywych, dla których możliwe było zidentyfikowanie quasiplateau (wspomniane 42 przypadki dla układu trójelektrodowego i 28 przypadków dla układu dwuelektrodowego) wyznaczono średnią wartość górnej i dolnej granicy. Dla tak wyznaczonych przedziałów obliczono wartości *OFD* (kolumna 6 w tabelach 9 i 10). Poszukując wartości, które można uznać za poziom odniesienia dla oceny przedziału całkowania w przypadku układu trójelektrodowego możliwe jest wykorzystanie wartości gęstości strumienia tlenu w glebie wyliczonej dla potencjału -650 mV, w odniesieniu do NEK (kolumna -650 w kolumnie 4 tabeli 9). Wartość ta jest najczęściej przyjmowana do polaryzacji katody platynowej w amperometrycznych pomiarach *ODR* [14].

Tabela 9. Wartości *OFD* uzyskane dla różnych przedziałów całkowania zależności *I(U)* przy pomiarach zestawem trójelektrodowym

Table 9. *OFD* values obtained by three-electrode setup for different integration ranges of *I(U)* dependence

1	3	4						5**	6***	7****
Gleba – Soil	2* Wilgotność wagowa Soil water content (g·g ⁻¹)	<i>OFD</i> obliczone dla danych zakresów całkowania <i>OFD</i> calculated for given ranges of integration (μg·m ⁻² ·s ⁻¹)						5**	6***	7****
		0 ÷ -650	0 ÷ -800	-500 ÷ -650	-650 ÷ -800	-250 ÷ -650	-650			
Brunatne – Brown soils	553	45,9	32,02	39,56	37,91	72,76	33,73	40,15		39,01
		48,0	37,85	41,60	42,29	58,67	41,12	42,23	-300 ÷ -650	41,47 42,80
		48,9	38,50	43,37	46,36	65,31	42,06	44,32	-550 ÷ -650	47,30 45,99
	568	43,7	49,96	52,32	59,65	63,94	57,28	58,40	-500 ÷ -750	59,77 59,60
		45,4	47,04	47,20	47,16	49,09	51,92	46,40	-550 ÷ -730	46,61 47,13
		46,7	43,68	44,56	44,95	49,46	48,27	43,80	-550 ÷ -730	45,20 44,83
	569	44,5	24,04	28,20	40,94	47,05	34,20	41,71		40,86
		46,0	28,02	30,33	43,40	41,19	39,47	39,10	-650 ÷ -800	41,08 42,88
		47,0	24,69	28,28	46,14	44,76	35,89	44,84	-450 ÷ -800	44,53 45,18
	570	44,8	49,02	51,14	54,08	61,62	56,04	55,27	-450 ÷ -750	54,08 53,96
		47,4	43,11	44,67	41,95	52,48	49,63	42,75	-550 ÷ -720	43,38 42,24
		49,4	25,62	28,13	39,72	39,79	34,31	36,50	-450 ÷ -800	39,12 39,17
591	42,2	31,87	35,07	41,78	49,82	40,05	41,71	-300 ÷ -650	40,72 42,18	
	45,3	50,22	52,12	50,58	61,63	61,61	54,22	-450 ÷ -800	55,14 53,11	
	47,5	28,15	31,16	38,71	45,03	37,81	38,06	-450 ÷ -700	39,12 39,17	
604	35,8	5,47	6,49	8,37	11,07	6,64	9,39		8,38	
	29,1	50,14	58,78	75,90	97,82	62,13	83,42		76,35	
	34,3	43,42	49,50	60,55	77,13	51,17	64,65		60,97	
605	37,3	42,65	50,06	62,10	83,44	51,20	67,78		62,65	
	33,6	37,81	46,74	66,44	86,77	51,19	73,52		66,76	
	37,9	43,56	51,82	68,75	89,01	56,03	74,56		68,93	
607	38,9	38,72	43,61	55,18	65,94	47,89	57,35		55,02	
	37,0	29,71	33,44	42,11	50,49	33,86	44,84		41,64	
	38,2	27,38	32,92	41,78	57,78	33,62	47,97		42,51	
610	31,3	41,40	51,09	69,97	94,50	54,46	79,25		70,72	
	35,0	52,31	61,69	78,24	103,98	63,34	87,59		78,95	
	36,7	26,11	31,58	36,12	56,06	29,14	44,32	-250 ÷ -500	25,47 36,75	

Tabela 9. c.d.
Table 9. Cont.

Czarnoziemy – Chernozems	586	45,3	24,27	27,01	33,61	39,53	32,06	32,85	-350 ÷ -700	33,55	33,68
		48,9	51,65	52,38	52,86	56,85	61,51	51,62	-500 ÷ -750	52,74	52,93
		51,1	21,96	25,45	38,06	41,30	30,88	37,54	-500 ÷ -720	38,11	37,67
	601	41,5	30,21	32,34	39,29	42,38	37,98	37,02	-550 ÷ -700	39,57	39,26
		43,9	25,41	27,98	33,16	39,80	31,69	32,85	-350 ÷ -700	33,00	33,26
		46,8	21,36	25,54	27,45	44,13	25,32	29,20	-250 ÷ -600	24,81	28,09
	619	54,4	56,38	60,56	65,94	80,29	68,35	72,47	-620 ÷ -750	76,48	66,68
		56,5	24,48	28,50	32,76	46,49	30,52	32,85	-400 ÷ -650	31,81	33,13
		60,0	31,73	37,86	46,04	65,23	39,75	48,49			46,46
	621	44,2	14,55	18,14	24,55	34,14	19,12	26,59	-450 ÷ -650	23,51	24,62
		46,4	32,59	39,70	54,00	71,51	44,41	57,35			54,49
		47,9	54,66	56,47	59,47	65,81	68,43	61,00	-520 ÷ -600	59,10	60,92
	622	44,6	31,72	33,36	40,57	41,33	38,29	37,02	-400 ÷ -800	40,35	40,36
		45,0	35,48	39,12	49,97	55,87	45,10	46,40	-450 ÷ -724	49,70	49,76
		48,9	34,66	39,59	45,01	61,79	41,56	44,84	-450 ÷ -700	45,06	45,26
	623	41,2	42,62	75,74	71,54	219,86	52,90	111,06			83,23
		45,8	58,28	90,26	70,85	229,26	66,65	101,15	-450 ÷ -725	62,76	83,97
		48,4	24,62	29,53	33,58	51,36	30,30	34,93			33,94
Mada Alluvial soil	593	36,0	37,20	47,41	67,39	92,96	50,43	75,60			67,99
		40,1	26,66	33,13	44,60	62,03	35,40	49,53			45,13
		43,8	22,93	25,07	30,38	34,95	28,94	29,72	-550 ÷ -700	30,53	30,46
Płowe Grey brown podzolic soils	589	32,5	34,72	41,08	55,32	69,76	45,22	59,96			55,46
		33,9	28,56	35,79	52,00	68,12	40,24	57,87			52,34
		36,2	22,15	23,89	30,06	32,05	29,35	28,68	-550 ÷ -700	29,91	29,96
	594	37,8	46,40	56,32	74,09	100,72	59,57	80,82			74,65
		40,0	60,52	64,42	75,07	83,04	74,41	75,08	-600 ÷ -724	78,28	74,79
		40,1									
	597	42,3	25,27	28,59	29,27	43,55	27,80	30,76	-250 ÷ -650	27,80	29,72
		34,9	27,16	30,89	36,33	47,79	34,46	38,06	-350 ÷ -650	35,36	36,89
		36,6	30,05	33,09	36,17	46,98	36,36	35,45	-500 ÷ -650	36,11	36,74
		38,4	19,66	23,65	36,07	41,64	27,22	37,02			35,70
		44,6	53,99	61,14	78,34	93,71	66,99	79,77			78,03
		45,5	59,07	69,72	81,93	117,57	69,17	92,29			82,23
	560	48,7	33,21	40,60	43,99	73,30	38,00	45,88			44,45
		38,2	19,97	23,38	31,92	38,79	27,85	32,33			32,03
		40,0	35,52	37,27	41,02	45,90	45,57	42,75	-700 ÷ -780	46,64	41,75
	41,0	20,76	21,72	27,31	26,52	27,63	25,55	-600 ÷ -800	26,34	27,12	

Tabela 9. c.d.
Table 9. Cont.

	49,3	26,74	33,22	39,15	61,95	32,07	42,23		39,30
562	52,0	46,78	52,19	58,24	76,95	56,59	64,65		58,60
	54,5	26,00	30,30	31,88	49,63	27,08	37,54		32,37
	53,7	61,71	71,66	84,34	116,61	78,62	96,46		87,07
565	55,5	31,33	34,97	48,33	51,67	42,75	45,36	-450 ÷ -720	47,94 47,99
	57,9	28,50	31,15	43,70	43,52	39,20	41,71	-600 ÷ -800	43,01 43,21
566	36,8	26,03	29,43	35,23	44,83	32,99	35,45	-400 ÷ -650	34,48 35,45
Czarna ziemia Black soil	42,6	29,64	32,94	36,07	47,95	34,57	35,45	-350 ÷ -650	35,29 36,21
	613	44,0	27,89	30,52	32,10	42,55	32,34	30,76	-500 ÷ -650 32,10 32,34
		46,0	41,28	44,02	46,54	56,94	46,96	46,40	-415 ÷ -716 46,55 46,53

* numer w Banku Próbek Glebowych [63] – number in the Bank of Soil Samples [63],

** indywidualnie dla danego pomiaru ustalony przedział całkowania będący podstawą do obliczenia *OFD* przedstawionego w kolumnie 5 – the individually established range of integration for *OFD* calculation, shown in 5 column,

*** *OFD* liczone dla indywidualnie ustalonych przedziałów całkowania ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) – *OFD* calculated for individually established range of integration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$),

**** *OFD* liczone dla jednakowego przedziału całkowania ($-460 \div -700$) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) – *OFD* calculated for common integration range ($-460 \div -700$) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

Pierwszym krokiem, który umożliwia dalszą interpretację uzyskanych wyników jest określenie, jakiemu rozkładowi podlegają uzyskane wyniki. Hipotezę o zgodności rozkładu wyników *OFD* z rozkładem lognormalnym weryfikowano testem Kołmogorowa-Smirnowa przyjmując poziom istotności 0,05. Testy przeprowadzono dla obydwu zestawów elektrod (zestaw dwu- i trójelektrodowy) dla wszystkich przedstawionych w tabelach 9 i 10 przedziałów całkowania. Wykazały one, że nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy, że uzyskane wartości *OFD* podlegają rozkładowi lognormalnemu.

Współzależność pomiędzy wartościami *OFD* liczonymi dla jednakowego przedziału całkowania ($-460 \div -700$ mV; kolumna 7 w tabeli 9) i wartościami *OFD* liczonymi dla indywidualnie ustalonych dla każdego pomiaru przedziałów całkowania (kolumna 6 w tabeli 9) a wartościami *ODR* przedstawiono na rysunku 14. W tabeli 11 zestawiono równania regresji i odpowiadające im współczynniki korelacji oraz poziomy istotności dla współzależności *OFD* liczonych dla wszystkich, przedstawionych w tabeli 9, przedziałów całkowania. Analiza wyników przedstawionych w tabeli 11 prowadzi do wniosku, że najwyższy współczynnik korelacji (0,981) uzyskany został dla jednakowego przedziału całkowania (-460 mV ÷ -700 mV). Potwierdzałoby to poprawność przyjętej procedury wyznaczania górnej

i dolnej granicy quasiplateau. Zastanawia jednak fakt, że współczynnik korelacji dla wyznaczanego indywidualnie dla każdej krzywej quasiplateau uzyskał niższą wartość (0,875).

Tabela 10. Wartości OFD uzyskane dla różnych przedziałów całkowania zależności $I(U)$ przy pomiarach zestawem dwuelektrodowym

Table 10. OFD values obtained by two-electrode setup for different integration ranges of $I(U)$ dependence

1	3		4									
Gleba – Soil	2*	Wilgotność wagowa Soil water content (g·g ⁻¹)	OFD obliczone dla danych zakresów całkowania OFD calculated for given ranges of integration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)						5**	6***	7****	
			0 ÷ -1300	0 ÷ -1700	-500 ÷ -1300	-800 ÷ -1400	-800 ÷ -1600	-1200 ÷ -1500				-1200 ÷ -1750
		45,9	17,63	20,08	23,84	26,96	27,02	26,65	28,62	-1100 ÷ -1500	26,56	27,09
	553	48,0	17,17	21,07	23,10	29,40	30,33	33,08	34,29	-1100 ÷ -1500	32,77	33,30
		48,9	19,56	23,06	27,52	31,38	32,12	32,85	34,52	-800 ÷ -1500	31,65	33,88
		43,7	13,22	16,26	17,14	20,41	21,85	24,08	26,05			25,35
	568	45,4	11,78	14,70	16,42	19,70	20,75	22,01	24,35			23,13
		46,7	9,94	13,32	13,72	17,18	18,93	21,02	24,20			22,79
		44,5	5,38	8,88	6,09	7,75	11,02	13,53	19,01			17,28
	569	46,0	5,49	8,44	6,20	7,79	10,45	12,78	17,12			15,75
		47,0	8,12	9,87	10,59	13,03	13,50	14,63	15,95	-1100 ÷ -1500	14,43	14,91
		44,8	6,85	10,22	8,29	10,76	13,41	16,48	20,40			19,14
	570	47,4	5,90	10,78	6,57	8,93	13,62	17,41	24,70	-1660 ÷ -1820	36,76	22,73
		49,4	6,76	10,86	7,49	10,01	13,82	17,96	22,53	-1580 ÷ -1700	29,25	21,79
		42,2	7,04	9,67	8,21	9,84	11,77	13,65	17,98			15,83
	591	45,3	9,87	11,70	12,58	15,18	15,71	17,22	18,05	-1300 ÷ -1550	17,32	17,37
		47,5	9,48	11,58	12,68	16,14	16,67	18,22	18,63	-1200 ÷ -1700	16,86	18,37
	604	35,8	10,29	13,19	13,84	16,98	18,27	19,95	22,77			21,21

Tabela 10. c.d.
Table 10. Cont.

605	29,1	16,97	25,30	24,36	30,45	35,81	41,38	51,10	-900 ÷ -1050	26,53	47,13
	34,3	15,17	18,78	21,53	25,61	26,72	27,92	30,53	-900 ÷ -1300	25,76	29,20
	37,3	14,97	18,32	21,26	24,41	25,53	26,07	29,18	-800 ÷ -1500	24,83	27,71
607	33,6	12,28	20,26	17,13	22,89	28,59	35,00	44,86			40,83
	37,9	14,34	19,21	19,22	23,56	26,43	29,83	34,43			32,71
	38,9	17,63	20,08	23,84	26,96	27,02	26,65	28,62			28,80
610	37,0	6,92	9,75	9,42	12,62	14,10	16,84	19,05			17,83
	38,2	9,51	12,39	13,23	15,29	16,51	18,07	22,26			19,40
611	31,3	14,65	20,83	21,50	27,75	30,85	33,46	40,47	-950 ÷ -1150	27,62	37,12
	35,0	17,53	22,60	25,42	31,34	33,21	35,33	38,98			37,34
	36,7	13,24	16,97	18,94	24,12	25,19	27,16	29,61	-1050 ÷ -1500	26,54	27,98
586	45,3	6,18	9,22	7,90	10,53	12,60	15,66	18,85			17,43
	48,9	3,83	7,51	4,89	7,67	10,64	15,00	18,53			17,72
	51,1	6,25	8,71	7,88	10,00	11,57	13,49	16,66			15,02
601	41,5	7,96	14,19	10,39	15,67	20,57	28,52	32,59	-1500 ÷ -1750	38,09	32,42
	43,9	8,70	10,79	10,89	12,41	13,63	14,38	17,51	-900 ÷ -1300	12,25	15,96
	46,8	11,94	13,98	15,76	18,19	18,74	19,58	20,74	-950 ÷ -1600	19,12	20,11
619	54,4	7,91	16,32	8,34	10,42	19,39	21,24	39,44	-1600 ÷ -1900	63,61	33,98
	56,5	6,19	12,60	6,48	8,09	15,18	17,28	30,11	-1600 ÷ -1800	47,84	26,81
	60,0	7,20	15,15	7,84	10,16	19,10	22,70	36,55	-1550 ÷ -1800	54,61	34,01
621	44,2	6,20	10,38	7,41	9,93	13,73	17,04	22,60			21,14
	46,4	5,85	9,85	6,41	7,87	12,00	14,11	21,19			19,23
	47,9	4,84	9,43	5,49	7,27	11,92	14,29	22,29	-1600 ÷ -1800	33,98	20,19
622	44,6	8,76	14,26	9,23	10,66	16,71	19,16	29,48	-1550 ÷ -1750	43,52	26,92
	45,0	12,78	15,70	15,24	19,33	20,74	24,00	25,29			24,73
	48,9	9,03	13,77	10,27	12,84	17,21	20,77	27,50			25,59

Czarnoziemi – Chernozems

Tabela 10. c.d.
Table 10. Cont.

623	41,2	7,65	10,14	10,03	11,49	13,11	15,82	18,20			17,06	
	45,8	9,08	20,24	12,78	19,11	26,84	32,32	57,75			41,86	
	48,4	10,42	25,18	19,38	32,38	40,25	52,20	76,46	-1550 ÷ -1800	51,77	59,10	
Mada Alluvial soil	36,0	6,96	9,92	8,71	10,44	12,60	14,39	19,21			16,87	
	593	40,1	8,53	10,44	11,71	13,77	14,27	14,88	16,99	-900 ÷ -1500	14,26	15,46
	43,8	5,61	10,12	7,04	10,63	14,30	20,11	23,28	-1500 ÷ -1700	27,20	23,27	
Plowe – Grey brown podzolic soils	589	32,5	11,12	16,67	16,39	22,83	25,82	31,12	34,30			33,26
		33,9	8,35	14,02	11,14	15,45	19,89	24,83	30,74			29,30
		36,2	13,49	17,03	18,46	20,50	22,40	23,29	28,13			25,90
594	37,8	12,31	15,87	16,90	19,02	21,02	22,84	27,28	-700 ÷ -1200	29,24	25,14	
	40,0	6,75	12,04	8,28	12,42	16,83	23,32	27,30	-1600 ÷ -1800	33,60	27,15	
	40,1	6,64	10,81	8,79	12,40	15,46	20,25	23,69			22,63	
597	42,3	7,88	12,01	9,63	12,85	16,08	20,89	24,47			23,65	
	34,9	11,57	18,39	15,99	22,39	27,24	33,87	38,94			38,03	
	36,6	14,24	19,75	18,06	22,44	26,47	30,42	36,40			34,58	
557	38,4	9,86	12,69	11,26	15,13	16,78	20,74	21,79			21,46	
	44,6	15,08	24,18	20,14	25,54	32,16	35,94	52,65			44,41	
	45,5	8,42	13,90	9,56	12,14	17,28	20,15	29,78			26,62	
560	48,7	10,45	14,62	11,44	13,76	17,59	20,77	26,81			25,13	
	38,2	4,77	8,70	5,57	7,17	11,08	13,27	19,90			18,10	
	40,0	4,18	8,03	4,92	6,36	10,26	12,08	18,85			17,05	
562	41,0	4,67	12,10	5,62	8,06	16,03	19,06	32,39	-1600 ÷ -1850	48,99	29,47	
	49,3	5,77	9,63	6,93	8,99	12,53	15,29	20,94			19,31	
	52,0	5,08	13,98	5,86	8,49	18,51	22,02	37,85	-1550 ÷ -1850	57,24	35,05	
565	54,5	6,49	10,10	7,70	10,05	12,83	16,64	21,20			19,46	
	53,7	9,93	14,65	13,35	18,65	21,27	26,56	30,05			28,17	
	55,5	5,92	9,47	6,42	7,62	11,19	12,88	19,73			17,44	
566	57,9	7,12	10,24	7,85	9,04	11,96	13,59	19,51			17,27	
	36,8	5,96	8,89	7,01	9,23	11,51	14,79	17,96			16,81	

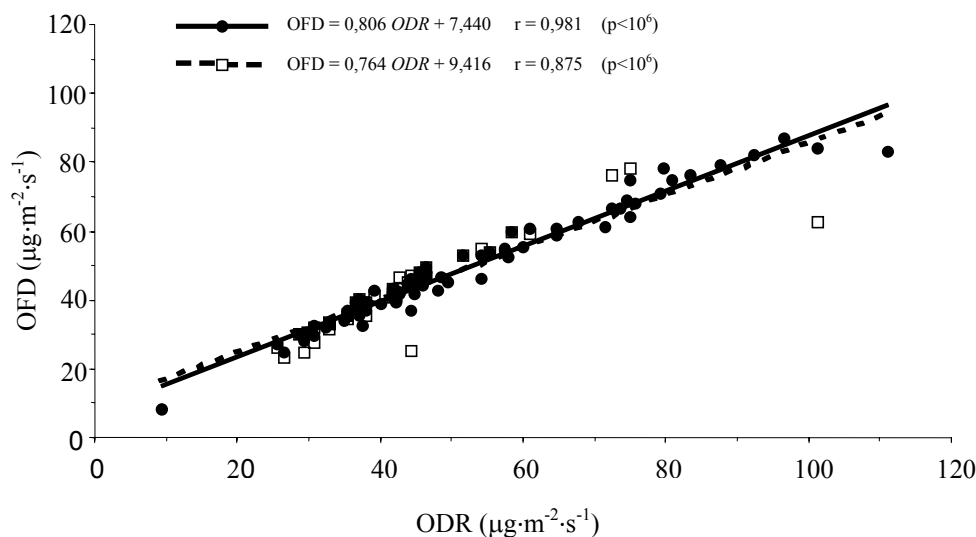
Tabela 10. c.d.
Table 10. Cont.

Czarna ziemia Black soil 613	42,6	12,51	15,88	17,47	21,76	23,06	25,44	26,67	26,41
	44,0	13,84	16,48	19,30	22,41	23,03	24,22	25,16	24,76
	46,0	21,02	24,24	23,98	26,41	28,25	30,22	34,74	32,34

- ♦ numer w Banku Próbek Glebowych [63] – number in the Bank of Soil Samples [63],
- ♦♦ indywidualnie dla danego pomiaru ustalony przedział całkowania będący podstawą do obliczenia *OFD* przedstawionego w kolumnie 5 – the individually established range of integration for *OFD* calculation, shown in 5 column,
- ♦♦♦ *OFD* liczone dla indywidualnie ustalonych przedziałów całkowania ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)– *OFD* calculated for individually established range of integration ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$),
- ♦♦♦♦ *OFD* liczone dla jednakowego przedziału całkowania ($-1260 \div -1600$) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) – *OFD* calculated for common integration range ($-1260 \div -1600$) ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

W przypadku układu dwuelektrodowego nie ma możliwości wyznaczenia wartości odniesienia analogicznej jak dla układu trójelektrodowego. W układzie trójelektrodowym potencjał katody platynowej jest kontrolowany poprzez potencjostat. W układzie dwuelektrodowym nie ma takiej możliwości. Znane jest jedynie napięcie przyłożone do elektrod. Nie wiadomo więc, jaki rzeczywisty potencjał odłoży się na poszczególnych elektrodach. Brak jest także przesłanek pozwalających uznać którykolwiek z przedziałów całkowania za lepszy od innych i traktować go za poziom odniesienia. Dlatego też wykorzystując doświadczenie uzyskane dla układu trójelektrodowego przyjęto podobną procedurę wyznaczania jednakowego przedziału:

1. Indywidualna ocena każdej krzywej i na tej podstawie wyznaczenie obszaru quasiplateau (kolumna 5 tabeli 10),
2. Z danych uzyskanych w punkcie 1 obliczenie średniej dolnej granicy obszaru quasiplateau – otrzymano wartość -1260 mV,
3. Z danych uzyskanych w punkcie 1 obliczenie średniej górnej granicy obszaru quasiplateau – otrzymano wartość -1600 mV,
4. Przyjęcie uśrednionych granic obszaru quasiplateau otrzymanych w punktach 2 i 3 za granice, w których obliczano całość,
5. W oparciu o przyjęte granice całkowania wyznaczenie *OFD* (kolumna 7 tabeli 10).



Rys. 14. Porównanie wartości potencjalnej gęstości strumienia tlenu liczonych metodą woltamperometryczną (*OFD*) z wartościami potencjalnej gęstości strumienia tlenu liczonymi metodą amperometryczną (*ODR*). Obydwa pomiary wykonane przy użyciu zestawu trójelektrodowego. Zaczernionymi kołami oznaczono wartości *OFD* liczone dla jednakowego przedziału całkowania ($-460 \div -700$ mV). Pustymi kwadratami oznaczono wartości *OFD* liczone dla indywidualnie ustalonych dla każdego pomiaru przedziałów całkowania o ile możliwe było zidentyfikowanie obszaru quasiplateau

Fig. 14. Comparison of the values of potential density of oxygen flux calculated by voltammetric method (*OFD*) with the values of potential density of oxygen flux calculated by amperometric method (*ODR*). Both measurements were performed with the use of the three-electrode system. The *OFD* values calculated for the common integration range ($-460 \div -700$ mV) have been marked with black filled circles. The *OFD* values calculated for the individually appointed for each measurement integration ranges if it was possible to identify the quasiplateau area have been marked with empty squares

Przyjmując wartości *OFD* obliczone dla jednakowego przedziału całkowania za poziom odniesienia wyznaczono współzależności z *OFD* liczonymi dla pozostałych przedziałów całkowania. Wyznaczone równania regresji oraz odpowiadające im współczynniki korelacji oraz ich poziom istotności przedstawiono w tabeli 12. Analiza danych zawartych w tabeli 12 prowadzi do wniosku, że najwyższy współczynnik korelacji otrzymano pomiędzy wartościami *OFD* liczonymi dla jednakowego przedziału całkowania ($-1200 \div -1600$) i dla przedziału ($-1200 \div -1750$). Podobnie jak w przypadku pomiarów z wykorzystaniem układu trójelektrodowego zastanawiać może niska wartość współczynnika korelacji (0,582) w przypadku określania współzależności pomiędzy wartościami *OFD* przyjętymi jako poziom odniesienia a wartościami *OFD* liczonymi indywidualnie dla każdej krzywej woltamperometrycznej.

Tabela 11. Układ trójelektrodowy. Równania regresji opisujące współzależności *OFD* liczonych dla przyjętych przedziałów całkowania a *ODR* liczonym dla potencjału -650 mV

Table 11. Three-electrode system. Regression equations describing interrelations between *OFD* calculated for assumed integration ranges and *ODR* calculated for the potential of -650 mV

Zakres potencjałów przyjęty do całkowania podczas obliczeń <i>OFD</i> Range of potentials accepted for integration during <i>OFD</i> calculations (mV)	Równania regresji Regression equations	Współczynnik korelacji – r (w nawiasie poziom istotności) Correlation coefficient – r (in parentheses significance level)
$0 \div -650$	$OFD = 0,47 ODR + 10,77$	0,802 ($p < 10^{-6}$)
$0 \div -800$	$OFD = 0,67 ODR + 6,33$	0,920 ($p < 10^{-6}$)
$-500 \div -650$	$OFD = 0,75 ODR + 9,61$	0,959 ($p < 10^{-6}$)
$-650 \div -800$	$OFD = 1,51 ODR - 12,59$	0,889 ($p < 10^{-6}$)
$-250 \div -650$	$OFD = 0,59 ODR + 13,13$	0,844 ($p < 10^{-6}$)
<i>OFD</i> wyliczany dla indywidualnie wyznaczanych przedziałów całkowania <i>OFD</i> calculated for subjectively established integration range	$OFD = 0,76 ODR + 9,42$	0,875 ($p < 10^{-6}$)
<i>OFD</i> wyliczany dla jednakowego przedziału całkowania ($-460 \div -700$) <i>OFD</i> calculated for common integration range ($-460 \div -700$)	$OFD = 0,81 ODR + 7,44$	0,981 ($p < 10^{-6}$)

Analizy współczynników korelacji dla pomiarów uzyskanych przy zastosowaniu układu trój- (tab. 11) i dwuelektrodowego (tab. 12) nie powinny być traktowane jako równorzędne źródło informacji. W przypadku pomiarów wykonanych zestawem trójelektrodowym w układzie potencjostatu można mówić o jakiejś zobiektywizowanej wartości odniesienia, którą stanowi wartość potencjalnego strumienia tlenu liczona dla potencjału katody równego -650 mV. W przypadku pomiarów wykonanych przy zastosowaniu układu dwuelektrodowego brak jest takiej wartości odniesienia i trudno się dziwić dużej korelacji wyników dla zbliżonych przedziałów całkowania skoro w obydwu przypadkach całkowane były te same zależności $I(U)$. Dlatego też wydaje się, że współczynniki korelacji przedstawione w tabeli 12 mogą być potraktowane jedynie jako jedna z miar niepewności pomiaru *OFD* metodą voltamperometryczną.

Tabela 12. Układ dwuelektrodowy. Równania regresji opisujące współzależności *OFD* liczonych dla przyjętych przedziałów całkowania a *OFD* liczonym dla jednakowego przedziału całkowania (-1260 mV ÷ -1600 mV)

Table 12. Two-electrode system. Regression equations describing interrelations between *OFD* calculated for assumed integration ranges and *OFD* calculated for common integration range (-1260 mV ÷ -1600 mV)

Zakres potencjałów przyjęty do całkowania podczas obliczeń <i>OFD</i> Range of potentials accepted for integration during <i>OFD</i> calculations (mV)	Równania regresji Regression equations	Współczynnik korelacji – r (w nawiasie poziom istotności) Correlation coefficient – r (in parentheses significance level)
0 ÷ -1300	$OFD = 0,253 OFD_{com} + 3,2844$	0,537 ($p < 10^{-6}$)
0 ÷ -1700	$OFD = 0,473 OFD_{com} + 2,0593$	0,875 ($p < 10^{-6}$)
-500 ÷ -1300	$OFD = 0,410 OFD_{com} + 2,2537$	0,587 ($p < 10^{-6}$)
-800 ÷ -1400	$OFD = 0,583 OFD_{com} + 1,1261$	0,698 ($p < 10^{-6}$)
-800 ÷ -1600	$OFD = 0,720 OFD_{com} + 0,7645$	0,886 ($p < 10^{-6}$)
-1200 ÷ -1500	$OFD = 0,847 OFD_{com} + 0,4464$	0,941 ($p < 10^{-6}$)
-1200 ÷ -1750	$OFD = 1,186 OFD_{com} - 2,5858$	0,978 ($p < 10^{-6}$)
<i>OFD</i> wyliczany dla indywidualnie wyznaczanych przedziałów całkowania <i>OFD</i> calculated for subjectively established integration range	$OFD = 0,8292 OFD_{com} + 9,3714$	0,582 ($p = 0,001$)

OFD_{com} – Wartość *OFD* liczona dla jednakowego przedziału całkowania – *OFD* calculated for common integration range.

Innym sposobem oceny niepewności pomiarów realizowanych przy wykorzystaniu obydwu zestawów elektrod może być obliczenie odchyłeń standardowych dla wartości *OFD* liczonych dla wszystkich przedziałów całkowania. W obydwu przypadkach wartości odchyłeń standardowych liczono dla *OFD* wyznaczonych dla arbitralnie przyjętych przedziałów całkowania (kolumny 4 w tabelach 9 i 10), *OFD* wyznaczonych dla jednakowego przedziału całkowania (kolumna 7 w tabelach 9 i 10) oraz, jeśli miało to zastosowanie, dla *OFD* wyznaczonych dla indywidualnie wyznaczonego przedziału całkowania (kolumna 6 w tabelach 9 i 10). Podsumowanie analizy odchyłeń standardowych przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Odchylenia standardowe dla układów trój- i dwuelektrodowego dla wszystkich przedziałów całkowania**Table 13.** Standard deviations calculated for three- and two-electrode systems for all integration ranges

Parametry statystyczne – Statistical parameters	Układ trójelektrodowy Three-electrode system	Układ dwuelektrodowy Two-electrode system
Maksymalna wartość odchylenia standardowego Maximum value of standard deviation	64,92	21,08
Minimalna wartość odchylenia standardowego Minimum values of standard deviation	1,89	2,65
Średnia wartość odchylenia standardowego Mean value of standard deviation	10,56	7,00
Średnia wartość <i>OFD</i> Mean value of <i>OFD</i>	46,37	19,01

Tabela 14. Współczynniki zmienności obliczone dla układów trój- i dwuelektrodowego jako miara niepewności woltamperometrycznego wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie**Table 14.** Variation coefficients calculated for three- and two-electrode systems as a measure of uncertainty of voltammetric measurements of potential oxygen flux in soil

Parametry statystyczne – Statistical parameters	Układ trójelektrodowy Three-electrode system	Układ dwuelektrodowy Two-electrode system
Maksymalna wartość współczynnika zmienności Maximum value of variation coefficients	0,71	0,77
Minimalna wartość współczynnika zmienności Minimum values of variability coefficients	0,04	0,15
Średnia wartość współczynnika zmienności Mean value of variation coefficients	0,21	0,37

Analiza teoretyczna założeń elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnego strumienia tlenu w glebie pozwala na postawienie tezy, że pomiar ten może być obarczony dużą niepewnością wynikającą z niejednorodności: rozkładu granulometrycznego, wilgotności, warunków tlenowych, itp. Tezę tę potwierdzają wyniki przedstawione w tabelach 9, 10 i 13. Dlatego też trudno jest porównywać ze sobą wartości odchyłeń standardowych *OFD*, gdy same wartości *OFD* różnią się tak znacząco. Rozwiązaniem tego problemu może być porównanie współczynników zmienności, rozumianych jako iloraz wartości odchylenia standardowego

do wartości średniej. Wyniki analizy współczynników zmienności przedstawiono w tabeli 14, a na ich podstawie można stwierdzić, że mniejsza niepewność charakteryzuje pomiar z wykorzystaniem układu trójelektrodowego.

5.5.2. Niepewność wynikająca z wyboru przedziału całkowania

W świetle wyników przedstawionych w poprzednim rozdziale warto zastanowić się, jaka niepewność wynika z wyboru przedziału całkowania. Niepewność ta jest jednym z elementów budżetu niepewności wyników *PGST* uzyskiwanych metodą woltamperometryczną.

Już sam sposób liczenia tej składowej niepewności całkowitej może być dyskusyjny. Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto następującą procedurę wyliczania niepewności wynikającej z wyboru przedziału całkowania:

1. Zakładając, że wszystkie próbki były albo nasycone albo bardzo bliskie nasycenia (pozwoliło to uznać wszystkie wyniki przedstawione w kolumnach 4, 6 oraz 7 tabel 9 i 10 za należące do tej samej populacji) wyliczono wartość średnią *OFD*.
2. Wyliczono różnicę pomiędzy wartością średnią *OFD*, a każdym pojedynczym wynikiem *OFD*.
3. Uzyskane dane podzielono na dwa zbiory:
 - zbiór wartości dodatnich – opisuje przypadki, gdy pojedynczy wynik *OFD* był poniżej wartości średniej *OFD*,
 - zbiór wartości ujemnych – opisuje przypadki, gdy pojedynczy wynik *OFD* był powyżej wartości średniej *OFD*.
4. Ze zbioru wartości dodatnich wybrano maksimum. Wielkość ta opisuje maksymalną dolną granicę przedziału niepewności wyrażoną w jednostkach bezwzględnych. Wyznaczona wielkość podzielona przez średnie *OFD* wyraża maksymalną ujemną część niepewności w jednostkach względnych, a pomnożone dodatkowo przez 100 pozwala na wyrażenie omawianej wielkości w procentach.
5. Ze zbioru wartości ujemnych wybrano minimum. Moduł tej wielkości opisuje maksymalną górną granicę przedziału niepewności wyrażoną w jednostkach bezwzględnych. Moduł wyznaczonej wielkości podzielony przez średnie *OFD* wyraża maksymalną dodatnią część niepewności w jednostkach względnych, a pomnożone dodatkowo przez 100 pozwala na wyrażenie omawianej wielkości w procentach.
6. Dla obydwu zbiorów (wartości dodatnich i ujemnych) wyliczono iloraz dzieląc każdą pojedynczą wartości *OFD* przez *OFD* średnie. Uzyskano

niepewności pojedynczych pomiarów w jednostkach względnych. Pomnożenie uzyskanych wartości przez 100 pozwala na wyrażenie względnych niepewności w procentach.

7. Oddzielnie dla obydwu zbiorów wyliczono wartości średnie pojedynczych wartości uzyskanych w punkcie 6.

Wyniki uzyskane dzięki wykorzystaniu powyższej procedury przedstawiono w tabeli 15. Analizując je warto zauważyć, że rząd wielkości niepewności dla wyników uzyskanych przy wykorzystaniu zestawu trój- i dwuelektrodowego jest taki sam. Nie ma natomiast możliwości stwierdzenia, który zestaw pozwala na osiągnięcie wyników obarczonych mniejszą niepewnością, ponieważ próba danych, stanowiąca podstawę obliczeń przedstawionych w tabeli 15 była stosunkowo niewielka. Wydaje się, że do całkowitego budżetu niepewności liczonego dla pomiarów voltamperometrycznych należy przyjąć, że niepewności cząstkowe wynikające z wyboru przedziału całkowania to wartości średnie podane w ostatniej kolumnie tabeli 15.

Tabela 15. Niepewności wynikające z procedury wyboru przedziału całkowania
Table 15. Uncertainties resulting from the procedure of integration range choice

Zestaw elektrod Set of electrodes	Średnie <i>OFD</i> Averaged <i>OFD</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Maksymalne <i>OFD</i> Maximum <i>OFD</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Minimalne <i>OFD</i> Minimum <i>OFD</i> ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Niepewność wyrażona w % wartości średniej Uncertainty expressed in % of averaged value	
				Maksymalna Maksimum	Średnia Average
Zestaw trójelektrodowy Three-electrode set	46,37	229,26	5,47	-88	-27
		Gleba – Soil 623 Wilgotność Water content 0,484	Gleba – Soil 604 Wilgotność Water content 0,358		
Zestaw dwuelektrodowy Two-electrode set	19,04	76,46	3,83	-80	-35
		Gleba – Soil 623 Wilgotność Water content 0,458	Gleba – Soil 586 Wilgotność Water content 0,489		

5.6. Wykorzystanie krzywej woltamperometrycznej do oceny zasolenia gleb nasyconych

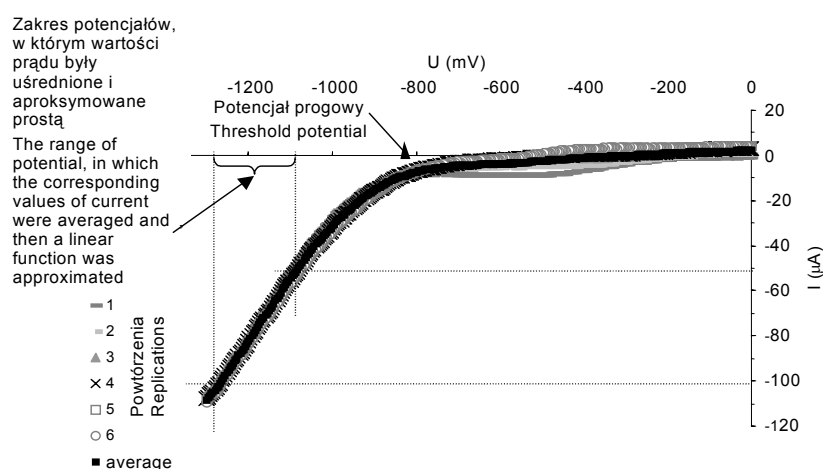
Substancje mineralne stanowią istotne źródło zaopatrzenia roślin w niezbędne składniki pokarmowe. Ocena zasobności gleb w te substancje jest stosunkowo prosta, jednakże w większości stosowanych metod opiera się ona na pobraniu próbki i przeanalizowaniu jej w laboratorium. Takie podejście wyklucza zapis automatyczny z przetwarzaniem na sygnał elektryczny oraz powoduje wzrost kosztów badań. Jest to szczególnie uciążliwe w kontekście rozwijającego się rolnictwa precyzyjnego i wynikającej stąd potrzeby rozwijania metod, które będą w stanie szybko i tanio dostarczyć niezbędnych informacji nawet kosztem mniejszej dokładności pomiaru.

Pomiar zasolenia gleby poprzez określenie jej przewodnictwa elektrycznego nie dostarcza informacji, które jony i w jakim stężeniu są obecne w danej glebie. Pozwala jednak, na określenie sumarycznego wskaźnika dostępności substancji mineralnych [93]. Jednoczesna ocena zasolenia i natlenienia (wyrażonego poprzez *PGST*) możliwa była dotychczas poprzez przeprowadzenie dwóch niezależnych od siebie pomiarów.

Celem niniejszego rozdziału jest wykazanie, że interpretacja tej samej, co w pomiarach natlenienia gleby, krzywej woltamperometrycznej w zakresie potencjałów, w których występuje redukcja jonów wodorowych (elektroliza wody glebowej) może dostarczyć dodatkowych informacji o przewodnictwie/zasoleniu ośrodka. Możliwy będzie zatem jednoczesny pomiar obu dyskutowanych para-metrów gleby.

Przykładowe krzywe woltamperometryczne uzyskane dla próbki gleby brunatnej (nr 569) przedstawiono na rysunku 15. Podobne krzywe uzyskano dla każdej próbki glebowej. Analiza krzywych prowadzi do wniosku, że w zakresie potencjałów, przy których następuje elektroliza wody (poniżej -800 mV), można zauważyć liniowy spadek natężenia prądu wraz ze spadkiem potencjału. Wniosek ten nie stanowi zaskoczenia i został opisany w literaturze poświęconej elektrochemii roztworów. Jednakże zjawisko to nie było do tej pory wykorzystane do oceny przewodnictwa/zasolenia gleby. Próba wykorzystania powyższej właściwości zjawiska do interpretacji przewodnictwa elektrolitu glebowego (zasolenia gleby) napotyka na specyficzny dla tego środowiska problem metodyczny. Wartość potencjału, przy którym reakcja redukcji jonów wodorowych podczas elektrolizy wody zaczyna dominować (na rysunku 15 oznaczona jako potencjał progowy) może się zmieniać i zależy m.in. od odczynu gleby i jej wilgotności [8,26]. Dlatego ważnym staje się wybór zakresu potencjałów, w ramach którego można przyjąć zależność $I(U)$ za liniową. Na podstawie analizy wszystkich krzywych woltamperometrycznych otrzymanych w opisywanym eksperymencie oraz w oparciu o doświadczenie uzyskane podczas rejestracji krzywych w innych glebach, przedział potencjałów, w którym w zależność $I(U)$ aproksymowano prostą,

przyjęto arbitralnie. Górną granicę tego przedziału stanowił potencjał, przy którym natężenie prądu przekraczało wartość $-50 \mu\text{A}$. Dolna granica przedziału potencjałów została uzależniona od wyznaczonej doświadczalnie dolnej granicy zakresu dynamicznego woltamperometru (zakres mierzonych natężeń prądów, w którym charakterystyka woltamperometru wykazywała liniowość) – w warunkach prowadzonego eksperymentu $-100 \mu\text{A}$. Zakres potencjałów, w którym odpowiadające im wartości natężeń prądów z 6 powtórzeń uśredniono, a następnie aproksymowano prostą, został pokazany graficznie na rysunku 15.



Rys. 15. Przykładowe krzywe woltamperometryczne uzyskane w próbce gleby brunatnej (nr 569)
Fig. 15. Exemplary current-voltage curves, obtained for a sample of the brown soil (no. 569)

Wartości współczynników kierunkowych prostych aproksymowanych zgodnie z przedstawioną powyżej procedurą oraz odpowiadające im współczynniki korelacji przedstawiono w tabeli 16.

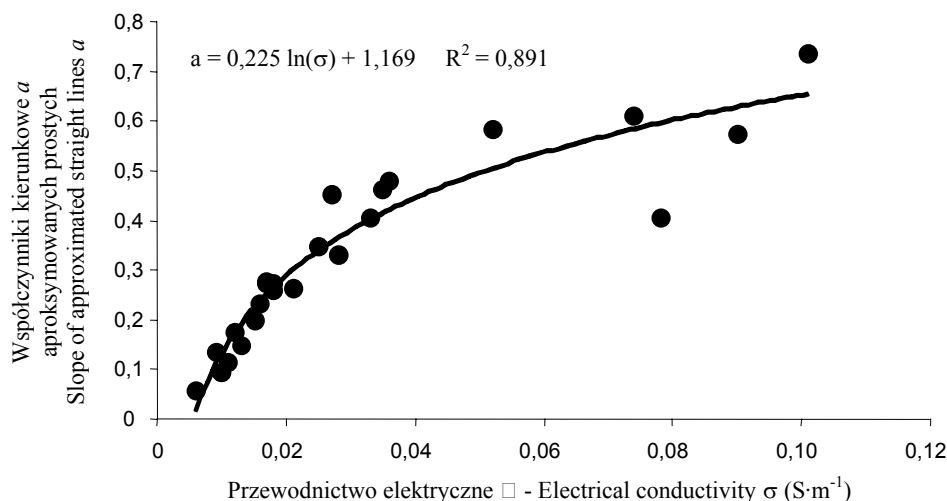
Współzależność pomiędzy współczynnikami kierunkowymi aproksymowanych prostych, a , a przewodnictwem elektrycznym próbek glebowych, σ , przedstawiono na rysunku 16. Wyznaczona na tej podstawie logarytmiczna zależność funkcyjna ($a = 0,225 \ln(\sigma) + 1,169$ przy $R^2 = 0,891$) jest bardzo zbliżona do analogicznej zależności wyznaczonej w roztworach ($a = 0,215 \ln(\sigma) + 1,061$ przy $R^2 = 0,930$) [14]. Mniejsza wartość współczynnika determinacji w glebach spowodowana jest mniejszą jednorodnością, m.in. gęstości i wilgotności próbek, a poprzez to mniejszą odtwarzalnością środowiska pomiarowego. Przewidywane są dalsze prace pozwalające określić czy i w jaki sposób wilgotność gleby modyfikuje uzyskaną zależność, a w konsekwencji czy metoda ta pozwala oceniać zasolenie gleb nienasyconych.

Tabela 16. Wilgotności, przewodnictwa badanych próbek oraz współczynniki kierunkowe i współczynniki korelacji aproksymowanych prostych

Table 16. Soil water contents, electrical conductivities of investigated soil samples, the slopes of the straight lines and correlation coefficients of the approximated straight lines

Typ gleby Type of soil	Numer w Banku Próbek Glebowych [63] Number in the Bank of Soil Samples [63]	Wilgotność wagowa Soil water content (g·g ⁻¹)	Przewodnictwo Elektryczne Electrical conductivity (S·m ⁻¹)	Współczynnik kierunkowy <i>a</i> Slope <i>a</i>	Współczynni k korelacji <i>r</i> * Correlation coefficient <i>r</i> *
Brunatne Brown soil	553	0,489	0,078	0,40	0,997
	568	0,467	0,012	0,18	0,999
	569	0,470	0,017	0,28	0,999
	570	0,494	0,033	0,40	0,999
	591	0,475	0,035	0,46	0,998
	604	0,358	0,006	0,06	0,999
	605	0,373	0,010	0,09	0,999
	607	0,389	0,011	0,11	0,998
	611	0,367	0,010	0,10	0,998
Czarnoziemny Chernozems	586	0,511	0,028	0,33	0,999
	601	0,468	0,018	0,26	0,999
	619	0,600	0,074	0,61	0,999
	621	0,479	0,027	0,45	0,998
	622	0,489	0,101	0,74	0,998
	623	0,484	0,025	0,35	0,999
Mady Alluvial soil	593	0,438	0,016	0,23	0,999
Płowe Grey-brown podzolic soil	594	0,423	0,018	0,27	0,999
	597	0,384	0,015	0,20	0,999
Rędziny Rendzinas	557	0,487	0,090	0,57	0,991
	560	0,410	0,017	0,27	0,999
	562	0,545	0,052	0,58	0,999
	565	0,579	0,036	0,48	0,998
	556	0,368	0,009	0,13	0,999
Czarne ziemie Black soil	613	0,426	0,021	0,26	0,999

* poziom istotności $p < 10^{-6}$; significance level $p < 10^{-6}$.



Rys. 16. Współzależność pomiędzy przewodnictwem elektrycznym próbek glebowych a współczynnikami aproksymowanych prostych. Poziom istotności oszacowanych parametrów, podobnie jak poziome istotności całego modelu, $p < 10^{-4}$

Fig. 16. Interdependence between the electrical conductivity of the soil samples and the slopes of the approximated straight lines. Significance level of estimated parameters, as significance level of the model, $p < 10^{-4}$

6. PODSUMOWANIE

Potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie jest jednym z parametrów opisujących dostępność tlenu do korzeni roślin. Parametr ten może być wyznaczany dwoma elektrochemicznymi metodami: amperometryczną i woltamperometryczną.

Przesłanką do podjęcia prac opisanych w niniejszej monografii był fakt rzadkiego, wręcz sporadycznego, publikowania doniesień z zakresu doskonalenia elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. Przyczyną tego są trudności metodyczne i interpretacyjne otrzymywanych wyników, wynikające ze zmienności czasowo-przestrzennej badanego obiektu – gleby. Jednocześnie wielu badaczy zainteresowanych stosowaniem metody wskazywało na wagę i potrzebę tego typu badań, których zadaniem byłoby lepsze wyjaśnienie zjawisk zachodzących podczas pomiarów. Celem niniejszej pracy było wypełnienie tej luki. Brak aktualnych eksperymentalnych danych literaturowych powodował dodatkową trudność w interpretacji uzyskiwanych przez autora wyników, ponieważ nie było możliwości porównania z rezultatami innych zespołów badawczych.

Podstawowy cel związany z doskonaleniem elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie osiągnięty został poprzez realizację kolejnych etapów:

1. Opracowano analogowy model elektryczny, którego poszczególne elementy reprezentują procesy zachodzące podczas elektrochemicznego wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. Oprócz celu poznawczego (systematyzującego wiedzę o zjawiskach zachodzących w czasie pomiaru, a poprzez to trafniejszą interpretację wyników) opracowany model znalazł zastosowanie praktyczne. Dzięki niemu możliwa jest weryfikacja poprawności działania aparatury pomiarowej.
2. Pojedyncze doniesienia literaturowe oraz brak kompleksowych badań dotyczących selektywności elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach, szczególnie organicznych (tj. w sytuacji, gdy występuje stosunkowo duże prawdopodobieństwo, że na katodzie platynowej mogą się redukować równolegle inne niż tlen cząsteczkowy substancje), spowodowało podjęcie próby odpowiedzi na pytanie na ile jest prawdziwe założenie, że tlen jest jedyną substancją redukującą się na katodzie w przyjętym zakresie potencjałów. Badania przeprowadzono w odtlenionych i natlenionych wodnych ekstraktach gleb organicznych, a uzyskane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi w odtlenionych i natlenionych roztworach chlorku potasu.

Podsumowując tę część badań należy stwierdzić, że udział prądu tła w wartości potencjalnej gęstości strumienia tlenu wyznaczonej metodą woltamperometryczną jest nieco mniejszy niż wyznaczonej metodą amperometryczną. Tym niemniej wartość natężenia prądu tła w obydwu metodach w warunkach anaerobowych może być około 2 razy większa niż w „chemicznie czystym” roztworze KCl. Jednocześnie wielkość niepewności pomiaru (rozumianej jako maksymalny błąd możliwy do popełnienia w czasie realizacji pomiaru) zmniejsza się wraz z natlenieniem i w pomiarach amperometrycznych może stanowić do około 20% wyznaczonej wartości, a w pomiarach woltamperometrycznych do około 10%.

Wartość prądu tła, szczególnie w odtlenionych ekstraktach, jakkolwiek wysoka nie dyskwalifikuje jednak elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach. Tym niemniej powinna być ona uwzględniana w budżecie niepewności metody. Niestety dotychczasowa praktyka interpretacji wyników potencjalnej gęstości strumienia tlenu wskazuje, że problem ten nie był brany pod uwagę.

Dodatkowym wnioskiem wynikającym z tej części prac jest potwierdzenie, że metoda woltamperometryczna wyznaczania potencjalnej gęstości

strumienia tlenu pozwala na uzyskanie wyników bardziej odtwarzalnych niż metoda amperometryczna.

3. Przegląd literatury pod kątem preferowanej przez różnych autorów procedury pomiarowej zapewniającej powtarzalność i/lub odtwarzalność wyników w kolejnych pomiarach prowadzi do wniosku, że nie ma do tej pory wypracowanego jednolitego standardu. Część prac zaleca, aby pomiędzy kolejnymi pomiarami czyścić chemiczne elektrody w stężonym kwasie azotowym (V), część preferuje czyszczenie mechaniczne papierem ściernym, choć są i takie, w których autorzy dowodzą, że nie ma potrzeby czyszczenia platyny i elektroda może przez dłuższy czas być zainstalowana w glebie. Dlatego też istotnym elementem niniejszej pracy było odniesienie się do powyższego problemu i zaproponowanie procedury pomiarowej, która zapewniałaby powtarzalność i/lub odtwarzalność pomiarów w danej glebie.

Analiza wyników badań realizowanych w modelowych próbkach glebowych prowadzi do wniosku, że ze względu na osadzanie się na katodzie platynowej produktów reakcji, które przy powtarzaniu pomiaru mogą blokować powierzchnię platyny istnieje konieczność zrezygnowania z procedury powtarzania pomiaru po zainstalowaniu elektrod w glebie. W to miejsce należy przeprowadzić szereg pojedynczych pomiarów w danej glebie/próbce glebowej każdorazowo reinstalując elektrody.

4. Wprowadzeniem do podsumowania wyników opisujących w niniejszej monografii propozycję zredukowania liczby elektrod i wykonywania pomiarów symetrycznym układem dwuelektrodowym może być krótkie przedstawienie historii elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. Historię tą można przedstawić następująco:
 - metoda amperometryczna Lemona i Ericksona – dwuelektrodowy zestaw pomiarowy złożony katody platynowej i nasyconej elektrody kalomelowej jako anody. Do tych elektrod przykładano z zewnątrz napięcie $-0,65V$. Przykładane z zewnątrz napięcie nie pozwalało na kontrolowanie rzeczywistego potencjału katody ze względu na spadki napięcia spowodowane, np. różnicami wilgotności gleby czy stężenia elektrolitu glebowego, a poprzez to wprowadzało istotne źródło niepewności. Niezależnie od faktu prowadzenia dalszych prac związanych z rozwojem amperometrycznej metody Lemona i Ericksona, wielu badaczy stosowało nową metodę do opisu zjawisk i procesów zachodzących w glebie.
 - metoda amperometryczna Lemona i Ericksona udoskonalona poprzez wprowadzenie układu potencjostatu Malickiego i Walczaka – trój-elektrodowy zestaw pomiarowy złożony z pomiarowego obwodu prą-

dowego (katoda Pt i metaliczna anoda) oraz obwodu bezprądowego (katoda Pt i NEK) kontrolującego rzeczywisty potencjał katody. Zaletą tego rozwiązania było umożliwienie poprawnej interpretacji uzyskiwanych wyników ze względu na znany w czasie pomiaru rzeczywisty potencjał katody platynowej, jednakże nieuważne i złe zainstalowanie elektrody referencyjnej (NEK) powodowało zagrożenie modyfikacji środowiska pomiarowego poprzez ugniecenie gleby oraz trudności techniczne z instalacją, szczególnie w glebach zwięzłych. Wprowadzenie układu potencjostatu spowodowało intensyfikację wykorzystania metody amperometrycznej do opisu natlenienia gleby i dostępności tlenu do korzeni roślin. Nie ograniczyło to jednak zapotrzebowania użytkowników na dalsze prace związane z doskonaleniem metody.

- metoda woltamperometryczna Malickiego i Bieganowskiego – wykorzystanie trójelektrodowego zestawu pomiarowego z układem potencjostatu do rejestracji charakterystyki prądowo-napięciowej, a następnie przeliczenie całki oznaczonej wyliczonej dla tej zależności na potencjalną gęstość strumienia tlenu w glebie. Zaletą metody woltamperometrycznej była większa precyzja pomiaru oraz możliwość odrzucenia tych wyników, które nie powinny być interpretowane w kategoriach potencjalnej gęstości strumienia tlenu.

Zaproponowanie metody woltamperometrycznej stworzyło teoretyczne przesłanki do wyeliminowania z układu pomiarowego elektrody porównawczej pracującej w układzie potencjostatu, ponieważ nieistotne staje się dokładne kontrolowanie aktualnego potencjału katody platynowej. Tak więc zamieniając metodę z amperometrycznej na woltamperometryczną można by powrócić do zestawu elektrod zaproponowanego przez Lemona i Ericksona: katoda – Pt i anoda – NEK. Rejestracja całej krzywej woltamperometrycznej pozwala na ocenę, w zakresie jakich potencjałów występuje quasiplateau i przyjęcie tego zakresu do dalszych obliczeń. Zmiana rzeczywistego potencjału katody może spowodować jedynie przesunięcie tego obszaru wzdłuż osi odciętych.

Już takie podejście byłoby nowatorskie w agrofizyce gleby i ułatwiło prowadzenie pomiarów. Jednak ze względu na fakt, że współczesna metrologia (w tym agrofizyczna) dąży do opracowywania zintegrowanych czujników, autor postanowił dokonać oceny możliwości wykorzystania symetrycznego dwuelektrodowego układu pomiarowego (obydwie elektrody o takich samych wymiarach, wykonane z tego samego metalu – platyny). Podjęcie takiego celu niosło pewne ryzyko, ale ewentualne pozytywne wyniki pozwoliłyby w przyszłości na

podjęcie prac nad zastąpieniem drutu platynowego odporniejszym mechanicznie rdzeniem pokrytym platyną oraz opracowaniem zintegrowanego czujnika do pomiaru napowietrzenia gleby metodą woltamperometryczną oraz wilgotności gleby techniką reflektometrii czasowej (TDR). Ponadto wyeliminowanie NEK posiadającej szklany i stosunkowo duży korpus ułatwiłoby instalację elektrod, zwłaszcza w związłych glebach.

Bezpośrednie porównywanie wartości uzyskanych przy zastosowaniu układu dwu- i trójelektrodowego jest trudne ze względu na dużą, wynikającą z obiektywnych przyczyn, niepewność pomiaru. Niepewność ta spowodowana jest zmiennością czasowo-przestrzenną właściwości gleby (wilgotność, natlenienie, stężenie elektrolitu, rozkład granulometryczny, geometryczny układ fazy stałej, itp.). Stąd też chociaż przeprowadzone badania wskazują, że niepewność wyników pomiarów realizowanych metodą woltamperometryczną przy wykorzystaniu klasycznego układu trójelektrodowego jest nieco mniejsza niż przy wykorzystaniu symetrycznego układu dwuelektrodowego, to przy ogólnej dużej niepewności różnica ta jest na tyle mała, że pozwala sformułować wniosek o możliwości wykorzystania symetrycznego, dwuelektrodowego układu pomiarowego do woltamperometrycznego wyznaczenia potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. Wniosek ten, po raz pierwszy przedstawiony w niniejszej monografii, może stanowić ważny krok naprzód w rozwoju metrologii agrofizycznej.

5. O ile w badaniach amperometrycznych istotny był wybór potencjału, przy którym odczytywano wartość natężenia prądu redukcji tlenu cząsteczkowego (natężenie prądu było przeliczane na potencjalną gęstość strumienia tlenu), o tyle w badaniach woltamperometrycznych istotny staje się wybór przedziału całkowania. W trakcie prowadzonych badań analizowano wyniki uzyskane dla arbitralnie przyjętych, subiektywnie wyznaczonych oraz zobiektywizowanych (poprzez uśrednienie dolnych i górnych granic) przedziałów całkowania. Najmniejsza niepewność wyników uzyskana została dla jednakowych, zobiektywizowanych przedziałów całkowania, których dolne i górne granice wyznaczono:

- dla układu trójelektrodowego $-460 \div -700$ mV,
- dla układu dwuelektrodowego $-1260 \div -1600$ mV.

Wyznaczenie powyższych granic nie zwalnia użytkownika metody od analizy kształtu krzywej woltamperometrycznej i oceny czy w konkretnym przypadku krzywa może być interpretowana w kategoriach potencjalnej gęstości strumienia tlenu oraz czy zakres quasiplateau pokrywa się z zaproponowanym w niniejszej pracy.

Ponieważ woltamperometryczna metoda wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie opiera się na badaniu i interpretacji charakterystyk prądowo-napięciowych założono, że charakterystyki te mogą być również wykorzystywane do oceny zasolenia roztworu glebowego (zasolenia wyrażonego poprzez przewodnictwo elektryczne elektrolitu). Podstawą do przyjęcia takiego założenia jest analiza teoretyczna istoty zjawisk odzwierciedlonych na krzywej woltamperometrycznej. W przypadku rejestracji krzywych woltamperometrycznych w glebach nasyconych, w zakresie potencjałów odpowiadających redukcji jonów wodorowych, można oczekiwać informacji interpretowalnej w kategoriach zasolenia gleby.

Analiza charakterystyk prądowo-napięciowych wyznaczonych dla nasyconych gleb mineralnych w pełni potwierdziła prawdziwość powyższej tezy. Zaproponowane przez autora równanie ($a = 0,225 \ln(\sigma) + 1,169$) przedstawia zależność funkcyjną pomiędzy zasoleniem wyrażonym przez przewodnictwo elektryczne roztworu a współczynnikami prostych aproksymowanych w zakresie potencjałów odpowiadających redukcji jonów wodorowych. Umożliwia to równoczesne wyznaczanie dostępności soli mineralnych i tlenu do korzeni roślin.

Reasumując wyniki przedstawione w niniejszej pracy należy stwierdzić, że wartości potencjalnej gęstości strumienia tlenu uzyskane w oparciu o metody elektrochemiczne (zarówno amperometryczną jak i woltamperometryczną) powinny być traktowane bardziej jako wskaźnik niż miara natlenienia gleby. Podstawowym powodem tego jest fakt, że duża niepewność pomiarów wynikająca, m.in. z niejednorodności gleby, rozkładu granulometrycznego, geometrii fazy stałej oraz rozkładu wilgotności, jest immanentną cechą tej metody pomiarowej. Na wymienione powyżej obiektywne źródła niepewności nakładają się niepewności zależne od przyjętej procedury pomiarowej.

Elektrochemiczne pomiary natlenienia gleb, pomimo względnie dużej niepewności wyników, znajdują szerokie zastosowanie w pomiarach warunków panujących w glebie ponieważ:

- zaproponowane elektrochemiczne metody stanowią istotne uzupełnienie informacji o stanie gleby, ze względu na brak innych możliwości pomiarowych potencjalnej gęstości strumienia tlenu w mikroskali. Wielkość ta informuje o dostępności tlenu do korzeni roślin w szerszym zakresie niż inne obecnie stosowane metody,
- istotną zaletą metody jest transformacja mierzonej wielkości fizycznej na wielkość elektryczną, co umożliwia dygitalizację i możliwość przesyłania oraz przetwarzania w systemach komputerowych,

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych prac związanych z doskonaleniem i walidacją elektrochemicznych metod wyznaczania potencjalnego strumienia tlenu w glebie. O wadze problemu mogą świadczyć głosy zachęty do wzmożenia wysiłków na tym polu płynące ze środowiska osób zajmujących się problematyką aeracji gleb.

7. WNIOSKI

1. Zaproponowane w pracy metody prowadzenia pomiarów oraz sposoby interpretacji wyników udoskonaliły woltamperometryczną metodę wyznaczania potencjalnego strumienia tlenu w glebie co z jednej strony pozwala na zmniejszenie, a z drugiej na pełniejsze niż dotychczas oszacowanie niepewności pomiaru oraz czynników na tę niepewność wpływających. Wiele uzyskanych rezultatów pozwala również na udoskonalenie metody amperometrycznej.
2. Woltamperometryczne pomiary potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie mogą być prowadzone przy wykorzystaniu symetrycznego dwuelektrodowego układu pomiarowego (obydwie elektrody wykonane z platyny). Dzięki temu można:
 - wyeliminować zagrożenie zaburzenia środowiska pomiarowego poprzez ugniecenie gleby stosunkowo dużą nasyconą elektrodą kalomelową,
 - uniknąć technicznych trudności w instalowaniu elektrody o szklanym korpusie, szczególnie w glebach zwięzłych,
 - podjąć dalsze prace nad opracowaniem zintegrowanego czujnika do pomiaru wilgotności techniką reflektometryczną, TDR, i natlenienia metodą woltamperometryczną.
3. Wartość prądu tła, który jest wynikiem redukcji w czasie pomiaru innych niż tlen substancji, w obydwu metodach w warunkach anaerobowych może być około 2 razy większy niż w „chemicznie czystym” roztworze chlorku potasu. Jednocześnie wielkość błędu maleje wraz z natlenieniem i w pomiarach amperometrycznych może stanowić do około 20% wyznaczonej wartości, a w pomiarach woltamperometrycznych do około 10%. Wartości te powinny być uwzględniane w budżecie niepewności metody.
4. Niepewność wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie metodą woltamperometryczną można zminimalizować poprzez przyjęcie do całkowania zależności prądowo-napięciowej zobiektywizowanego przedziału całkowania. Jednym ze sposobów wyznaczania granic tego przedziału może być uśrednienie dolnej i górnej granicy obszaru quasiplateau wyznaczanych indywidualnie dla każdego pomiaru.

5. Katoda platynowa stanowiąca elektrodę pomiarową powinna być reinstalowana przed każdym kolejnym pomiarem. Taka procedura umożliwi oczyszczenie powierzchni platyny z pozostałości, które mogą ją blokować po poprzednim pomiarze.
6. Rejestrowana w czasie woltamperometrycznych pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach nasyconych charakterystyka prądowo-napięciowa może być interpretowana w kategoriach zasolenia gleby (zasolenia wyrażonego poprzez przewodnictwo elektryczne).
7. Opracowany analogowy model elektryczny zjawisk zachodzących podczas elektrochemicznego wyznaczenia potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie może być wykorzystywany do weryfikacji poprawności działania aparatury pomiarowej.

8. PIŚMIENNICTWO

1. **Armstrong W.:** The relationship between oxidation-reduction potentials and oxygen-diffusion levels in some waterlogged organic soils. *Journal of Soil Science*, 18, 27-34, 1967.
2. **Armstrong W., Cousins D., Armstrong J., Turner D. W., Beckett P. M.:** Oxygen distribution in wetland plant roots and permeability barriers to gas-exchange with the rhizosphere: a micro-electrode and modelling study with *Phragmites australis*. *Annals of Botany*, 86, 687-703, 2000.
3. **Armstrong W., Wright E.J.:** A polarographic assembly for multiple sampling of soil oxygen flux in the field. *Journal of Applied Ecology*, 13, 849-856, 1976.
4. **Aubertin G.M., Rickman R.W., Letey J.:** Plant ethanol content as an index of soil-oxygen status. *Agron. J.*, 58, 305, 1966.
5. **Barlett R.J.:** A biological method for studying aeration status of soil in situ. *Soil Sci.*, 100, 403, 1964.
6. **Bennicelli R.P., Zakrzewski D.A., Stepniewski W., Balachnina T.I., Stepniewska Z., Lipiec J.:** The effect of differentiated soil aeration conditions on superoxide dismutase activity, malondialdehyde level, pigment content and stomatal diffusive resistance in maize seedlings. *Environmental and Experimental Botany*, 39, 203-211, 1998.
7. **Bieganowski A.:** Ocena mikrodyfuzji tlenu w glebie na podstawie krzywej woltamperometrycznej redukcji tlenu. Praca doktorska, Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1997.
8. **Bieganowski A.:** Wpływ odczynu gleby na potencjał redukcji jonów wodorowych. Modelowanie i monitorowanie procesów agrofizycznych w środowisku glebowym. Polskie Towarzystwo Agrofizyczne. Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Lublin 6.09., 16-18, 1999.
9. **Bieganowski A.:** Porównanie krzywych woltamperometrycznych dla gleby o różnej wilgotności. Modelowanie i monitorowanie procesów agrofizycznych w środowisku glebowym. Polskie Towarzystwo Agrofizyczne. Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Lublin, 6.09., 19-21, 1999.
10. **Bieganowski A.:** Porównanie podatności *ODR* na potencjał katody z podatnością *OFD* na przyjęty przedział całkowania przy pomiarach gęstości strumienia tlenu. *Acta Agrophysica*, 22, 17-23, 1999.
11. **Bieganowski A.:** Repeatability of measurement of the potential oxygen flux density in the soil by the voltammetric method. *Acta Agrophysica*, 35, 5-14, 2000.

12. **Bieganowski A.:** Comparison of amperometric and voltammetric method for oxygen flux density measurement in peat-muck soil. (Porównanie metody amperometrycznej i woltamperometrycznej pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie torfowo-murszowej). 14th Slovak-Czech-Polish Scientific Seminar „Physics of soil water”, Michalovce, Zemlinska Sirava, Slovakia, 113-116, maj, 2001.
13. **Bieganowski A.:** Determination of the background current in electrochemical measurements of oxygen flux density in organic soils. *Int. Agrophysics*, 16, 253-259, 2002.
14. **Bieganowski A.:** Precyzja pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie mineralnej *OFD* z wykorzystaniem trójelektrodowego układu pomiarowego. *Acta Agrophysica*, 2(3), 475-487, 2003.
15. **Bieganowski A.:** Problem stabilizowania się wyników przy określaniu powtarzalności pomiaru strumienia tlenu w glebach. *Acta Agrophysica*, 2 (4), 691-706, 2003.
16. **Bieganowski A.:** Simultaneous measurement of oxygen flux and salinity of the water saturated mineral soils. *Int. Agrophysics*, 17, 93-97, 2003.
17. **Bieganowski A.:** Comparison of two- and three-electrode systems in measurements of potential flux density of oxygen in soil. *Int. Agrophysics*, 18, 111-120, 2004.
18. **Bieganowski A.:** Determination of the integration range in voltammetric measurements of the oxygen flux in the soil with the use of two- and three-electrode systems. *Int. Agrophysics*, 18, 305-310, 2004.
19. **Bieganowski A., Malicki M.A.:** Occurrence of quasiplateau of current – voltage oxygen reduction relationship as a function of soil moisture content. International Conference and Congress of the Polish Society of Soil Science. Lublin, September 7-10, 1999.
20. **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. Lublin, September 7-10, 1999.
21. **Bieganowski A., Malicki M.A.:** Próba eliminacji elektrody porównawczej w woltamperometrycznej metodzie pomiaru gęstości strumienia tlenu (*OFD*). *Acta Agrophysica*, 22, 25-30, 1999.
22. **Bieganowski A., Malicki M.A.:** Elektrochemiczny pomiar potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. *Acta Agrophysica*, 72, 25-37, 2002.
23. **Bieganowski A., Malicki M. A.:** Elektryczny analog pomiaru dyfuzji tlenu w glebie. *Acta Agrophysica*, 78, 7-11, 2002.
24. **Bieganowski A., Persona A.:** Walidacja w metrologii agrofizycznej. *Acta Agrophysica*, 38, 15-27, 2000.
25. **Bieganowski A., Skierucha W., Walczak R.T.:** Research specificity and standardization of agrophysical methods on the example of investigations in soil physics. *Research in Agricultural Engineering*, 50 (3), 103-106, 2004.
26. **Bieganowski A., Wolińska A.:** Zagadnienie wilgotności krytycznej w pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. *Acta Agrophysica*, 53, 37-45, 2001.
27. **Bieganowski A., Wyczółkowski A., Gawlik J.:** *ODR* modifications by the storing conditions of soil samples. *Acta Agrophysica*, 35, 15-22, 2000.
28. **Birkle D.E., Letey J., Stolzy L.H., Szuskiewicz T.E.:** Measurements of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode. II. Factors influencing the measurement. *Hilgardia*, 35, 555-566, 1964.
29. **Black J.D.F., Buchanan A.S.:** Polarographic reduction of oxygen at platinum surface in relation to the measurement of oxygen flux in soils. *Australian Journal of Chemistry*, 19, 2169-2174, 1966.

30. **Blackwell P.S.:** Measurements of aeration in waterlogged soil: some improvements of techniques and their application to experiments using lysimeters. *Journal of Soil Science*, 34, 271-285, 1983.
31. **Bornstein J., Hedstrom W.E., Scott F.R.:** Oxygen diffusion rate relationships under three soil conditions. *Technical Bulletin*, 98, 1-12, 1980.
32. **Brzezińska M., Stępniewska Z., Stępniewski W.:** Soil oxygen status and dehydrogenase activity. *Soil Biology & Biochemistry*, 30, 1783-1790, 1998.
33. **Bornstein J., McGuirk M.:** Modifications to a soil oxygen diffusion ratemeter. *Soil Science*, 126, 280-284, 1978.
34. **Busscher W., Lipiec J.:** Early growth of maize in compacted soil with fine and coarse structure. *Int. Agrophysics*, 7, 77-83, 1993.
35. **Callebaut F., Balcaen M., Gabriels D., DeBoodt M.:** Data acquisition system for field determination of redox potential, oxygen diffusion rate and soil electrical resistance. *Med. Fac. Landbouw, Rijksuniv., Gent*, 45(1), 15-29, 1980.
36. **Carnell R., Anderson M.A.:** A technique for extensive field measurement of soil anaerobism by rusting of steel rods. *Forestry*, 59, 129-140, 1986.
37. **Carnell R., Hinson W.H.:** Oxygen flux: field measurement using a polarographic recorder. *Journal of Applied Ecology*, 18, 537-545, 1981.
38. **Carter M.R., Sanderson J.B., Ivany J.A., White R.P.:** Influence of rotation and tillage on forage maize productivity, weed species, and soil quality of a fine sandy loam in the cool-humid climate of Atlantic Canada. *Soil and Tillage*, 67, 85-98, 2002.
39. **Carter M.R., Sanderson J.B., MacLeod J.A.:** Influence of time of tillage on soil physical attributes in potato rotations in Prince Edward Island. *Soil and Tillage Research*, 49, 127-137, 1998.
40. **Chmielewski J.M., Czyż E.:** Przydatność oznaczeń wydatku dyfuzji tlenu (ODR) i potencjału oksydoredukcyjnego (Eh) jako wskaźnik stosunków powietrznych w glebie w doświadczeniu lizymetrycznym. *Pam. Puł.*, 83, 29-40, 1984.
41. **Czyż E.:** Wpływ zagęszczenia wybranych gleb mineralnych w zróżnicowanych warunkach uwilgotnienia na ich aerację, potencjał oksydoredukcyjny i formy azotu. Raport z realizacji badań na temat w latach 1986-1990. *Materiały IUNG Puławy*, 1-10, 1990.
42. **Czyż E.:** Wpływ zagęszczenia gleb mineralnych w różnych warunkach uwilgotnienia na ich aerację, potencjał oksydoredukcyjny i zawartość azotu azotanowego i amonowego. *Wydawnictwa IUNG Puławy*, R (300), 27-52, 1992.
43. **Czyż E.:** Ugniatanie gleby kołami ciągnika a warunki aeracyjne i plonowanie jęczmienia. I Międzynarodowe Sympozjum "Ekologiczne aspekty mechanizacji nawożenia, ochrony roślin i uprawy gleby". *Wydawnictwa IBMER, Warszawa*, 17.06., 68-73, 1994.
44. **Czyż E.:** Badanie zmian gęstości, warunków aeracyjnych i potencjału oksydoredukcyjnego w glebie gliniastej pod wpływem przejazdów ciągnika. VII Międzynarodowa Sesja Naukowa "Technika rolnicza i jej rola w kształtowaniu środowiska rolniczego". *Szczecin*, 16-17.03, 111-112, 1995.
45. **Czyż E.:** Wlianie obrabotki poczwy na wielozinowy raschoda dyfuzji kisloroda. *Sielskochoziajstwiennaja Nauka Siewiero-Wostoka Jewropejskoj Czasti Rosji. Tom II. Ziemliedielie i rastieniewodstwo. Praca pod redakcją W.A. Sysujew i W.A. Figurin. Kirow, Rosja*, 114-116, 1995.
46. **Czyż E.:** Analiza zmian wartości potencjału oksydoredukcyjnego gleb (Eh) w doświadczeniu lizymetrycznym a plonowanie roślin uprawnych. III Międzynarodowe Sympozjum "Ekologiczne aspekty mechanizacji nawożenia, ochrony roślin i uprawy gleby". *Wydawnictwa IBMER, Warszawa*, 25.09., 195-201, 1996.

47. **Czyż E.:** Effects of traffic on soil aeration, bulk density and growth of spring barley. *Soil and Tillage Research*, 79 (2), 153-166, 2004.
48. **Czyż E., Kukier U.:** The effect of soil bulk density and water content on soil aeration, nitrogen forms and barley yield. 14th ISTRO Conference "Agroecological and economical aspects of soil tillage". Puławy, Poland, July 27-31, *Fragmenta Agronomica*, tom 2A/97, 163-166, 1997.
49. **Czyż E., Tomaszewska J.:** Changes of aeration conditions and the yield of sugar beet on sandy soil of different density. *Polish Journal Soil Science*, XXVI, 1-9, 1993.
50. **Czyż E., Tomaszewska J.:** The effect of different compaction of sandy and loamy soils on their physical properties and the spring barley yield. *Polish Journal Soil Science*, XXVI, 11-17, 1993.
51. **Czyż E., Tomaszewska J.:** Effect of compacting a loess soil on its physical properties and plant emergence. 13th ISTRO Conference - Soil Tillage for Crop Production and Protection of Environment. Aalborg, Denmark, July 24-29, 883-885, 1994.
52. **Czyż E., Tomaszewska J.:** Wyznaczanie aeracji i potencjału oksydoredukcyjnego w różnych stanach zagęszczenia gleb. Raport z realizacji tematu 2.6.1. I Etap badań za lata 1991-1994. Materiały IUNG Puławy, 1-24, 1994.
53. **Czyż E., Tomaszewska J.:** Wpływ zastosowania spulchniaczy śladów kół ciągnika podczas wiosennej uprawy przedsejnej na poprawę warunków aeracji gleb i plonowanie jęczmienia jarego. *Mat. Konf. Naukowej nt. "Dobre praktyki w produkcji rolniczej"*, 3-4.06.1998, Wydawnictwa IUNG Puławy, K(15/I), Tom I, 37-43, 1998.
54. **Czyż E.A., Tomaszewska J., Dexter A.R.:** Response of spring barley to changes of compaction and aeration of sandy soil under model conditions. *Int. Agrophysics*, 15(1), 9-12, 2001.
55. **Dexter A.R.:** Physical properties of tilled soils. *Soil and Tillage Research*, 43, 41-63, 1997.
56. **Dexter A.R., Czyż E.A.:** Soil Quality, Sustainable Agriculture and Environmental Security in Central and Eastern Europe. Praca zbiorowa pod redakcją M.J. Wilson i B. Maliszewska-Kordybach. Rozdział w książce: *Soil physical quality and the effects of management*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht /Boston/ London 2000 Published in the Netherlands cooperation with NATO Science Affairs Division. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 153-167, 2000.
57. Easy Test: www.easytest.lublin.pl
58. **Fiedler H.J., Heinze M., Spiegel K.:** Zur Messung der Sauerstoffdiffusionsrate in Waldboden. *Arch. Acker u. Pflanzenbau u. Bodenkd.*, 20 7/8, 467-475, 1976.
59. **Flowers M.D., Lal R.:** Axle load and tillage effects on soil physical properties and soybean grain yield on a mollic ochraqualf in northwest Ohio. *Soil and Tillage Research*, 48, 21-35, 1998.
60. **Gawlik J., Gliński J., Stępniewski W.:** Wydatek dyfuzji tlenu, potencjał oksydoredukcyjny i skład powietrza w glebach łąkowych zalewanych ściekami z cukrowni. *Roczniki Gleboznawcze* 27, 27-40, 1976.
61. **Gawlik J., Malicki M., Stępniewski W.:** The problem of effective voltage control in measurement of *ODR* in soil. *Polish Journal of Soil Science*, 10, 9-14, 1977.
62. **Gliński J., Labuda S., Stępniewski W.:** Oxygen content, redox potential, and *ODR* as indices characterizing soil oxygen conditions for winter wheat emergence. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 220, 125-134, 1979.
63. **Gliński J., Ostrowski J., Stępniewska Z., Stępniewski W.:** Bank Próbek Glebowych Reprezentujących Gleby Mineralne Polski. *Problemy Agrofizyki*, 66, 1991
64. **Gliński J., Przywara G., Stępniewski W.:** Wpływ natlenienia gleby na wschody buraków cukrowych. *Roczniki Gleboznawcze*, 32, 61-72, 1981.

65. **Gliński J., Stępniewska Z.:** An evaluation of soil resistance to reduction processes. Polish Journal of Soil Science, XIX/1-2, 15-19, 1986.
66. **Gliński J., Stępniewska Z., Stępniewski W.:** The importance of soil aeration for land reclamation. Advances in water sciences. Proc. International Symp. Inst. of Hydrology, Slovak Academy of Sciences, 1, 119-124, 1993.
67. **Gliński J., Stępniewska Z., Stępniewski W., Ostrowski J.:** Znaczenie warunków tlenowych gleb w programach melioracyjnych. Problemy Agrofizyki, 67, 65-88, 1992.
68. **Gliński J., Stępniewski W.** Modelowe badania wpływu natlenienia gleby na wschody roślin zbożowych. Folia Societatis Scientiarum Lublinensis, Vol. 23, Biol. 1, 45-51, 1981.
69. **Gliński J., Stępniewski W.:** Soil aeration and its role for plants. CRC Press Inc., Florida, USA, 1985.
70. **Gliński J., Stępniewski W., Stępniewska Z., Ostrowski J., Włodarczyk T., Brzezińska M.:** Agroekologiczne aspekty warunków tlenowych gleb ornych. Acta Agrophysica, 32 (monografia), 2000.
71. **Gill C.J., Thorne S.N.:** Multi-channel, continuous recording meter of oxygen diffusion measurement in soil. Laboratory Practice, 22, 489-490, 1974.
72. ISO 15709:2002. Soil quality – Soil water and the unsaturated zone – Definitions, symbols and theory.
73. **Jain M.C.:** A simple *ODR* apparatus for measuring soil aeration status. J. Indian Soc. Soil Sci., 22, 109-112, 1974.
74. **Jensen L.S., McQueen D.J., Shepherd T.G.:** Effects of soil compaction on N-mineralization and microbial-C and -N. I. Field measurement. Soil and Tillage Research, 38, 175-188, 1996.
75. **Karsten K.S.:** Root activity and the oxygen requirements in relation to soil fertility. Am. J. Botany, 26, 855-860, 1939.
76. **Klimowicz Z., Uziak S.:** Arctic soil properties associated with micro-relief forms in the Bellsund region (Spitsbergen). Catena Volume, 28, 135-149, 1996.
77. **Kolthoff I.M., Lingane J.J.:** Polarography, Tom. I (wyd. II), Inter Science Pub. New York, 1952.
78. **Kowalczyk Z.:** Niektóre elementy oddychania i obecność form żelaza utlenionego i zredukowanego w glebach torfowo-murszowych. Wiadomości Instytutu Melioracji i Użytków zielonych, 16, 2, 147-168, 1989.
79. **Kristensen K.J.:** Factors affecting measurement of oxygen diffusion rate (*ODR*) with bare platinum electrodes. Agron. J., 58, 351-354, 1966.
80. **Laitinen H.A., Kolthoff I.M.:** Voltammetry with stationary microelectrodes of platinum wire. J. Am. Chem. Soc., 62, 1061-1079, 1940.
81. **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.
82. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** Principle of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration. Soil Science, 79, 383-392, 1955.
83. **Letey J., Stolzy L.H.:** Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode. I. Theory and Equipment, Hilgardia, 35, 545-554, 1964.
84. **Liesack W., Schnell S., Revsbech N.P.:** Microbiology of flooded rice paddies. FEMS Microbiology Reviews, 24, 625-645, 2000.
85. **Lipiec J.:** Wpływ stanu zagęszczenia gleby na wzrost i funkcjonowanie roślin. Effect of soil compactness on plant growth and function. Acta Agrophysica, 63, 49-62, 2002.
86. **Lipiec J., Håkansson I.:** Influences of degree of compactness and matric water tension on some important plant growth factors. Soil and Tillage Research, 53, 87-94, 2000.

87. **Lipiec J., Hatano R.:** Quantification of compaction effects on soil physical properties and crop growth. *Geoderma*, 116, 107-136, 2003.
88. **Lipiec J., Ishioka T., Szustak A., Pietrusiewicz J., Stępniewski, W.:** Effects of soil compaction and transient oxygen deficiency on growth, water use and stomatal resistance of maize. *Acta Agriculturae Scandinavica, Soil and Plant Science*, 45, 186-191, 1996.
89. **Malicki M.:** Measurements of redox potential and oxygen diffusion rate (*ODR*) in the soils. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 338, 115-127, 1990.
90. **Malicki M.:** Wpływ fizycznych właściwości gleby na elektryczne parametry układu elektrody /gleba w aspekcie pomiaru jej wilgotności i zasolenia. *Acta Agrophysica. Rozprawa habilitacyjna*. Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1993.
91. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronopotammetric determination of oxygen flux density in the soil. *Int. Agrophysics*, 13, 273-281, 1999.
92. **Malicki M.A., Bieganowski A., Kotliński J.:** 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. March 19-25, Najjing, China, 1997.
93. **Malicki M., Kokot J., Skierucha W.:** Determining bulk electrical conductivity of soil from attenuation of electromagnetic pulse. *Int. Agrophysics*, 12(3), 181-183, 1998.
94. **Malicki M.A., Skierucha W.:** Elektryczny pomiar wilgotności gleby metodą TDR. *Acta Agrophysica*, 72, 89-98, 2002.
95. **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 Roln.*, 220, 447-451, 1983.
96. **Mann L.D., Stolzy L.H.:** An improved construction method for platinum microelectrodes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 853-854, 1972.
97. **Meijer L.E., Avnimelech Y.:** On the use of micro-electrodes in fish pond sediments. *Aquacultural Engineering*, 21, 71-83, 1999.
98. **Mc Intyre D.S.:** Characterizing soil aeration with a platinum microelectrode. I. Response in relation to field moisture conditions and electrode diameter. *Aust. J. Soil Res.*, 4, 95-102, 1966.
99. **Mc Intyre D.S.:** Characterizing soil aeration with a platinum microelectrode. II. Response under controlled soil physical conditions. *Aust. J. Soil Res.*, 4, 103-113, 1966.
100. **Mc Intyre D.S.:** Physical factors affecting operation of the oxygen cathode in unsaturated porous media. *Soil Sci.*, 103, 118-125, 1967.
101. **Mc Intyre D.S.:** The platinum microelectrode method for soil aeration measurement. *Advances in Agronomy*, 22, 235-283, 1970.
102. **Międzynarodowy Słownik Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii.** Główny Urząd Miar, 1996.
103. **Mueller S.C., Stolzy L.H., Fich G.W.:** Constructing and screening platinum microelectrodes for measuring soil redox potential. *Soil Sci.*, 139, 558-560, 1985.
104. **Nasalewicz A., Lipiec J.:** Wpływ miejscowego zagęszczenia i uwilgotnienia gleby na wzrost i funkcjonowanie korzeni pszenicy. *Acta Agrophysica*, 78, 199-208, 2002.
105. **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.
106. **Okruszko H.:** Principles of recognition and hydrogenic soil taxonomy for land reclamation purposes. *Biblioteczka Wiadomości IMUZ*, 52, 5-54, 1976.

107. **Ostrowski. J., Sławiński C., Walczak R.T.:** Ocena i kartograficzne prezentacja wrażliwości gleb ornyc na hydroksoygeniczną degradację. Woda, Środowisko, Obszary Wiejskie, Tom 4, zeszyt 2a (11), 185-200, 2004.
108. **Poel L.W.:** The estimation of oxygen diffusion rates in soils. *Journal of Ecology*, 48, 165-173, 1960.
109. PN-EN ISO/IEC 178025:2001. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
110. **Rankin J.M., Sumner M.E.:** Oxygen flux measurement in unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 42, 869-873, 1978.
111. **Rappold C.:** Measuring the millimetre-scale oxygen diffusivity in soil using micro-electrodes. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 169-177, 1995.
112. **Rasmussen K., Lewandowski Z.:** The accuracy of oxygen flux measurements using micro-electrodes. *Water Research*, 32, 3747-3755, 1998.
113. **Rickman R.W., Letey J., Aubertin G.M., Stolzy L.H.:** Platinum microelectrode poisoning factors. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 32, 204-208, 1968.
114. **Sawyer D.T., Interrante L.V.:** Electrochemistry of dissolved gases. II. Reduction of oxygen at platinum, palladium, nickel and other metal electrodes. *J. Electroanalytical Chem.*, 2, 310-327, 1961.
115. **Schlichting E., Schweikle V., Pfaff B.:** The evaluation of long lasting O₂-deficiency in soil from nutrient analyses. *Z. Pfl. Bodenkd.*, 142, 537, 1979.
116. **Shaikh A.U., Hawk R.M., Sims R.A., Scott H.D.:** Graphite electrode for the measurement of redox potential and oxygen diffusion rate in soil. *Nuclear and chemical waste management*, 5, 237-243, 1985.
117. **Skierucha W., Sobczuk H., Malicki M.A.:** Zastosowanie psychrometru Peltiera do pomiaru potencjału wody: prototyp przyrządu pomiarowego. *Acta Agrophysica*, 53, 125-134, 2001.
118. **Sojka R.E., Horne D.J., Ross C.W., Baker C.J.:** Subsoiling and surface tillage effects on soil physical properties and forage oat stand and yield. *Soil and Tillage Research*, 40, 125-144, 1977.
119. **Stępniewska Z., Gliński J., Schlichting E.:** Influence of management on soil aeration index based on plant analysis. *Polish Journal of Soil Science*, XVIII/1-2, 35-41, 1985 (1986).
120. **Stępniewska Z., Ostrowska A.:** Rozpoznanie emisji metanu z naturalnych siedlisk pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego. *Acta Agrophysica*, 38, 201-208, 2000.
121. **Stępniewska Z., Wolińska A., Bennicelli R.P.:** Wpływ potencjału wody glebowej na mikrodyfuzję tlenu w glebie bielcowej (Eutric Cambisol). *Acta Agrophysica*, 84, 145-151, 2003.
122. **Stępniewski W.S.:** The usefulness of the tip-point micro electrode in the measurement of *ODR* in soil. *Roczniki Gleboznawcze*, 30, 15-23, 1979.
123. **Stępniewski W.:** Oxygen diffusion and strength as related to soil compaction. I. *ODR*. *Polish Journal of Soil Science*, 13, 3-13, 1980.
124. **Stępniewski W., Labuda S.:** The influence of 10 days' flooding in seven development stages of spring barley on its growth, yield, and N, P, K content and uptake. Part II. Content and uptake of N, P and K. *Polish Journal of Soil Science*, 22, 101-109, 1989.
125. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on soybean yield and nutrient uptake. Part I. Yield. *Polish Journal of Soil Science*, 23, 3-9, 1990.
126. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on soybean yield and nutrient uptake. Part I. The content and uptake of N, P, K, Ca, Mg, and Na. *Polish Journal of Soil Science*, 23, 13-16, 1990.
127. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on dry matter and mineral composition of soybean and winter rye roots. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 385, 117-126, 1990.

128. **Stępniewski W., Przywara G.:** The influence of soil oxygen availability on yield and nutrient uptake (N, P, K, Ca, Mg, Na) by winter rye (*Secale cereale*). *Plant and Soil*, 143, 267-274, 1992.
129. **Stępniewski W., Stępniewska Z.:** Oxygenology as a new discipline in the environmental sciences (a proposal for discussion) *Int. Agrophysics*, 12, 1, 53-55, 1998.
130. **Stolzy L.H., Letey J.:** Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode. III. Correlation of plant response to soil oxygen diffusion rates. *Hilgardia*, 35, 567-575, 1964.
131. Taxonomy of soils in Poland. *Soil Science Annual*, 40, 3/4, 1989.
132. **Turski R., Słowińska-Jurkiewicz A., Hetman J.:** *Zarys Glebozawstwa*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Lublinie, Wyd. IV, Lublin, 1999.
133. **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.
134. **Walczak R.T.:** Modelling of processes in soil-plant-atmosphere-machine system. *Roczniki Gleboznawcze (Soil Science Annual)*, Tom L, Nr 3, Warszawa, 51-66, 1999.
135. **Walczak R.T., Ostrowski J.:** Parametryzacja i przestrzenna charakterystyka hydrofizycznych właściwości gleb mineralnych Polski. *Woda, Środowisko, Obszary Wiejskie*, Tom 4, zeszyt 2a (11), 175-184, 2004.
136. **Walczak R.T., Ostrowski J., Witkowska-Walczak B., Sławiński C.:** Hydrofizyczne charakterystyki mineralnych gleb ornich Polski. *Acta Agrophysica*, 79, 5-98, 2002.
137. **Walczak R.T., Sławiński C.:** Fizyczne czynniki decydujące o wzroście i plonowaniu roślin warzywnych. *Anales UMCS, Sectio EEE, Vol. VIII, Supplementum*, 1-12, 2000.
138. **Walczak R.T., Witkowska-Walczak B., Ostrowski J.:** Differential porosity and water useful for plants in Polish arable soils. *Int. Agrophysics*, 17, 4, 2003.
139. **Walczak R.T., Zawadzki S.:** Soil water as a basic factor of growth and crop yield of plants. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 220, 53-59, 1979.
140. **Wengel R.W.:** A carbon anode for platinum microelectrode method in soil oxygen diffusion measurements. *Research Report*, 35, 1-8, 1971.
141. **Whalley W.R., Lipiec J., Stępniewski W., Tardieu F.:** Control and measurement of the physical environment in root growth experiments. In: Smit A.L. et al. (Eds), *Root Methods*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 76-112, 2000.
142. **Wilson G.V., Thiesse B.R., Scott H.D.:** Relationship among oxygen flux, soil water tension and aeration porosity in a drying soil profile. *Soil Science*, 139, 30-36, 1985.
143. **Witkowska-Walczak B.:** Wpływ struktury agregatowej gleb mineralnych na ich hydrofizyczne charakterystyki. *Acta Agrophysica*, 30, 5-99, 2000.
144. **Witkowska-Walczak B., Walczak R.T.:** The effect of the aggregate size of chernozem formed from loess on air permeability. *Polish J. Soil Sci.*, XVI, 1, 3-10, 1983.
145. **Wu L., Feng G., Letey J., Ferguson L., Mitchell J., McCullough-Sanden Bl., Markegard G.:** Soil management effects on the nonlimiting water range. *Geoderma*, 114, 401-414, 2003.
146. **Zakrzhevskii D.A., Balakhnina T.I., Stępniewski W., Stępniewska Z., Bennicelli R.P., Lipiec J.:** Oxidative and growth processes in root and leaves of higher plants at different oxygen availability in soil. *Russian Journal of Plant Physiology*, 42(2), 241-248, 1995.

9. STRESZCZENIE

Potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie jest jednym z parametrów opisujących dostępność tlenu dla korzeni roślin. Parametr ten może być wyznaczany dwoma elektrochemicznymi metodami: amperometryczną i woltamperometryczną.

Podstawowym celem niniejszej pracy było udoskonalenie woltamperometrycznej metody wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie jako jednego z istotnych wyróżników dostępności tlenu do korzeni roślin. Napowietrzanie gleby obok uwilgotnienia i dostępności substancji odżywczych decyduje o warunkach wzrostu i rozwoju roślin. Osiągnięcie tego celu możliwe było poprzez realizację kolejnych etapów:

- 1). Sprawdzenie tezy, czy redukcja tlenu jest jedynym źródłem przepływu prądu w układzie pomiarowym;
- 2). Dobór procedury pomiarowej w aspekcie maksymalizacji odtwarzalności wyników uzyskiwanych w danej próbce glebowej;
- 3). Porównanie pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu realizowanych przy wykorzystaniu zestawu trójelektrodowego w układzie potencjostatu i symetrycznego zestawu dwuelektrodowego;
- 4). Zbadanie wpływu wyboru przedziału całkowania w woltamperometrycznej metodzie wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach na niepewność uzyskiwanych wyników.

Dodatkowym celem było potwierdzenie tezy, czy rejestrowane podczas wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach nasyconych charakterystyki prądowo-napięciowe mogą być podstawą do oszacowania zasolenia wyrażonego poprzez przewodnictwo elektryczne roztworu.

Podsumowując wyniki badań należy stwierdzić, że:

- zaproponowane w pracy metody prowadzenia pomiarów oraz sposoby interpretacji wyników udoskonaliły woltamperometryczną metodę wyznaczania potencjalnego strumienia tlenu w glebie co z jednej strony pozwala na zmniejszenie, a z drugiej na pełniejsze niż dotychczas oszacowanie niepewności pomiaru oraz czynników na tę niepewność wpływających. Wiele uzyskanych rezultatów pozwala również na udoskonalenie metody amperometrycznej;
- woltamperometryczne pomiary potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie mogą być prowadzone przy wykorzystaniu symetrycznego dwu-

elektrodowego układu pomiarowego (obydwie elektrody wykonane z platyny). Dzięki temu można: wyeliminować zagrożenie zaburzenia środowiska pomiarowego poprzez ugniecenie gleby stosunkowo dużą nasyconą elektrodą kalomelową; uniknąć technicznych trudności w instalowaniu elektrody o szklanym korpusie, szczególnie w glebach zwięzłych; podjąć dalsze prace nad opracowaniem zintegrowanego czujnika do pomiaru wilgotności techniką TDR i natlenienia metodą woltamperometryczną;

- wartość prądu tła, który jest wynikiem redukcji w czasie pomiaru innych niż tlen substancji, w obydwu metodach w warunkach anaerobowych może być około 2 razy większy niż w „chemicznie czystym” roztworze chlorku potasu. Jednocześnie wielkość błędu maleje wraz z natlenieniem i w pomiarach amperometrycznych może stanowić do około 20% wyznaczonej wartości, a w pomiarach woltamperometrycznych do około 10%. Wartości te powinny być uwzględniane w budżecie niepewności metody;
- niepewność wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie metodą woltamperometryczną można zminimalizować poprzez przyjęcie do całkowania zależności prądowo-napięciowej zobiektywizowanego przedziału całkowania. Jednym ze sposobów wyznaczania granic tego przedziału może być uśrednienie dolnej i górnej granicy obszaru quasiplateau wyznaczanych indywidualnie dla każdego pomiaru;
- katoda platynowa stanowiąca elektrodę pomiarową powinna być reinstalowana przed każdym kolejnym pomiarem. Taka procedura umożliwi oczyszczenie powierzchni platyny z pozostałości, które mogą ją blokować po poprzednim pomiarze;
- rejestrowana w czasie woltamperometrycznych pomiarów potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebach nasyconych charakterystyka prądowo-napięciowa może być interpretowana w kategoriach zasolenia gleby (zasolenia wyrażonego poprzez przewodnictwo elektryczne);
- opracowany analogowy model elektryczny zjawisk zachodzących podczas elektrochemicznego wyznaczania potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie może być wykorzystywany do weryfikacji poprawności działania aparatury pomiarowej.

Słowa kluczowe: pomiary natlenienia gleby, *ODR*, *OFD*, strumień tlenu w glebie, fizyczne parametry gleby

10. SUMMARY

METROLOGICAL ASPECTS OF ESTIMATION OF POTENTIAL OXYGEN FLUX DENSITY IN SOIL

The potential oxygen flux density in soil is one of the parameters describing the availability of oxygen for plant roots. The parameter can be estimated with the help of two electrochemical methods – the amperometric method and the voltammetric method.

The primary objective of this work was to improve the voltammetric method for the determination of the potential oxygen flux density in soil through the estimation of the selectivity of the method and of the possibility of the application of the two-electrode symmetrical measuring setup. Attainment of the objective was possible due to the realization of the successive stages of the study:

- 1) validation of the thesis that oxygen reduction is the sole source of electric current flow in the measuring setup;
- 2) selection of proper measurement procedure in the aspect of maximizing the repeatability of results obtained for a given soil sample;
- 3) comparison of measurements of the potential oxygen flux density taken with a three-electrode potentiostat-system setup and a two-electrode symmetrical setup.
- 4) investigation of the effect of the selection of integration range in the voltammetric method for the estimation of potential oxygen flux density in soil on the level of uncertainty of the results obtained.

An additional objective was validation of the thesis that the current-voltage characteristics recorded during the measurements of the potential oxygen flux density in saturated soil may provide a basis for the estimation of salinity as expressed by the electric conductivity of soil solution.

Summarizing the results of the study one can state that:

- the proposed method of measurement and interpretation of results constitutes an improvement of the voltammetric method for the estimation of the potential oxygen flux in soil by reducing the measurement uncertainty and providing a deeper-than-hitherto assessment of the uncertainty and factors affecting the uncertainty. Many of the results obtained may also help improve the amperometric method;
- voltammetric measurements of the potential oxygen flux in soil can be conducted with the help of a two-electrode symmetrical measuring setup (with both electrodes made of platinum), which permits the elimination of

measurement environment disturbance due to soil compaction with the relatively large saturated calomel electrode, the avoidance of technical difficulties involved in the installation of the electrode encased in a glass casing, especially in compacted soils, and undertaking further work on the development of an integrated probe for the measurement of soil moisture with the TDR technique and of soil oxygenation with the voltammetric method;

- the value of background current which results from the reduction of substances other than oxygen in the course of measurements with both the methods under anaerobic conditions may be approximately twice the value in “chemically pure” solution of potassium chloride. At the same time, the value of measurement error decreases with increasing oxygenation and may be up to 20% of the value determined in amperometric measurements and up to 10% in voltammetric measurements. These values should be taken into account in the method uncertainty budget;
- the uncertainty of soil potential oxygen flux density determination with the voltammetric method can be minimized through the adoption, for the integration, of the current-voltage relations of the generalized integration range. One of the methods for the determination of the limits of the range can be the averaging of the upper and lower limits of quasiplateau area determined individually for each measurement;
- the platinum electrode which acts as the measuring electrode should be re-installed before each successive measurement. This procedure will allow the electrode to be cleaned of residues from the preceding measurement that might block the electrode for the next measurement;
- the current-voltage characteristics recorded in the course of the voltammetric measurements of the potential oxygen flux in saturated soils may be interpreted in terms of soil salinity (as expressed by electric conductivity);
- the analogue electrical model of phenomena taking place during the electrochemical estimation of potential oxygen flux in soil may be used as a tool for the validation of measurement apparatus.

Keywords: soil aeration measurement, *ODR*, *OFD*, oxygen flux in the soil, physical parameters of soil

Adres Autora

Andrzej Bieganski
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
Tel. (0-81) 744 50 61, fax (0-81) 744 50 67
e-mail: A.Bieganski@demeter.ipan.lublin.pl