

PRÓBA ELIMINACJI ELEKTRODY PORÓWNAWCZEJ W
WOLTAMPEROMETRYCZNEJ METODZIE POMIARU GĘSTOŚCI
STRUMIENIA TLENU (OFD)

A. Bieganowski, M.A. Malicki

Polska Akademia Nauk, Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Skr. Pocz. 201, Polska
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań dotyczące pomiarów gęstości strumienia tlenu (OFD) w dwuelektrodowym symetrycznym układzie elektrod platynowych i stalowych. Krzywe woltamperometryczne uzyskane w różnie natlenionych roztworach wskazują na możliwość eliminacji elektrody porównawczej.

S ł o w a k l u c z o w e: OFD (Oxygen Flux Density), ODR (Oxygen Diffusion Rate), pomiar natlenienia gleb.

WSTĘP

Przy pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie (ODR – oxygen diffusion rate) metodą amperometryczną [3, 4], pasożytniczy spadek napięcia na drodze prądu płynącego w glebie można zmniejszyć, zmniejszając odległość pomiędzy katodą a (pełniącą tutaj rolę anody) elektrodą porównawczą. Jednakże odległość ta nie może być mniejsza od pewnego, zależnego od wymiarów anody, minimum, aby nie zaburzać jej instalowaniem struktury gleby otaczającej katodę. Całkowita eliminacja wpływu pasożytniczego spadku napięcia na drodze płynącego w glebie prądu nie jest zatem możliwa, niezależnie od przyjętego rozwiązania układu pomiarowego: - dwuelektrodowego układu Lemona i Ericksona, czy trójelektrodowego układu Malickiego i Walczaka [8].

Potrzeba umieszczenia elektrody porównawczej blisko katody jest szczególnym utrudnieniem w przypadku rejestracji przestrzennych zmian strumienia tlenu

w glebie, gdzie każdej z umieszczonych na różnych głębokościach profilu gleby katod należałoby przyporządkować rozmieszczone na tych samych głębokościach, zainstalowane blisko tych katod elektrody porównawcze.

Umieszczanie obydwu omawianych tu elektrod wskaźnikowej oraz porównawczej na jednakowej głębokości jest uzasadnione obecnością w glebie pionowego gradientu zasolenia. Powoduje on występowanie ogniów stężeniowych szeregowo włączonych w obwód: katoda – gleba – elektroda porównawcza, o przypadkowych wartościach co w przypadku stosowania, wspólnej dla wszystkich katod, elektrody porównawczej, prowadzi do niekontrolowanego zaburzenia potencjału katody.

HIPOTEZA

W pomiarach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie (OFD – Oxygen Flux Density) metodą woltamperometryczną [6] można posłużyć się symetrycznym, układem dwu elektrod [5].

MATERIAŁ I METODA

Roztwór chlorku potasu

Weryfikację hipotezy przeprowadzono w odniesieniu do roztworu KCl (o przewodnictwie $0,53 \text{ S m}^{-2}$). Zastosowanie roztworu zamiast próbki glebowej umożliwiło interpretację prądu w kategoriach gęstości strumienia tlenu tylko ze względu na zmianę gradientu stężenia tlenu przy nadzorowanej dyfuzyjności ośrodka.

Opis woltamperometru

Pomiary prowadzono z zastosowaniem specjalnie do tego celu opracowanego i skonstruowanego woltamperometru sterowanego cyfrowo [7]. Zapewniał on regulację narastania potencjału katody z prędkością $1 \div 4000 \text{ mV s}^{-1}$, w zakresie $+4000 \div -4000 \text{ mV}$.

Badania dotyczyły dwóch symetrycznych układów dwuelektrodowych. W pierwszym przypadku elektrody wykonane były z 10 mm drutów platynowych o średnicy 0,5 mm, a w drugim przypadku obie elektrody wykonane były z drutu ze

stali nierdzewnej. Długość elektrod wynosiła 53 mm, średnica 0,8 mm a rozstaw 5 mm.

Procedura pomiarowa

Elektrody polaryzowano naprzemiennie tzn. w kolejnych cyklach pomiarowych każda elektroda była raz anodą a raz katodą. Umożliwiało to odprowadzanie produktów reakcji elektrodowych wydzielanych na elektrodach podczas cyklu pomiarowego. Prędkość narastania napięcia wynosiła 4 mV s^{-1} [1]. Zakres napięcia w przypadku elektrod platynowych wynosił 2600 mV, a w przypadku elektrod stalowych 2000 mV. Bezpośrednio po zakończeniu polaryzacji odczekiwano 15 minut aby umożliwić odtworzenie się elektrochemicznej równowagi układu (przy interpretacji nie uwzględniano pierwszej zarejestrowanej krzywej woltamperometrycznej [2]).

Nasycanie roztworu mieszaniną gazów

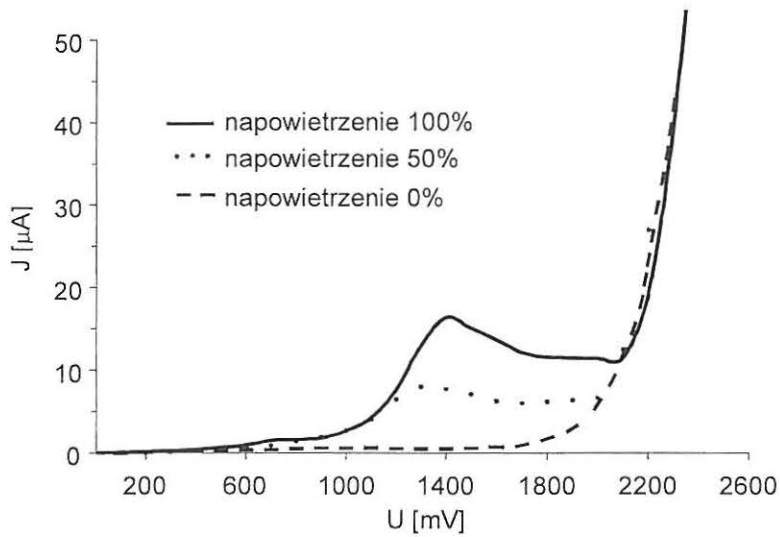
Natlenienie roztworu do określonego poziomu realizowano przepłukując go mieszaniną powietrza z azotem dozowanych w określonych proporcjach.

Znaleziono, że przy przepływie $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ stężenie tlenu w roztworze ustalało się po ok. 15 min. W eksperymentach przyjęto czas saturacji równy 30 minut. Po ustaleniu się stężenia w roztworze, strumień gazu (o przepływie $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) kierowano do zamkniętej przestrzeni nad roztworem. Pomiar rozpoczynano po 10 min. od skierowania gazu ponad powierzchnię roztworu.

Stosowano trzy stany napowietrzenia. Napowietrzenie maksymalne uzyskiwano nasycając powietrzem roztwór i atmosferę ponad nim. Przyjęto, iż takie nasycenie roztworu odpowiada 100% stężeniu tlenu. Za zerowe przyjęto jego stężenie w stanie całkowitego odpowietrzenia roztworu azotem. Wyrażone w znormalizowanej w ten sposób skali, względne napowietrzenia badanego roztworu wynosiły: 0%, 50% i 100%.

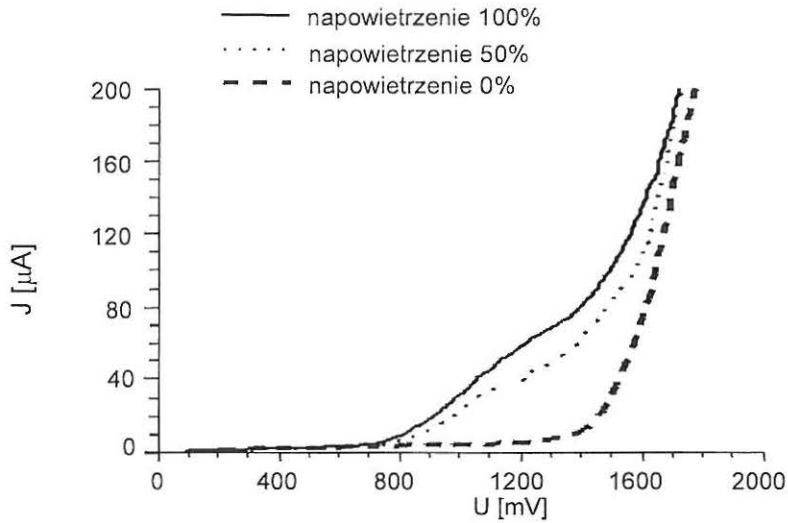
WYNIKI I DYSKUSJA

Na Rys. 1 przedstawiono krzywe woltamperometryczne otrzymane dla symetrycznego, dwuelektrodowego układu elektrod platynowych a na Rys. 2 krzywe dla układu elektrod stalowych.



Rys. 1. Krzywe woltamperometryczne otrzymane dla symetrycznego układu elektrod platynowych zarejestrowane w roztworze KCl.

Fig. 1. Current – voltage curves obtained for symmetric two platinum electrodes set in KCl solution.



Rys. 2. Krzywe woltamperometryczne otrzymane dla symetrycznego układu elektrod ze stali nierdzewnej zarejestrowane w roztworze KCl.

Fig. 2. Current – voltage curves obtained for symmetric set consisted of two steel electrodes in KCl solution.

Można zauważyć, że kształt krzywych jest uzależniony od stężenia tlenu a zatem, przy założeniu dostatecznie szybkiej reakcji redukcji, od gradientu stężenia tlenu.

Dla elektrod wykonanych z platyny obszar quasiplateau jest wykształcony w szerszym zakresie napięć (od 1400 mV do 2000 mV). W przypadku elektrod stalowych quasiplateau nie jest tak dobrze wykształcone ale wartość prądu w zakresie potencjałów od 1000 mV do 1500 mV jest zależna od gradientu stężenia tlenu.

Otrzymane wyniki stanowią punkt wyjścia do dalszych prac nad modyfikacją metody pomiaru gęstości strumienia tlenu.

WNIOSEK

Wymagające stosowania elektrody porównawczej układ Lemona i Ericksona [3, 4], jak również potencjostat Malickiego i Walczaka [8], mogą być zastąpione symetrycznym układem dwuelektrodowym, gdzie anoda i katoda są identyczne i zainstalowane obok siebie.

LITERATURA

1. **Bieganowski A.:** Ocena mikrodyfuzji tlenu w glebie na podstawie krzywej woltamperometrycznej redukcji tlenu. Rozprawa doktorska. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 1997.
2. **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. September 7-10, 1999, Lublin, Poland, 1999.
3. **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.
4. **Lemon E.R., Erickson A.E.:** Principle of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration. Soil Sci. 79, 383-392, 1955.
5. **Malicki M.A.:** Wpływ fizycznych właściwości gleby na elektryczne parametry układu elektrodygleba w aspekcie pomiaru jej wilgotności i zasolenia. Rozprawa habilitacyjna. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 1993.
6. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronovoltammetric determination of oxygen flux density in the soil. Int. Agrophysics, 13, 273-281, 1999.
7. **Malicki M.A., Kotliński J., Bieganowski A.:** A setup for automatic recording of the current-voltage relationship in the electrodes-soil system as applied for estimation of the soil oxygen microdiffusion. 6th International Conference on Agrophysics. 15-18 September 1997 Lublin, POLAND, 1997.
8. **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. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. 220, 447-451, 1983.

REFERENCE ELECTRODE ELIMINATION IN THE WOLTAMMETRIC MEASUREMENT OF THE OXYGEN FLUX DENSITY

Polish Academy of Sciences, Institute of Agrophysics im. Bohdana Dobrzańskiego
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, P.O.Box. 201, Poland
e-mail: Biegan@demeter.ipan.lublin.pl

Summary. Results of measurements of the oxygen flux density (OFD) using symmetric two-electrode (platinum or steel) system are presented. Current – voltage curves obtained in differently oxygenated solutions indicate possibility of elimination of reference electrode.

Keywords: OFD (Oxygen Flux Density), ODR (Oxygen Diffusion Rate), soil aeration measurement