

PROBLEM STABILIZOWANIA SIĘ WYNIKÓW PRZY OKREŚLANIU POWTARZALNOŚCI POMIARU STRUMIENIA TLENU W GLEBACH*

Andrzej Bieganowski

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki OFD (potencjalnego strumienia tlenu) uzyskane w próbkach przygotowanych z 26 materiałów glebowych różnych gleb mineralnych, reprezentatywnych dla obszaru południowo-wschodniej Polski (gleby brunatne, czarnoziemy, czarne ziemie, mady, murszowe i murszowate, płowe oraz rędziny). Badane próbki były nasycone lub bliskie nasycenia roztworem glebowym. Ustalono, że ze względu na osadzanie się w trakcie pomiarów na katodzie platynowej trudnych do zidentyfikowania substancji, które przy kolejnych powtórzeniach pomiaru mogą mechanicznie blokować powierzchnię platyny lub przy niskich potencjałach utleniać się, należy rozważyć rezygnację z procedury powtarzania wyników po zainstalowaniu elektrod w glebie. Na to miejsce należy przeprowadzić szereg pojedynczych pomiarów w danej glebie/próbce glebowej, każdy po reinstalacji elektrod.

Słowa kluczowe: pomiar strumienia tlenu w glebie, ODR, OFD, natlenienie gleby

WSTĘP

Ocena metody pomiarowej możliwa jest w oparciu o wyniki jej walidacji [13]. Jednym z istotnych elementów procedury walidacyjnej jest ocena powtarzalności wyników uzyskanych daną metodą.

Powtarzalność (wyników pomiarów) jest zdefiniowana jako *stopień zgodności wyników kolejnych pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonywanych w tych samych warunkach pomiarowych* [12]. Określenie „w tych samych warunkach pomiarowych” oznacza, że stosowana jest ta sama procedura pomiarowa, pomiary

*Praca częściowo zrealizowana w ramach projektu badawczego Nr 6 P06B 027 20 finansowanego przez KBN w latach 2001-2003.

realizowane są przez tą samą osobę, w tym samym miejscu, tym samym przyrządem i w niezmiennych/maksymalnie zbliżonych warunkach pomiaru.

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. Tak, więc konieczna jest ocena wpływu braku jednorodności, a poprzez to odtwarzalności badanego środowiska, na wyniki uzyskiwane stosowaną metodą.

Zagadnienie powtarzalności pomiarów jest szczególnie istotne w odniesieniu do elektrochemicznego wyznaczania dyfuzji tlenu w glebie, gdzie pomiar potencjalnego strumienia tlenu w glebie może być realizowany przy pomocy metody amperometrycznej [7-9] jak i woltamperometrycznej [10]. Wykorzystywanym w obydwu metodach zjawiskiem jest redukcja tlenu cząsteczkowego, rozpuszczonego w roztworze wodnym („wodzie glebowej”), na ujemnie spolaryzowanej elektrodzie platynowej. Towarzysząca jej anihilacja tlenu cząsteczkowego powoduje gradient stężenia tlenu i uruchamia jego transport w kierunku elektrody drogą dyfuzji. Ponieważ redukcja tlenu na powierzchni elektrody jest większa niż wydajność dopływu tlenu z głębi gleby, płynący w układzie prąd jest ograniczony dyfuzyjnością tlenową ośrodka.

W glebie nasyconej roztworem współczynnik dyfuzji zależy od wielkości cząstek fazy stałej, zawartości poszczególnych frakcji oraz od ich wzajemnego ułożenia. Każdorazowa instalacja elektrody w glebie powoduje, więc zmianę środowiska pomiarowego. Dlatego w takim przypadku nie można mówić o powtarzalności, a raczej o odtwarzalności.

Instalacja elektrody w glebie i wielokrotny pomiar woltamperometryczny i/lub amperometryczny nie powoduje zmian układu geometrycznego gleby, a poprzez to nie modyfikuje współczynnika dyfuzji. Powstaje jednak pytanie czy środowisko pomiarowe, jakie się wówczas wytwarza można uznać za niezmiennie w czasie pomiaru.

Celem pracy była ocena powtarzalności wyników woltamperometrycznych pomiarów realizowanych w nasyconych i bliskich nasycenia glebach mineralnych.

MATERIAŁ I METODA

Badania przeprowadzono na reprezentatywnym dla Lubelszczyzny materiale glebowym, pobranym z gleb mineralnych określonych w Banku Próbek Glebowych Reprezentujących Gleby Mineralne Polski [6]. Opis badanego materiału glebowego znajduje się w tabeli 1.

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

Typ gleby Soil type	Numer w banku próbek glebowych Ref. No. in the soil sample bank*	Symbol jednostki glebowej Symbol of the soil unit	Miejsce pobrania Place of uptake	PTGleeb			FAO		
				Piasek Sand 1-0,1	Pył Silt 0,1-0,02	Il Clay <0,02	Piasek Sand 2-0,02	Il Silt 0,02- 0,002	Il Clay <0,002
	553	Bli	Sady gm. Skierbieszów	10	40	50	50	41	10
	568	Bli	Majdan Skierbieszowski gm. Skierbieszów	5	53	42	58	30	11
	569	Bli	Majdan Skierbieszowski gm. Skierbieszów	6	65	29	71	25	4
	570	Bli	Kol. Lipna Nowa gm. Skierbieszów	10	51	38	62	27	11
Brunatne Brown soil	591	Bplg	Rogalin gm. Horodło	3	66	30	70	27	3
	594	Apłp.gs	Osówka gm. Niemce	38	39	23	77	21	2
	605	Bps.pl	Wólka Kałna 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	87	10	4	96	3	1
	611	Bps:pl	Kol. Olempin gm. Markuszów	71	23	6	94	5	1

Tabela 1. cd.
Table 1. Cont.

586	Cli	Hostynne gm. Werbkowice	4	54	41	59	30	11
601	Cli	Kol. Hostynne gm. Werbkowice	4	56	40	60	35	6
619	Cli	Sahryń gm. Werbkowice	35	51	14	86	12	1
621	Clz	Sahryń gm. Werbkowice	18	46	37	63	31	5
622	Cli	Terebin gm. Werbkowice	6	54	40	60	34	6
623	Cli	Terebin gm. Werbkowice	8	52	40	60	29	11
593	Fglp.phi	Kośmin gm. Żyryzyn	51	35	14	86	12	2
606	Mps.pl	Wólka Kałna gm. Markuszów	86	11	3	97	2	1
589	Apgmp:glp	Pyszczoła Góra gm. Niemce	73	15	12	88	11	1
597	Apgm:gl	Dęba gm. Kurów	64	30	5	95	4	1
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. Siewdliszczce	35	14	51	49	35	16
565	Rcgl:gs	Okszków gm. Chełm	39	39	22	78	17	5
566	Rbgl:gs	Okszków gm. Chełm	76	15	9	91	8	1
613	Dptl:płg	Pożóg Nowy gm. Końskowola	18	61	21	79	20	1

Tabela 2. Wilgotności wagowe próbek uzyskanych z badanego materiału glebowego
Table 2. Gravimetric soil moisture content of the soil samples investigated

Typ gleby Soil type	Numer gleby* Number of soil*	Wilgotność Soil moisture content (g g ⁻¹)	Typ gleby Soil type	Numer gleby* Number of soil*	Wilgotność Soil moisture content (g g ⁻¹)	Typ gleby Soil type	Numer gleby* Number of soil*	Wilgotność Soil moisture content (g g ⁻¹)	Typ gleby Soil type	Numer gleby* Number of soil*	Wilgotność Soil moisture content (g g ⁻¹)			
Brunatne Brown soil	553	0,43	Brunatne Brown soil	605	0,19	Czarnoziemy Chernozem	619	0,56	Płowe brown podzolic	597	0,24			
		0,37			605		0,17			619	0,45		597	0,21
		0,36			605		0,15			621	0,43			0,20
Brunatne Brown soil	568	0,41	Brunatne Brown soil	607	0,20	Czarnoziemy Chernozem	622	0,40	Rędziny Rendzina	557	0,40			
		0,39			607		0,19			622	0,39		0,37	
		0,36			607		0,18			622	0,38			0,33
Brunatne Brown soil	569	0,41	Brunatne Brown soil	610	0,19	Czarnoziemy Chernozem	623	0,35	Rędziny Rendzina	560	0,28			
		0,38			610		0,17			623	0,41		0,27	
		0,35			610		0,21			623	0,35			0,25
Brunatne Brown soil	570	0,44	Czarnoziemy Chernozem	611	0,18	Mady Alluvial soil	606	0,32	Rędziny Rendzina	562	0,47			
		0,41			611		0,16			606	0,30		0,42	
		0,37			611		0,45			593	0,27			0,40
Brunatne Brown soil	591	0,39	Czarnoziemy Chernozem	586	0,43	Musz Muck soil	606	0,24	Czarnoziemy Black soil	565	0,71			
		0,35			586		0,38			606	0,28		0,67	
		0,31			586		0,41			606	0,24			0,64
Brunatne Brown soil	594	0,30	Czarnoziemy Chernozem	601	0,36	Płowe Grey podzolic	589	0,25	Czarnoziemy Black soil	566	0,20			
		0,23			601		0,33			589	0,21		0,36	
		0,23			619		0,63			619	0,18			0,32
		0,23			0,59						0,31			

* Numer w banku próbek glebowych [6] Number in the Bank of Soil Samples [6]

Pobrano materiał glebowy wysuszono w temperaturze pokojowej, doprowadzając do stanu powietrznie suchego. Następnie agregaty glebowe rozdrobniono młotkiem i całość przesiano przez sito o 2 milimetrowej wielkości oczek.

Tak przygotowany materiał glebowy nawilżano wodą destylowaną, dokładnie mieszając, otrzymując dla każdego materiału próbkę nasyconą oraz dwie próbki o wilgotności bliskiej nasycenia. W tabeli 2 zestawiono wilgotności wagowe uzyskane dla poszczególnych materiałów glebowych.

Próbki glebowe umieszczane były porcjami w plastikowych kubkach (o średnicy około 6 cm i wysokości około 9 cm) w taki sposób, aby uzyskać maksymalną jednorodność gęstości.

Potencjalny strumień tlenu mierzono woltamperometrem firmy ForTest, z zastosowaniem trójelektrodowego układu potencjostatu [11].

Zestaw elektrod 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 (NEK).

Wartość OFD (oxygen flux density) określająca potencjalny strumień tlenu wyznaczono całkując prąd redukcji w zakresie potencjałów $-250 \div -650$ mV [1,10].

Pomiary prowadzone były w sześciu powtórzeniach przy prędkości zmian potencjału katody równej $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Pomiedzy kolejnymi powtórzeniami odczekiwano 15 minut, aby umożliwić odtworzenie się elektrochemicznej równowagi układu [3].

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki uzyskane w badanych próbkach glebowych zostały zestawione w tabeli 3.

Zależność OFD od wilgotności

Biorąc pod uwagę fakt, że elektrochemiczne wyznaczanie potencjalnego strumienia tlenu w glebie opiera się o pomiar 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 rosła. Przyczyną jest około 10^4 razy większy współczynnik dyfuzji w fazie gazowej niż w fazie ciekłej. Potwierdzeniem tego są prace Bieganowskiego i Wolińskiej [5] oraz Stępniewskiej i współpracowników [14].

Tabela 3. Wartości OFD uzyskane w kolejnych powtórzeniach w badanych próbkach glebowych
Table 3. OFD values obtained in successive replications in the investigated soil samples

Gleba Soil	Wilgotność Water content (g g ⁻¹)	Numer powtórzenia			Number of replication		
		1	2	3	4	5	6
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
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
570	0,448	56,04	20,71	13,73	10,04	9,07	8,47
	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
591	0,422	40,05	24,35	18,32	14,39	9,83	6,87
	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
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
	0,423	27,80	16,62	9,77	8,97	8,61	8,42
604	0,291	62,13	36,69	14,67	7,16	5,77	6,54
	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
605	0,336	51,19	32,80	16,68	15,98	13,39	13,02
	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
611	0,313	54,46	24,70	18,43	18,92	18,65	18,26
	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

Brunatne Brown soil

Tabela 3. c.d.
Table 3. Cont.

		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
		0,446	38,29	26,56	11,30	3,66	0,68	0,61
	622	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
		0,412	105,08	54,08	36,03	33,30	31,98	b/d
	623	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
		0,360	50,43	22,09	16,64	16,55	16,61	17,64
	593	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
		0,388	48,77	18,94	14,48	13,85	14,12	14,61
	606	0,402	47,31	16,47	10,41	9,88	11,01	12,23
		0,419	37,25	27,24	24,72	23,92	23,12	22,00
		0,325	45,22	11,80	4,66	3,74	4,67	3,64
	589	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
		0,349	34,46	20,85	2,52	-0,43	-1,47	-3,43
	597	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

Tabela 3. c.d.

Table 3. Cont.

		0,446	66,99	41,75	29,40	23,00	20,10	18,26
	557	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
Rędziny Rendzina		0,382	27,85	6,72	-3,93	-7,25	-9,65	-11,94
	560	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
		0,493	32,07	17,65	13,65	10,69	10,10	10,64
	562	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
		0,537	78,62	50,25	35,55	26,12	18,44	13,92
	565	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
Czarne ziemie Black soil		0,460	46,96	25,24	19,23	15,83	11,77	11,10
	613	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

Trudno jednak znaleźć takie potwierdzenie w danych zawartych w tabeli 3. Na przykład: wyniki uzyskane dla trzech kolejnych wilgotności gleby 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). Podsumowując dane z Tabeli 3 można stwierdzić, że przeważającej większości uzyskane wartości OFD nie układają się według oczekiwanego trendu.

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 potencjalnego 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).

Powtarzalność OFD w kolejnych powtórzeniach

Analiza danych z tabeli 3, w kontekście powtarzalności wyników w kolejnych powtórzeniach (przy jednokrotnym zainstalowaniu elektrod i przy określonej procedurze pomiarowej), prowadzi do wydzielenia trzech grup wyników.

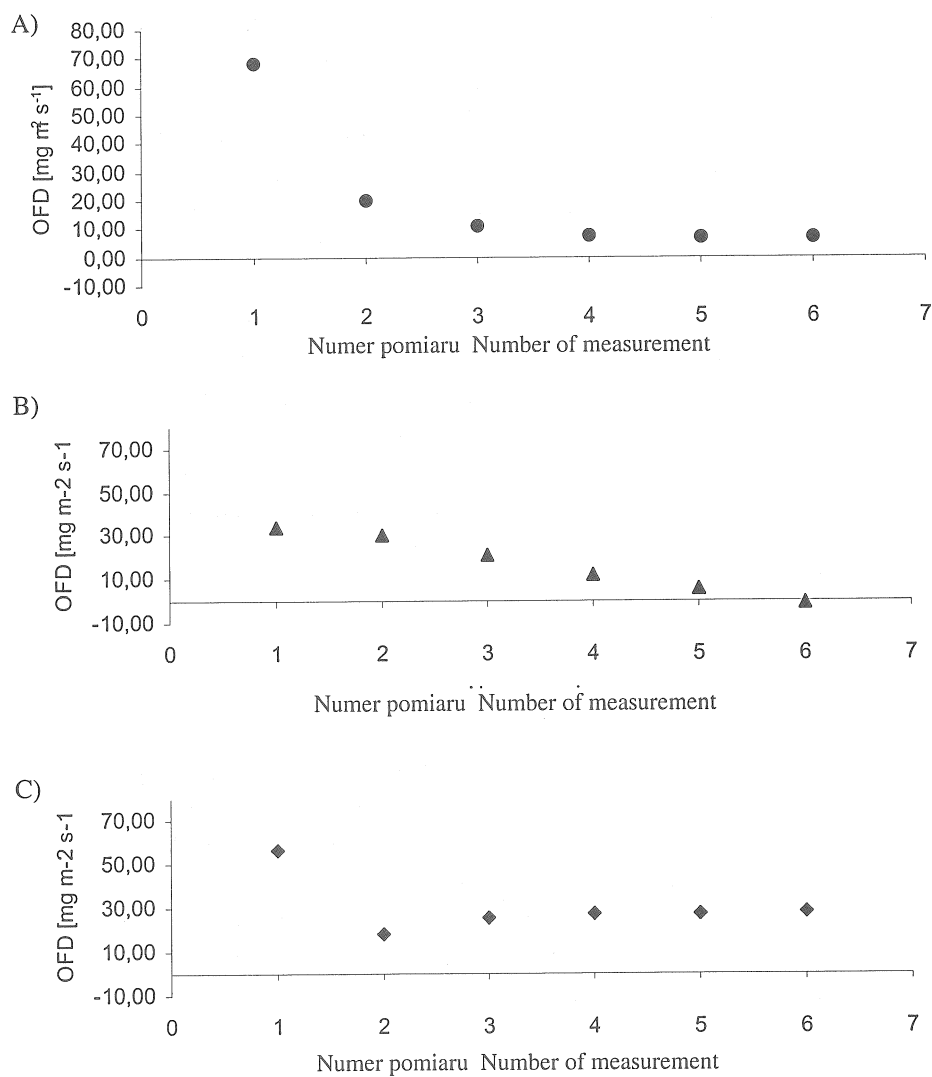
Pierwszą z nich stanowią te, w których OFD uzyskane w pierwszych powtórzeniach ma relatywnie dużą wartość i w trakcie kolejnych (sześciu) powtórzeń wartość ta maleje i stabilizuje się na określonym poziomie. Przykładem może tu być zależność przedstawiona na rysunku 1 A.

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 1B.

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 1C.

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 560 (rędzina) o wilgotności $0,410 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Tak jak poprzednio odstęp czasowy pomiędzy kolejnymi pomiarami wynosił 15 min. Uzyskane wyniki przedstawione są na rysunku 2A.



Rys. 1. Przykłady stabilizowania się wyników OFD w trakcie pomiarów będących kolejnymi powtórzeniami po zainstalowaniu elektrody w glebie. A) gleba 621 ($0,479 \text{ g g}^{-1}$); B) gleba 621 ($0,464 \text{ g g}^{-1}$); C) gleba 611 ($0,442 \text{ g g}^{-1}$)

Fig. 1. Examples of OFD stabilization in successive replications after installation of electrodes in soil. A) soil 621 ($0,479 \text{ g g}^{-1}$); B) soil 621 ($0,464 \text{ g g}^{-1}$); C) soil 611 ($0,442 \text{ g g}^{-1}$)

Wykres przedstawiony na rysunku 2A 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 (wartość strumienia tlenu) wyznaczany metodą woltamperometryczną opisaną przez Malickiego i Bieganowskiego [10] 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 $J(U)$ 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. 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 2A przedstawione są na rysunku 2B.

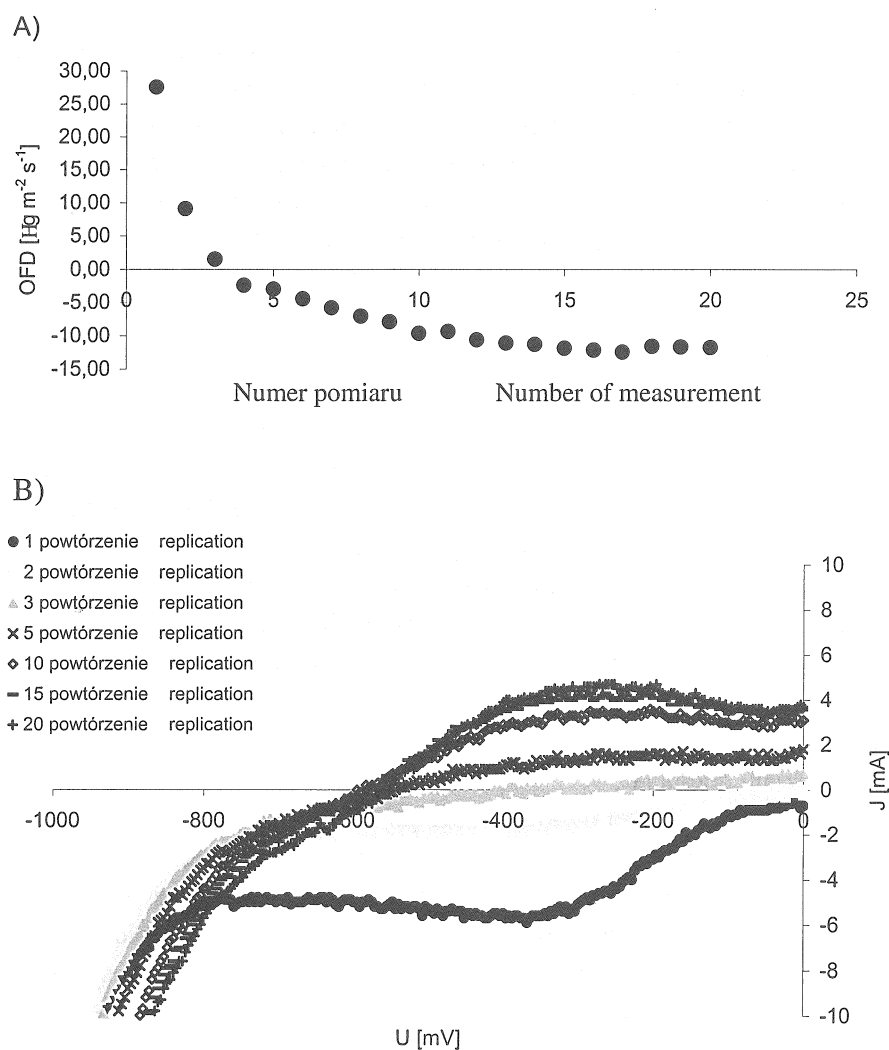
Zjawisko występowania ujemnych wartości prądu przy rejestracji krzywej woltamperometrycznej, a co za tym idzie ujemnych wartości OFD wystąpiło 10 razy (na 75 pomiarów). Wszystkie te wyniki nie powinny być interpretowane w kategoriach wyznaczania strumienia tlenu w glebie. Zaznaczono je w tabeli 3 wytłuszczoną 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 w głąb roztworu. Jednakże, trudna do ilościowego określenia, część tych depozytów mogła pozostać i przy kolejnym pomiarze mogła fizycznie blokować powierzchnię katody lub, gdy potencjał platyny był dostatecznie niski mogła się utleniać (stąd zmiana znaku prądu na niektórych krzywych woltamperometrycznych).

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 [3]. Cytowane badania prowadzone były w materiale glebowym uzyskanym z gleby Orthic Luvisol o przewodze frakcji pylastej.



Rys. 2. Przykłady stabilizowania się wyników OFD w trakcie pomiarów będących kolejnymi powtórzeniami po zainstalowaniu elektrody w glebie 560 (rędzina) – wilgotność $0,410 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$
 Fig. 2. Examples of OFD stabilization in successive replications after installation of electrodes in soil no 560 (rendzina) – soil water content $0,410 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$

W świetle wyników prezentowanych w niniejszej publikacji należy zweryfikować tę procedurę. Zmniejszanie się wartości 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) ok. 2 godziny. 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 ± 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 poprzez redukcję tlenu cząsteczkowego może występować przy różnych potencjałach (np. w zależności od wilgotności i pH) [2,4]. 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 warto rozważyć, czy nie należy zrezygnować z wielokrotnego powtarzania pomiaru po jednorazowym zainstalowaniu elektrod w glebie.

Rozwiązaniem może być rejestracja pierwszej (i jedynej) krzywej woltamperometrycznej, a następnie reinstalacja (ponowne zainstalowanie) zestawu elektrod w nowe miejsce w tej samej glebie/próbce glebowej i ponowna rejestracja jednej krzywej. Taka procedura pozwalałaby na mechaniczne usunięcie depozytów z powierzchni elektrody. Jednakże należałoby się liczyć z faktem dużej niepowtarzalności (niepewności) tak realizowanych pomiarów. Jednym ze znaczących powodów dużego rozrzutu wyników byłyby niejednorodność gleby pod względem

rozkładu granulometrycznego, wilgotności jak i mierzonego tlenu. Ponadto wkład do niepewności pomiaru wnosząby nieodtwarzalna geometria układu elektrod i poszczególnych faz gleby. Wydaje się, że biorąc pod uwagę definicję pojęć [12], w takim przypadku nie można byłoby już rozpatrywać powtarzalności, ale odtwarzalność OFD w danej glebie.

WNIOSKI

1. Niejednorodność rozkładu wilgotności w próbce glebowej jest jednym z istotnych składników wpływających na niepewność wyników pomiaru potencjalnego strumienia tlenu w glebie metodami elektrochemicznymi.
2. Ujemne wartości potencjalnego strumienia tlenu w glebie uzyskane metodami elektrochemicznymi nie powinny być interpretowane.
3. Ze względu na osadzanie się na katodzie platynowej produktów reakcji, które przy powtarzaniu pomiaru mogą mechanicznie blokować powierzchnię platyny lub przy niskich potencjałach utleniać się, należy rozważyć rezygnację z procedury powtarzania pomiaru po zainstalowaniu elektrod w glebie. Na to miejsce należy przeprowadzić szereg pojedynczych pomiarów w danej glebie/próbce glebowej przy każdorazowej reinstalacji elektrod.

PIŚMIENNICTWO

1. **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.
2. **Bieganowski A.:** Wpływ odczynu gleby na potencjał redukcji jonów wodorowych. Modelowanie i monitorowanie procesów agrofizycznych w środowisku glebowym. *Polskie Towarzystwo Agrofizyczne. Ogólnopolska Konferencja Naukowa*, strony 16 – 18, Lublin 6 września 1999.
3. **Bieganowski A.:** Repeatability of measurement of the potential oxygen flux density in the soil by the voltammetric method. *Acta Agrophysica*, 35, 5-14, 2000.
4. **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.
5. **Bieganowski A., Wolińska A.:** Zagadnienie wilgotności krytycznej w pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie. *Acta Agrophysica*, 53, 37-45, 2001.
6. **Gliński J., Ostrowski J., Stępniewska Z., Stępniewski W.:** Bank Próbek Glebowych Reprezentujących Gleby Mineralne Polski. *Problemy Agrofizyki* 66, 1991.
7. **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.
8. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** Principle of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration. *Soil Sci.*, 79, 383-392, 1955.

9. **Malicki M.:** Measurements of redox potential and oxygen diffusion rate (ODR) in the soils. Zesz. Problem. Post. Nauk Roln., 338, 115-127, 1990.
10. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronopotammetric determination of oxygen flux density in the soil. International Agrophysics, 13, 273-281, 1999.
11. **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. Problem. Post. Nauk Roln., 220, 447-451, 1983.
12. Międzynarodowy Słownik Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii. Główny Urząd Miar 1996.
13. PN-EN ISO/IEC 178025:2001. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
14. **Stępniewska Z., Wolińska A., Bennicelli R.P.:** Wpływ potencjału wody glebowej na mikrodyfuzję tlenu w glebie biellicowej (Eutric Cambisol). Acta Agrophysica, 84, 145-151, 2003.

RESULT STABILIZATION PROBLEM WHEN DETERMINING REPEATABILITY OF THE OXYGEN FLUX MEASUREMENTS IN SOILS

Andrzej Bieganowski

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

Abstract. The OFD (oxygen flux density) results obtained for 26 soil samples have been presented. The soils studied were representative samples for the South-East part of Poland (brown soil, chernozem, black soil, alluvial soil, muck soil, grey-brown podzolic soil, and rendzina). The soils investigated were saturated or nearly saturated soil solutions. Deposition of substances difficult to identify on the cathode surface during measurement taking was observed. The above substances can mechanically block the electrode surface and undergo oxidation a under low cathode potential in the following replications. Resignation of the replication procedure after electrode installation in the soil should be considered. An increase of the number single measurements followed by the electrodes reinstallation in different site of the same soil should be carried out instead.

Keywords: oxygen flux measurement in the soil, Oxygen Flux Density (OFD), Oxygen Diffusion Rate (ODR), soil aeration