Acta Agrophysica, 2003, 2(3), 475-487

PRECYZJA POMIARÓW POTENCJALNEJ GĘSTOŚCI STRUMIENIA TLENU W GLEBIE MINERALNEJ OFD Z WYKORZYSTANIEM TRÓJELEKTRODOWEGO UKŁADU POMIAROWEGO*

Andrzej Bieganowski

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

Streszczenie. Porównano precyzję dwóch procedur obliczania wartości potencjalnej gęstości strumienia tlenu (OFD – oxygen flux density). Pierwsza procedura opierała się na kilkukrotnej rejestracji krzywych woltamperometrycznych (realizowano 5 powtórzeń pomiaru) po jednokrotnym zainstalowaniu elektrod w glebie. Druga procedura polegała na jednokrotnym pomiarze OFD (rejestrowana jedynie pierwsza krzywa woltamperometryczna) przy reinstalacji elektrod przed każdym pomiarem. Obydwa uzyskane parametry precyzji, wyrażone poprzez współczynnik zmienności, porównano ze sobą, co pozwoliło na wybór bardziej precyzyjnej metody.

Procedura wyznaczania wartości OFD w glebie nie w pełni nasyconej roztworem glebowym, oparta o jednorazową rejestrację krzywej woltamperometrycznej po każdej reinstalacji elektrod (zainstalowaniu ich w innym miejscu tej samej gleby) pozwala na osiągnięcie lepszej precyzji niż procedura oparta o wielokrotne powtarzanie pomiaru przy jednokrotnej instalacji elektrod.

Słowa kluczowe: potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie, OFD, ODR.

WSTĘP

Natlenienie gleby może być określone dwoma wielkościami. Pierwszą jest stężenie tlenu w powietrzu (i/lub w roztworze) glebowym. Druga to potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie (OFD – oxygen flux density). Ta druga wielkość jest istotniejsza pod kątem oceny dostępności tlenu dla korzeni roślin, ponieważ korzeń może pobierać tlen jedynie przez warstewkę wody. Ilość tlenu, która może być dostarczona przez tę warstewkę w określonym czasie jest ograniczona dyfuzją (prędkość dyfuzji tlenu cząsteczkowego w roztworze jest około 10^5 razy mniejsza niż w powietrzu).

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

Określanie potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie [5,8] jest możliwe przy wykorzystaniu metod elektrochemicznych: amperometrycznej, zaproponowanej przez Lemona i Ericksona [6,7] a zmodyfikowanej przez Malickiego i Walczaka [10] oraz woltamperometrycznej, opisanej przez Malickiego i Bieganowskiego [9].

Obydwie metody opierają się na założeniu, że jedyną substancją, która depolaryzuje platynową katodę jest tlen cząsteczkowy. Jak wykazał Bieganowski [3] założenie to nie jest w pełni słuszne ponieważ w odtlenionych ekstraktach glebowych również płynie prąd (gdyby założenie to było w pełni słuszne prąd ten powinien być pomijalny). Dlatego też, jak sugeruje autor, zarówno wyniki uzyskiwane metodą amperometryczną (oznaczane jako ODR – oxygen diffusion rate) jak i wyniki uzyskiwane metodą woltamperometryczną (dla odróżnienia oznaczane jako OFD – oxygen flux density, czyli potencjalna gęstość strumienia tlenu) należy traktować raczej jako wskaźniki niż miarę dostępności tlenu w glebie. W tym kontekście rodzi się pytanie na ile uzyskiwane wartości są precyzyjne.

Precyzja metody może być określana dwoma parametrami: powtarzalnością i odtwarzalnością. Powtarzalność pomiaru jest zdefiniowana jako stopień zgod-ności (wyrażany m.in. wariancją lub odchyleniem standardowym) wyników kolejnych pomiarów badanej wielkości, wykonywanych przez tego samego obserwatora, w tym samym laboratorium, w tych samych warunkach, za pomocą tych samych metod i tych samych narzędzi pomiarowych. Odtwarzalność wyników jest to stopień zgodności wyników pomiarów badanej wielkości w przypadku, gdy poszczególne pomiary wykonywane są za pomocą różnych metod czy też różnych narzędzi pomiarowych, przez różnych obserwatorów, w różnych laboratoriach, w długich odstępach czasu lub w różnych warunkach pomiaru [4].

Celem pracy była ocena precyzji dwóch procedur obliczania wartości OFD.

MATERIAŁ I METODA

Badano materiał glebowy pobrany w Czesławicach k/Nałęczowa (Wyżyna Lubelska), którego właściwości są opisane w tabeli 1.

Na niepewność pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie metodą woltamperometryczną (OFD) wpływają m.in.:

- niejednorodność badanego materiału,
- niepowtarzalność stanu powierzchni elektrody wynikająca z odkładania się depozytów, będących produktami reakcji elektrodowej oraz różna prędkości usuwania tych depozytów.

Pierwsza z wymienionych powyżej przyczyn niepewności wynika jedynie z właściwości ośrodka, w którym przeprowadzane są pomiary. Druga jest cechą metody, ale także zależną od właściwości ośrodka (takich jak gęstość, wilgotność itp.).

Ze względu na fakt, że celem pracy jest opis precyzji metody pomiarowej, materiał glebowy został tak dobrany i przygotowany, aby w jak największym stopniu zapewnić jednorodność badanego materiału.

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

Typ gleby Soil type (FAO)	Poziom Horizon	Głębokość Depth (cm)	ρ_s ($Mg \cdot m^{-3}$)	Uziarnienie Grain size distribution			C_{org} (%)
				Piasek Sand (%) 0,1-1 mm	Pył Silt 0,02-0,1 mm	Ił Clay < 0,02 mm	
Orthic Luvisol	Ck	140-160	2,48	0	68	32	0,34

Próbki glebowe zostały przygotowane według następującej procedury: powietrznie suchą glebę nawilżano za pomocą zraszacza ogrodniczego, a następnie umieszczano małymi porcjami w metalowym pojemniku o wymiarach 25 x 25 x 10 [cm]. Wypełniony pojemnik umieszczano na statywie i zagęszczano jego zawartość poprzez ugniatanie metalową płytką o wymiarach dopasowanych do pojemnika (25 x 25 cm) za pomocą podnośnika hydraulicznego.

Wilgotności próbek dobierano tak, aby po zagęszczeniu uzyskać stan możliwie bliski nasycenia.

Gęstości uzyskanych próbek i odpowiadające im wartości wilgotności objętościowych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Gęstości i odpowiadające im wilgotności wagowe analizowanych próbek glebowych
Table 2. Bulk densities and gravimetric moisture contents of investigated soil samples

Gęstość ($g \cdot cm^{-3}$) Bulk density	1,45[1]	1,57	1,58 (1)[2]	1,58 (2)[2]	1,61	1,63
Wilgotność wagowa Gravimetric moisture content ($g \cdot g^{-1}$)	0,291	0,250	0,235	0,230	0,232	0,237

[1] próbka nie była ugniatana uncompacted soil sample
[2] dwa powtórzenia dla tej samej gęstości two replications for the same bulk density

Pomiary woltamperometryczne wykonano specjalnie do tego celu skonstruowanym woltamperometrem firmy For Test. Prędkość zmian potencjału katody wynosiła 4 $mV \cdot s^{-1}$ [9]. Krzywe rejestrowane były w zakresie $0 \div -1200$ mV w odniesieniu do

nasyconej elektrody kalomelowej – NEK. OFD liczono całkując prąd redukcji w przedziale napięć – 250 mV ÷ –650 mV [1].

Krzywe woltamperometryczne rejestrowane były przy wykorzystaniu układu trójelektrodowego [10]. Katodę platynową stanowił drut platynowy o średnicy 0,5 mm i długości 10 mm zatopiony w rurkę szklaną o średnicy 2,5 mm. Anoda o średnicy 1,5 mm i długości 70 mm, wykonana była z drutu ze stali nierdzewnej. Potencjał katody był kontrolowany w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej, przez obwód potencjostatu.

Powtarzalność geometrii układu elektrod zapewniono poprzez umieszczenie ich w korku gumowym. Elektrody były instalowane w linii prostej na głębokości około 4 cm. Katoda znajdowała się w środku zestawu. Dwa centymetry od katody znajdowała się anoda. Po drugiej stronie, w odległości 0,5 cm od katody umieszczona była NEK.

Pomiary realizowane były w zamkniętej metalowej skrzyni tak, aby wyeliminować wpływ zewnętrznych pól elektrycznych.

Do wyznaczania OFD zastosowano dwie niezależne od siebie procedury pomiarowe. Pierwsza procedura opierała się na wielokrotnej rejestracji krzywych woltamperometrycznych (realizowano 5 powtórzeń pomiaru) po jednokrotnym zainstalowaniu elektrod w glebie, odczekując 15 minut pomiędzy kolejnymi pomiarami. W tym przypadku szacowano powtarzalność metody.

Druga procedura polegała na jednokrotnym pomiarze OFD (rejestrowana była jedynie pierwsza krzywa woltamperometryczna) przy reinstalacji elektrod przed każdym pomiarem. Ze względu na fakt, że przy takim przebiegu eksperymentu pomiar w rzeczywistości odbywa się w zmienionym środowisku, w tym drugim przypadku można uznać, że oszacowano wybrany aspekt odtwarzalności metody.

Obydwa parametry opisujące precyzję metody wyrażono przy pomocy współczynnika zmienności.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki uzyskane zestawiono w tabeli 3. W wierszach oznaczonych liczbami rzymskimi (od I do VI) przedstawione są wartości OFD uzyskane podczas powtórzeń przy danym zainstalowaniu elektrod, innymi słowami liczby rzymskie oznaczają kolejność instalacji elektrod w próbce glebowej. W kolumnach oznaczonych liczbami arabskimi (od 1 do 5) znajdują się wartości OFD uzyskane przy kolejnych instalacjach zestawu elektrod w glebie (liczby arabskie oznaczają numer powtórzenia przy danym zainstalowaniu elektrod w glebie).

Powtarzalność wyników przy pomiarach prowadzonych po jednokrotnym zainstalowaniu elektrod

Analizując dane z tabeli 3 można zauważyć dużą rozbieżność wyników przy powtórzeniach realizowanych po jednokrotnym zainstalowaniu elektrod. Skrajne wartości współczynnika zmienności wynosiły: maksymalna – 116,69 (IV pomiar w glebie o gęstości 1,58 $g \cdot cm^{-3}$); minimalna - 3,46 (III pomiar w glebie o gęstości 1,57 $g \cdot cm^{-3}$).

Ilustracją dużej rozbieżności wyników może być fakt, że na 32 wyniki (zaprezentowane w tab. 3) 18 razy wartość uzyskana w pierwszym powtórzeniu była ponad dwukrotnie wyższa niż uzyskana w drugim powtórzeniu.

Dostępne dane literaturowe [2,9] potwierdzają występowanie znaczących różnic pomiędzy wartościami uzyskanymi w pierwszym pomiarze a wartościami uzyskanymi w kolejnych powtórzeniach przy jednokrotnym zainstalowaniu elektrod w próbce. W konsekwencji autorzy odrzucili, w algorytmie procedury obliczeniowej, wynik uzyskany dla pierwszego pomiaru. Wyniki z dalszych powtórzeń były na tyle powtarzalne, że pozwalały na obliczanie wartości średniej. Przedstawiona w pracach argumentacja przemawiająca za przyjęciem takiego sposobu postępowania opierała się na założeniu, że stan powierzchni elektrody po pierwszym pomiarze (zarejestrowaniu krzywej woltamperometrycznej w ustalonym zakresie potencjałów) jest inny niż przed tym pomiarem, między innymi ze względu na osadzanie się depozytów będących produktami reakcji elektrodowej. Różnica ta jest szczególnie istotna w przypadku pierwszego pomiaru. Dla kolejnych powtórzeń można jednak przyjąć, że powierzchnia elektrody, chociaż zmodyfikowana w stosunku do stanu sprzed pomiarów, jest standaryzowana poprzez powtarzalną procedurę pomiarową.

Warto zauważyć, że cytowani autorzy podjęli w swoich pracach próbę elektrochemicznego czyszczenia powierzchni elektrody poprzez odwrotną (co do znaku) polaryzację elektrody platynowej. Pozwalało to na wytworzenie przeciwnego pola elektrycznego i dzięki temu szybszy transport depozytów z powierzchni elektrody. Zjawiskiem ubocznym było jednak osadzanie się na powierzchni platyny innych substancji i dlatego procedura ta została odrzucona. W dalszych pracach uznano, że najlepsze wyniki uzyskuje się poprzez odczekanie 15 minut pomiędzy kolejnymi pomiarami.

Dlatego też w niniejszej pracy podjęto weryfikacji skuteczności tej procedury. Na 31 wyników (pomiar pierwszy w glebie o gęstości 1,58 (1) $g \cdot cm^{-3}$ nie był realizowany w 4 powtórzeniach) 7 razy wartość OFD uzyskana w drugim powtórzeniu była ponad dwukrotnie większa niż wartość OFD uzyskana w czwartym powtórzeniu.

Tabela 3. Wyniki uzyskane w woltamperometrycznych pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie (OFD) wyrażone w $\mu g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$. Liczby arabskie oznaczają numer powtórzenia pomiaru przy jednokrotnym zainstalowaniu zestawu elektrod w glebie. Liczby rzymskie oznaczają numer reinstalacji elektrod

Table 3. Results of voltammetric measurements of potential oxygen flux density in soil (OFD) expresed in $\mu g\ cm^{-2}\ s^{-1}$. Arabic numerals represent the number of repetition after one instalation of electrodes in soil. Roman numerals represent the number of reinstalation of electrode

Instalacja elektrod Installation of electrodes	Gęstość Bulk density 1,50 $g \cdot cm^{-3}$							
	Powtórzenia Repilcations					Średnia Average	Odchylenie standardowe Standard deviation	Wsp. Zmienn. Coefficient of variation
	1	2	3	4	5			
I	22,62	9,69	6,67	6,86	5,67	10,30	7,05	68,4
II	35,05	11,78	7,30	5,35	5,59	13,02	12,59	96,7
III	15,75	10,00	8,46	6,79	7,08	9,62	3,66	38,1
IV	35,05	13,34	7,17	6,05	6,42	13,60	12,35	90,8
V	38,40	9,17	6,91	6,28	5,64	13,28	14,10	106,2
VI	26,69	6,87	4,60	3,60	3,91	9,13	9,90	108,4
Średnia Average	28,93	10,14	6,85	5,82	5,72			**84,8**
Odchylenie Standardowe Standard deviation	8,75	2,23	1,27	1,22	1,06			
Wsp. zmienn. Coefficient of variation	30,3	22,0	18,5	21,0	18,6	**22,0**		

Instalacja elektrod Installation of electrodes	Gęstość Bulk density 1,57 $g \cdot cm^{-3}$							
	Powtórzenia Repilcations					Średnia Average	Odchylenie Standardowe Standard deviation	Wsp. zmienn. Coefficient of variation
	1	2	3	4	5			
I	74,92	53,81	36,57	18,89	12,99	39,44	25,47	64,6
II	utrata danych lost of data							
III	82,69	84,75	81,91	78,00		81,84	2,83	3,5
IV	34,02	10,15	9,97	9,23		15,84	12,12	76,5
V	42,76	8,46	7,36	5,86		16,11	17,80	110,5
VI								
Średnia Average	58,60	39,29	33,95	27,99	12,99			**63,8**
Odchylenie standardowe Standard deviation	23,82	36,87	34,59	33,79				
Wsp. zmienn. Coefficient of variation	40,7	93,8	101,9	120,7		**89,3**		

Tabela 3. cd.
Table 3. Cont.

Instalacja elektrod Installation of electrodes	Gęstość Bulk density 1,58 (1) g·cm^{-3}							
	Powtórzenia Repilcations					Średnia Average	Odchylenie standardowe Standard deviation	Wsp. zmienn. Coefficient of variation
	1	2	3	4	5			
I	30,00	22,87	19,45			24,11	5,38	22,3
II	107,57	77,17	37,21	22,44		61,10	38,66	63,3
III	90,63	37,50	21,88	16,01	13,03	35,81	32,07	89,6
IV	73,92	47,15	30,87	28,34	23,95	40,85	20,46	50,1
V	95,26	27,62	16,43	14,24	12,96	33,30	35,12	105,4
VI	70,01	14,31	12,21	10,54	9,83	23,38	26,12	111,7
Średnia Average	77,90	37,77	23,01	18,31	14,95			**73,7**
Odchylenie standardowe Standard deviation	27,27	22,43	9,35	7,07	6,19			
Wsp. zmienn. Coefficient of variation	35,0	59,4	40,7	38,6	41,4	**43,0**		

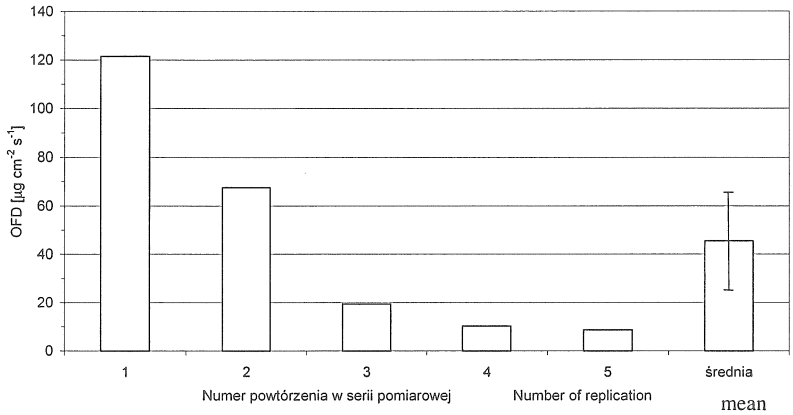
Instalacja elektrod Installation of electrodes	Gęstość Bulk density 1,58 (2) g·cm^{-3}							
	Powtórzenia Repilcations					Średnia Average	Odchylenie standardowe Standard deviation	Wsp. zmienn. Coefficient of variation
	1	2	3	4	5			
I	72,50	43,17	32,98	19,82	12,38	36,17	23,52	65,0
II	121,62	67,64	19,47	10,25	8,73	45,54	48,88	107,3
III	29,89	8,21	7,84	6,11		13,01	11,29	86,8
IV	37,82	7,70	5,15	4,46		13,78	16,08	116,7
V								
VI								
Średnia Average	65,46	31,68	16,36	10,16	10,55			**94,0**
Odchylenie standardowe Standard deviation	41,76	29,16	12,70	6,88	2,58			
wsp. zmienn. Coefficient of variation	63,8	92,1	77,7	67,8	24,5	**65,2**		

Tabela 3. cd.
Table 3. Cont.

Instalacja elektrod Installation of electrodes	Gęstość Bulk density 1,61 g·cm^{-3}							
	Powtórzenia Repilcations					Średnia Average	Odchylenie standardowe Standard deviation	Wsp. Zmienn. Coefficient of variation
	1	2	3	4	5			
I	54,16	40,06	13,73	10,30	9,14	25,48	20,44	80,2
II	45,84	13,05	10,47	9,23	7,84	17,29	16,08	93,0
III	82,57	16,10	11,77	9,62	8,67	25,75	31,89	123,9
IV	74,81	21,07	13,63	10,95	10,37	26,17	27,52	105,2
V	56,49	25,04	12,48	9,23	7,52	22,15	20,39	92,0
VI	67,65	35,72	21,62	12,86	9,00	29,37	23,73	80,8
Średnia Average	63,59	25,17	13,95	10,37	8,76			**95,9**
Odchylenie standardowe Standard deviation	13,83	10,76	3,95	1,39	1,02			
Wsp. Zmienn. Coefficient of variation	21,8	42,8	28,3	13,4	11,6	**23,6**		

Instalacja elektrod Installation of electrodes	Gęstość Bulk density 1,63 g·cm^{-3}							
	Powtórzenia Repilcations					Średnia Average	Odchylenie standardowe Standard deviation	Wsp. Zmienn. Coefficient of variation
	1	2	3	4	5			
I	26,59	24,59	19,23	15,68	12,03	19,63	6,05	30,8
II	21,88	12,48	10,37	8,43	8,68	12,37	5,56	44,9
III	74,53	29,05	14,60	12,63	10,57	28,28	26,86	95,0
IV	16,51	10,91	8,64	7,65	7,04	10,15	3,85	37,9
V	44,84	18,42	10,07	8,68	7,59	17,92	15,64	87,3
VI	59,77	35,69	24,36	19,67		34,87	17,91	51,4
Średnia Average	40,69	21,86	14,55	12,12	9,18			**57,9**
Odchylenie standardowe Standard deviation	23,08	9,70	6,17	4,80	2,09			
Wsp. zmienn. Coefficient of variation	56,7	44,4	42,5	39,6	22,7	**41,2**		

Przy tak zdefiniowanym warunku powtarzalności ponad 20%wyników nie spełnia go. W wielu innych przypadkach można zauważyć wyraźny trend polegający na tym, że wartość kolejnego pomiaru jest mniejsza od bezpośrednio go poprzedzającego. Graficzne zobrazowanie omawianego zjawiska zamieszczono na rysunku 1, gdzie wybrane zostały wartości OFD uzyskane w drugim pomiarze, w glebie o gęstości objętościowej 1,58 (2) g·cm^{-3}.



Rys. 1. Wartości OFD uzyskane w drugim pomiarze w próbce glebowej o gęstości objętościowej 1,58 (2) g·cm^{-3}
Fig. 1. OFD values obtained in the second measurement in the soil sample. The bulk density of the soil was 1,58 (2) g cm^{-3}

Mniejsza, w stosunku do danych literaturowych [2], powtarzalność wyników uzyskanych w kolejnych powtórzeniach przy jednokrotnym zainstalowaniu elektrod, prezentowanych w tabeli 3, może być spowodowana faktem, że cytowane badania były prowadzone w roztworach, ekstraktach lub w glebach nasyconych wodą. W przypadku próbek dotyczących niniejszej pracy stan nasycenia nie występował. Wilgotności wagowe przedstawione w tabeli 2 są wartościami uśrednionymi, rzeczywiste stany uwilgotnienia gleby, określone lokalnie dla miejsc gdzie były zainstalowane elektrody, nie są możliwe do ustalenia.

Ponieważ samooczyszczanie się elektrody (usuwanie produktów reakcji elektrodowej) możliwe jest tylko drogą dyfuzji od powierzchni elektrody, mniejsze od maksymalnego uwilgotnienie mogło powodować utrudnienia w tym procesie.

Odtwarzalność pomiarów prowadzonych przy reinstalacji elektrod

Dane przedstawione w tabeli 3 pozwalają także na analizę wyników, jeśli przyjęta zostanie procedura pomiarowa polegająca na interpretowaniu jedynie pierwszych wartości uzyskanych bezpośrednio po zainstalowaniu elektrod (kolumny oznaczone jedynką arabską).

Próbki, w których prowadzono badania były przygotowywane w taki sposób, aby zapewnić maksymalną jednorodność. W praktyce jednak uzyskanie jednorodności jest niemożliwe. Składają się na to:

- różne ilości i wielkości cząstek glebowych w jednostce objętości (sfera czułości metody w pomiarach OFD zawiera się w obszarze oddalonym o około 2-3 mm od powierzchni elektrody [11]),
- różny sposób upakowania cząstek glebowych w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni elektrody,
- różny stopień nawilżenia gleby roztworem glebowym (różna liczba porów glebowych wypełnionych powietrzem glebowym) i wynikające stąd różne prędkości dyfuzji tlenu cząsteczkowego do powierzchni elektrody oraz dyfuzji produktów reakcji z powierzchni elektrody w głąb gleby (samooczyszczanie elektrody).

Wymienione przyczyny mogą powodować stosunkowo duży rozrzut wyników. Współczynniki zmienności zawierały się w przedziale 21,8 (gleba o gęstości 1,61 $g \cdot cm^{-3}$) ÷ 63,8 (gleba o gęstości 1,58 (2) $g \cdot cm^{-3}$). Średnia wartość współczynnika zmienności dla pierwszych powtórzeń wynosiła 41,4.

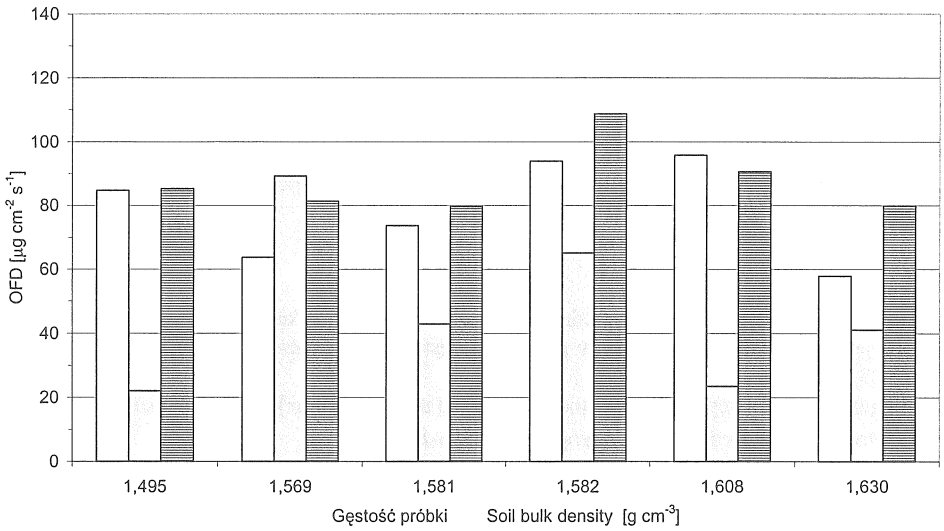
Ocena precyzji procedur obliczania wartości OFD

W oparciu o dyskutowane powyżej wyniki można zaproponować dwie, niezależne od siebie, procedury wyznaczania OFD w glebie, gdzie:

1. do wyznaczania OFD przyjmowana jest uśredniona wartość z kolejnych powtórzeń przy jednokrotnym zainstalowaniu elektrod,
2. do wyznaczania OFD przyjmowana jest wartość uzyskana w pierwszym pomiarze po zainstalowaniu elektrod w glebie.

Porównanie wybranych parametrów precyzji uzyskanej obydwiema metodami przedstawione jest na rysunku 2. Dla wszystkich zagęszczeń (poza 1,57 $g \cdot cm^{-3}$) wartości średniego współczynnika zmienności wyznaczonego według drugiej procedury obliczeniowej (jednokrotny pomiar OFD przy każdorazowej reinstalacji elektrod) są mniejsze niż wyznaczone według pierwszej procedury (wielokrotne powtórzenia przy jednokrotnej instalacji). Stosunek wartości odpowiednich średnich współczynników przedstawia tabela 4.

Na rysunku 2 przedstawione są również wartości współczynników zmienności wyznaczone dla wszystkich pomiarów, realizowanych w glebach o poszczególnych zagęszczeniach. Tu również we wszystkich przypadkach, poza zagęszczeniem 1,57 $g \cdot cm^{-3}$, wartości te są większe niż uzyskane w oparciu o procedurę uwzględniania jedynie pierwszych pomiarów po każdorazowej reinstalacji elektrod.



Rys. 2. Współczynniki zmienności wyznaczone w oparciu o wyniki uzyskane z zastosowaniem różnych procedur obliczania OFD. Kolumna bez wypełnienia przedstawia wartości współczynników obliczone na podstawie uśrednienia wartości OFD przy wielokrotnej rejestracji krzywych woltamperometrycznych, po jednokrotnym zainstalowaniu elektrod w glebie. Kolumny z szarym wypełnieniem przy jednokrotnym pomiarze OFD po każdorazowej reinstalacji elektrod przez każdym pomiarem. Kolumny wypełnione poziomymi kreskami przedstawiają wartości współczynników zmienności obliczone dla wszystkich wartości OFD przy danym zagęszczeniu gleby

Fig 2. Coefficients of variation calculated for different procedures of OFD calculation. The unfilled columns represent coefficients calculated for averaged OFD values when repetition of measurement is after one installation of electrodes in soil. Gray columns represent coefficients when one measurement is carried out after each reinstallation. Columns with horizontal lines represent coefficients for all OFD results obtained for the given compaction

Tabela 4. Stosunek wartości średniego współczynnika zmienności liczonego dla kolejnych powtórzeń przy jednokrotnym zainstalowaniu elektrod (Współczynnik 1) do wartości średniego współczynnika zmienności liczonego dla pojedynczych pomiarów po każdorazowej reinstalacji elektrod (Współczynnik 2)

Table 4. The ratio between avareged coefficient of variation for repetitions after unifold instalation of electrodes (Współczynik 1) and avareged coefficient of variation for measuremnts after each reinstalation of electrodes (Współczynik 2)

Gęstość Bulk density ($g \cdot cm^{-3}$)					
1,50	1,57	1,58 (1)	1,58 (2)	1,61	1,63
3,85	0,71	1,71	1,44	4,07	1,41

WNIOSEK

Procedura wyznaczania wartości OFD w glebie nienasyconej oparta o jednorazową rejestrację krzywej woltamperometrycznej po każdej reinstalacji elektrod pozwala na osiągnięcie większej precyzji niż procedura oparta o wielokrotne powtarzanie pomiaru przy jednorazowej instalacji 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.:** Repeatability of measurement of the potential oxygen flux density in the soil by the voltammetric method. Acta Agrophysica, 35, 5-14, 2000.
3. **Bieganowski A.:** Determination of the background current in electrochemical measurements of oxygen flux density in organic soils. International Agrophysics,16, 253-259, 2002.
4. **Bieganowski A., Persona A.:** Walidacja w metrologii agrofizycznej. Acta Agrophysica, 38, 15-27, 2000.
5. **Gliński J., Stępniewski W.:** Soil aeration and its role for plants. CRC Press Inc., Florida, USA, 1985.
6. **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.
7. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** Principle of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration. Soil Sci., 79, 383-392, 1955.
8. **Malicki M.:** Measurements of redox potential and oxygen diffusion rate (ODR) in the soils. Zesz. Problem. Post. Nauk Roln., 338, 115-127, 1990.
9. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronovotammetric determination of oxygen flux density in the soil. International Agrophysics, 13, 273-281, 1999.
10. **Malicki M., Walczak R.:** A gauge of the redox potential and the oxygen diffusion rate in the soil, with an automatic regulation of cathode potential. Zesz. Problem. Post. Nauk Roln., 220, 447-451, 1983.
11. **Stępniewski W.S.:** The usefulness of the tip-point micro electrode in the measurement of ODR in soil. Roczniki Gleboznawcze, 30, 15-23, 1979.

ACCURACY OF THE THREE-ELECTRODE SYSTEM FOR THE OXYGEN FLUX DENSITY MEASUREMENT IN MINERAL SOILS

Andrzej Bieganowski

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

Abstract. A comparison of two OFD calculation procedures has been presented. The first procedure was based on a multiple registration of the voltammetric curve (5 replications) after one electrodes installation in the soil. The other procedure was based on the registration of the first voltammetric curve after

each electrode reinstallation. Both accuracy parameters expressed as a variation coefficient were compared. A more accurate procedure was chosen. The procedure of OFD calculation in the unsaturated soil based on one registration of the voltammetric curve after each reinstallation (installation in another site in the soil) allows for the obtaining of higher precision than the procedure based on the multiple repetition of the voltammetric curve registration after one electrodes installation. An additional advantage of this procedure is the reduction of the measuring time, and in consequence, a lower probability of environmental changes during measurement due to oxygen absorption by the soil micro-organisms.

Keywords: potential oxygen flux density in the soil, OFD, ODR, accuracy