

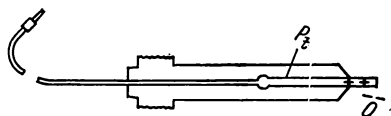
CZESŁAW ŚWIĘCICKI

POŁOWY APARAT DO POMIARÓW ZAWARTOŚCI TLENU W ROZTWORZE GLEBOWYM

Katedra Gleboznawstwa SGGW Warszawa

Utlenianie i redukcja decydują, jak wiadomo, o dynamice procesów glebotwórczych i o większości procesów biologicznych w glebach. Pomimo dość licznych badań pomiar tych reakcji nie został jeszcze całkowicie opanowany i nasuwa dużo trudności. Skłoniło to autora do podjęcia tego tematu.

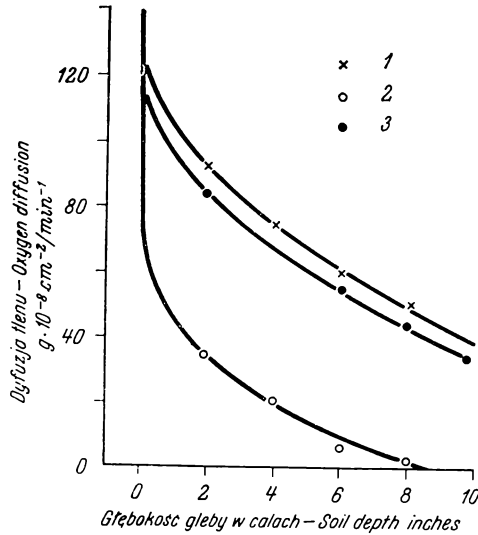
Pomiary tlenu w glebie mogą być wykonywane w powietrzu glebowym (Cline i Erickson [2, 4], Dojarenko, Jastrebowa, Kaczinskij, Raney, Richard, Święcicki [5], Wiernandskij, Zonn i inni), jak również w roztworach glebowych (Cline i Erickson [2] Erickson i Van Doren [3], Antipow-Karatajew, Kellerman, Tomaszewski i inni).



Rys. 1. Schemat mikroelektrody platynowej
Schematic representation of the platinum microelectrode

W czasie elektrodializy na powierzchni elektrody platynowej (katodowej), redukującej tlen, można obliczyć dyfuzję tlenu lub zawartość tlenu w roztworze. Analogicznie na tej zasadzie mogą być wykonane pomiary tlenu w roztworze glebowym. Ruch dyfuzji tlenu powstaje między anodą a katodą, tj. między większą jego koncentracją a mniejszą. Płynący do katody tlen jest na niej redukowany. Na powierzchni elektrody platynowej każdy jon tlenowy oddaje dwa elementarne ładunki elektryczne. Dzięki temu w układzie powstaje różnica potencjałów, którą możemy

mierzyć. Natężenie przepływającego prądu jest zależne od ilości dyfundującego i zredukowanego tlenu. Według Lemona i Ericksona dyfuzja tlenu w roztworach glebowych zmniejsza się wraz z głębokością (rys. 2). Stwierdzono, że w tych samych poziomach występuje pewna zależność między



Rys. 2. Zależność pomiędzy głębokością gleby i dyfuzją tlenu mierzonego elektrodą platynową po 5 min (wg Lemona i Ericksona)

wielkość agregatów glebowych: 1 — 3,0—1,6 mm, 2 — 1,6—0,8 mm, 3 — < 0,8 mm

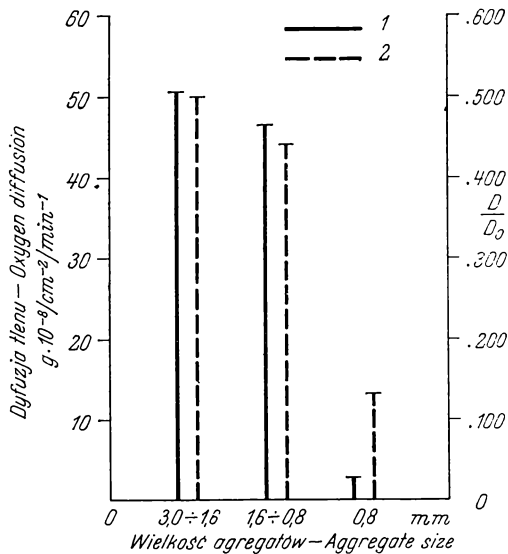
Correlation between soil depth and oxygen diffusion, measured with the platinum electrode after 5 min (after Lemon and Erickson)

size of soil aggregates: 1 — 3,0—1,6 mm, 2 — 1,6—0,8 mm, 3 — < 0,8 mm

dyfuzją tlenu w powietrzu glebowym i dyfuzją tlenu w roztworze glebowym (rys. 3). Określono także wielkość krytyczną dyfuzji tlenu, której przekroczenie powoduje zahamowanie wzrostu roślin (rys. 4 i 5). Wielkość ta została określona jako równa $0,1 \left(\frac{Dg}{Dp} \right)$ natomiast z doświadczeń Lemona i Ericksona wynika, że liczba graniczna leży w przedziale 30—40 $g \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1} \text{ O}_2$. Z badań autorów można sądzić, że wielkości te są bardzo zbliżone do współczynnika równego $0,3—0,4 \left(\frac{Dg}{Dp} \right)$.

Aktywna powierzchnia korzeni roślin pokryta jest błoną wodną i w związku z tym występują tu zjawiska dyfuzji na granicy faz: faza powietrzna w przestworach glebowych, faza wodna na zewnątrz korzenia, ścianka z komórek korzenia, błona wodna wewnątrz korzenia. W czasie

oddychania roślin zachodzi dyfuzja tlenu od fazy powietrznej gleby przez fazę wodną zewnętrzną, ściankę komórkową do fazy wodnej wewnątrz korzenia. Dyfuzja tlenu w oddychającym korzeniu przebiega w kierunku mniejszej koncentracji, tak jak w roztworze glebowym w kierunku redukującej elektrody platynowej.



Rys. 3. Dyfuzja tlenu zmierzona w roztworach glebowych mikroelektrodą platynową i w powietrzu glebowym $\left(\frac{D}{D_0}\right)$ zmodyfikowaną metodą Raney'a na głębokości 8 cali (wg Lemona i Ericksona)

1 — gramów $\cdot 10^{-8}$ tlenu/cm⁻² /min⁻¹, 2 — $\frac{D}{D_0}$

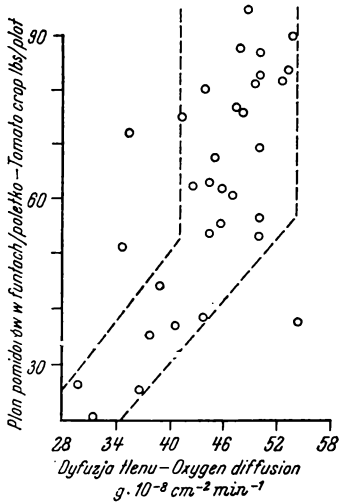
Oxygen diffusion measured with the platinum microelectrode in soil solutions and in soil air $\left(\frac{D}{D_0}\right)$ with a modified Raney method at 8 inches depth (after Lemon and Erickson)

1 — gram $\cdot 10^{-8}$ oxygen/cm⁻² /min⁻¹, 2 — $\frac{D}{D_0}$

ZASADA POMIARÓW

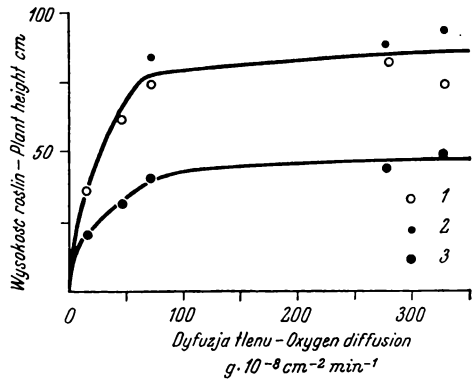
W wyniku redukcji tlenu na powierzchni elektrody platynowej powstaje prąd elektryczny. Prąd o stałym natężeniu może powstać również wskutek dyfuzji tlenu w kierunku elektrody platynowej z otaczającego roztworu wodnego. Stwierdzono, że zjawisko to, podobnie jak w polarografii, występuje między mikroelektrodą platynową i dobrze wysyconą

elektrodą kalomelową lub węglową przy napięciu 0,8 V. Wskutek redukcji koncentracja jonów tlenu na powierzchni elektrody platynowej jest równa zero, w związku z tym tlen dyfunduje z otaczającego roztworu w jej



Rys. 4. Zależność pomiędzy dyfuzją tlenu i plonem pomidorów z poletek (wg Ericksona i Van Dorena)

Correlation between oxygen diffusion and tomato crop on the plots (after Erickson and Van Doren)



Rys. 5. Zależność między dyfuzją tlenu a wysokością grochu w 80 dni po posadzeniu na trzech poziomach nawożenia (wg Cline'a i Ericksona)
nawożenie: 1 — wysokie, 2 — średnie, 3 — niskie

Correlation between oxygen diffusion and height of pea plants after 80 days
fertilizer doses: 1 — high, 2 — medium, 3 — small

kierunku. Dyfuzja może być mierzona na podstawie prawa Ficka. Prąd dyfuzyjny zależy od redukcji tlenu na powierzchni platyny, od stopnia dopływu tlenu do elektrody i jego koncentracji:

$$i_t = nFAf_{x=0,t} = nFAD \left(\frac{dc}{dZ} \right)_{x=0,t},$$

gdzie:

i_t — ilość prądu wyrażona w amperosekundach w określonym czasie,
 n — ilość elektronów zużyta na zredukowanie molekuly tlenu. We wzorze tym Davies i Brink przyjęli, że $n = 4$,

F — liczba Faraday'a = 96 500 coulombów,

A — powierzchnia elektrody w cm^2 ,

$f_{x=0,t}$ — ilość dyfundujących drobin tlenu na sekundę w określonym czasie,

D — współczynnik dyfuzji tlenu,

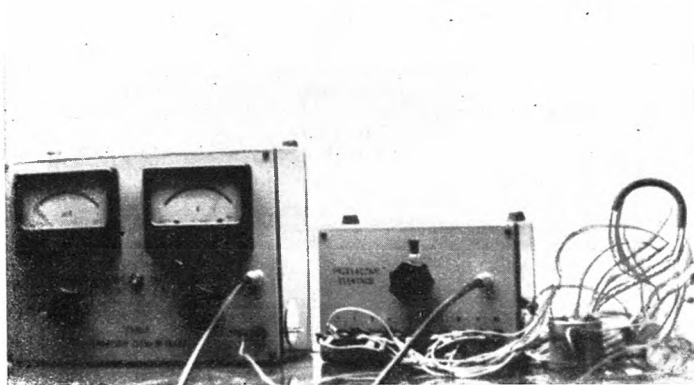
C — koncentracja tlenu w molach (cm^3 z odległości x cm od powierzchni elektrody w ciągu t sekund po rozpoczęciu dyfuzji).

Na podstawie tego równania może być obliczona ilość dyfundujących drobin tlenu w określonym czasie.

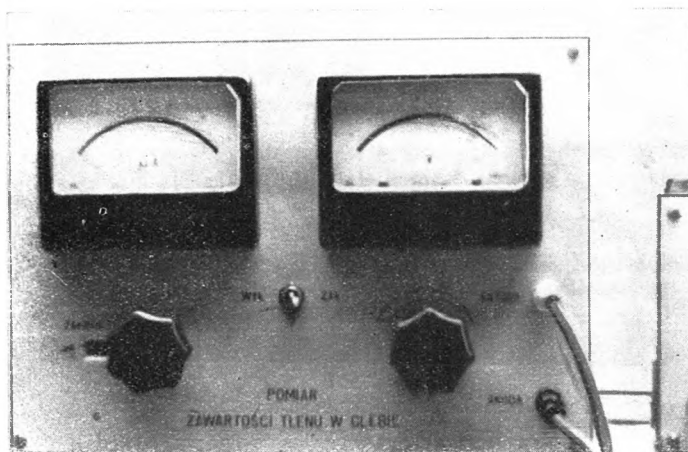
OPIS APARATU¹

Aparat składa się z trzech części:

— z urządzenia pomiarowego z woltomierzem i mikroamperomierzem, zasilanego z dwóch półtorawoltowych baterijek (typ R14 lub R6) (rys. 6 i 7).



Rys. 6. Zestaw aparatury do pomiarów tlenu w glebie
Set of apparatus for measurement of oxygen in the soil

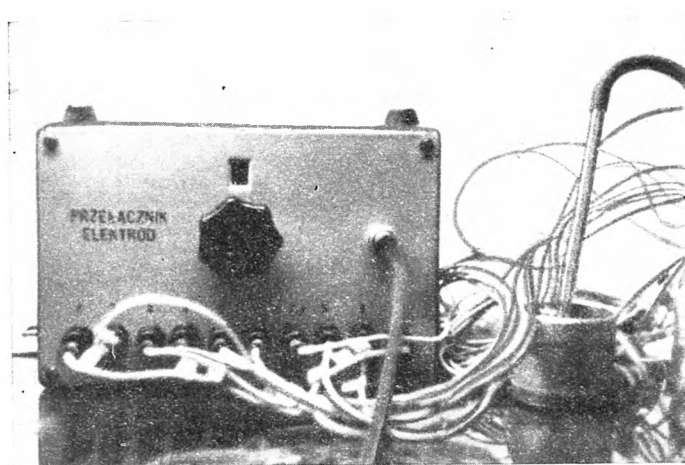


Rys. 7. Aparat do pomiarów tlenu w glebie
Apparatus for measurement of oxygen in the soil

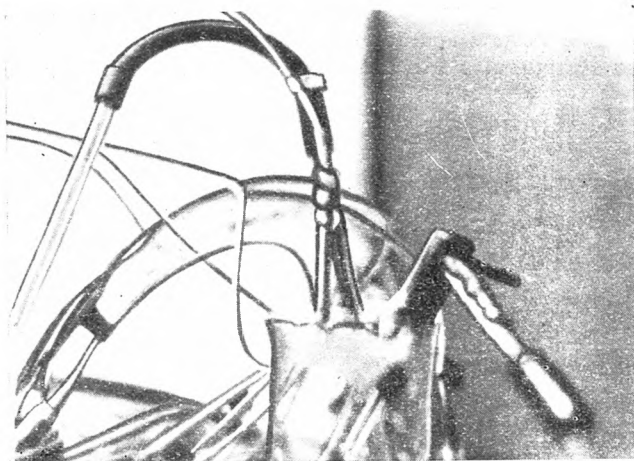
¹ Aparat ten został wykonany w Katedrze Miernictwa Elektrycznego P.W. przez mgr Stabrowskiego wg projektu autora.

Urządzenie to ma obudowę metalową z przykrywą;

— przełącznika mikroelektrod katodowych i platynowych (rys. 8) w obudowie metalowej z przykrywką;



Rys. 8. Przełącznik elektrod
Commutator of electrodes



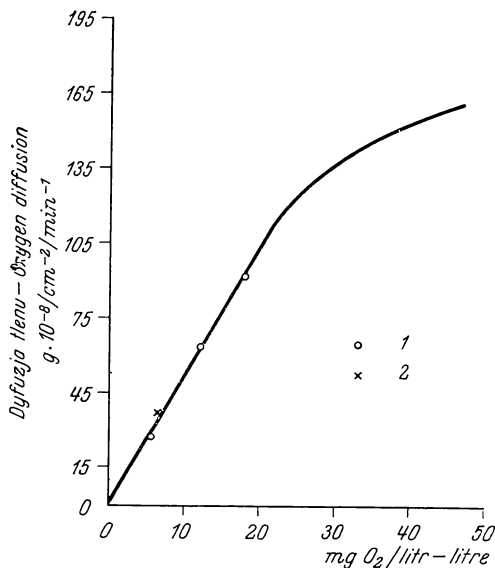
Rys. 9. Elektrody platynowa i kalomelowa
Kalomel and platine electrodes

— kompletu (10 sztuk) mikroelektrod platynowych ($d = 0,8$ mm, $h = 4$ mm) w obudowie plastikowej (w celu uniknięcia pomyłek i ułatwienia pomiarów każda elektroda jest numerowana na obu końcach) oraz anody

kalomelowej (rys. 9). Aparat jest przystosowany do badań polowych, daje się łatwo przenosić, a dzięki zastosowaniu baterijek jest niezależny od źródła prądu.

SPOSÓB WYKONYWANIA POMIARÓW

Po wykonaniu odkrywki i rozpoznaniu typologicznym ostrożnie wbijamy mikroelektrody platynowe ok. 5 cm w głąb poszczególnych poziomów glebowych. Elektrode kalomelową łączymy za pomocą mostka agarowego z małym wgłębieniem (5—10 cm), wykonanym w poziomie A_1 , po czym glebę dokoła anody wysycamy nasyconym roztworem KCl. Aparat uruchamiamy przy napięciu 0,8 V. Po 5 min dokonujemy pomiaru (w mikroamperach) manipulując regulatorem natężenia prądu i numeratorem elektrod. Całkowity czas pomiarów trwa 6—7 min (dla 10 punktów). Poza tym mierzy się temperaturę gleby przy punktach pomiarów oraz ciśnienie atmosferyczne.



Rys. 10. Krzywa dyfuzji tlenu w roztworze $K_2Cr_2O_7$ w zależności od koncentracji O_2
1 — w roztworze $K_2Cr_2O_7$, 2 — w wodzie

Curve of oxygen diffusion in $K_2Cr_2O_7$ solution in dependence upon O_2 concentration
1 — in $K_2Cr_2O_7$ solution, 2 — in water

Tabela 1

Pomiary tlenu w glebach w polu - Field measurements of soil oxygen

| Data Date | Poziom Horizon | Skład mechaniczny Gleba Mechan. composition Soil | Głębokość Depth cm | Numer elektrody Electrode Nr. | Dyfuzja O ₂ O ₂ diffusion 10 ⁻⁸ g. cm ⁻² . min ⁻¹ | Zawartość C ₂ content mg/litr | Redoks potencjał Redox potential mV |
|--|-------------------|---|--------------------------|--|--|--|---|
| Gleba pseudobielicowa - Warszawa, Rakowiecka 8 Pseudopodzól - Warsaw, Rakowiecka 8 | | | | | | | |
| 27.7.65 | A ₁ | Utwór pyłowy zwykły Ordinary silt loam | 10 | 2 | 58,4 | 7,10 | |
| | | | | 5 | 35,4 | 4,50 | |
| | | | | 8 | 50,4 | 6,05 | |
| | A ₁ | Utwór pyłowy zwykły Ordinary silt loam | 20 | 4 | 23,6 | 2,85 | |
| | | | | 7 | 17,9 | 2,16 | |
| | | | | 10 | 19,8 | 2,40 | |
| | A ₃ | Utwór pyłowy zwykły Ordinary silt loam | 35 | 8 | 35,9 | 4,35 | |
| | | | | 1 | 23,6 | 2,85 | |
| | | | | 5 | 24,5 | 2,97 | |
| | B | Utwór pyłowy zwykły Ordinary silt loam | 50 | 3 | 48,0 | 5,76 | |
| | | | | 6 | 1,4 | 0,17 | |
| | | | | 9 | 41,0 | 4,95 | |
| Czarna ziemia starego terasu Wisły - Wilanów Black earth from the old Vistula terrace - Wilanów | | | | | | | |
| 15.10.65 | A ₁ | Piasek gliniasty mocny Loamy medium sand | 5 | 1, 2 | 8,0 | 0,97 | 137 |
| | A ₁ | Piasek gliniasty mocny Loamy medium sand | 20 | 3, 4 | 1,7 | 0,17 | 160 |
| | Go/C | Piasek gliniasty mocny Loamy medium sand | 40 | 5, 6 | 10,4 | 1,25 | 82 |
| | Gr/D ₁ | Piasek gliniasty mocny Loamy medium sand | 58 | 7, 8 | 3,5 | 0,43 | 210 |
| | D ₂ | Piasek luźny Loose sandy soil | 70 | 9, 10 | 15,3 | 1,82 | 317 |
| Gleba mułowo-torfowa z doliny rzeki Cny* Peat soil from Cna river valley | | | | w wodach glebowo- gruntowych in soil ground- waters | | 0,9-3,7 | |
| Torf nizinny w miejscowości Nacinne* Lowmoor peat soil from Nacinne | | | | | | 0,4-1,9 | |

* wg J.Tomaszewskiego - After J.Tomaszewski

Na podstawie uzyskanych danych można obliczyć zawartość tlenu w mg O₂ na litr roztworu glebowego. Stwierdzono, że do pewnych granic pomiędzy koncentracją tlenu w roztworze i dyfuzją występuje zależność liniowa (rys. 10). Stopień wysycenia roztworu glebowego tlenem obliczamy na podstawie temperatury gleby w °C i ciśnienia atmosferycznego uwzględniając rozpuszczalność tlenu w wodzie w warunkach, w których dokonuje się badań (tab. 2).

T a b e l a 2

Ilość tlenu nasycającego 1 litr wody przy podanej temperaturze i ciśnieniu atm. = 760 mm (wg Winklera)
Oxygen amounts saturating 1 liter of water at the given temperatures and atm. pressure 760 mm (after Winkler)

| t°C | Tlen - Oxygen O ₂ | | t°C | Tlen - Oxygen O ₂ | | t°C | Tlen - Oxygen O ₂ | |
|-----|---------------------------------|-------|-----|---------------------------------|-------|-----|---------------------------------|------|
| | cm ³ | mg | | cm ³ | mg | | cm ³ | mg |
| 0 | 10,19 | 14,56 | 9 | 8,06 | 11,52 | 17 | 6,75 | 9,65 |
| 1 | 9,91 | 14,16 | 10 | 7,87 | 11,25 | 18 | 6,61 | 9,45 |
| 2 | 9,64 | 13,78 | 11 | 7,69 | 10,99 | 19 | 6,48 | 9,26 |
| 3 | 9,39 | 13,42 | 12 | 7,52 | 10,75 | 20 | 6,36 | 9,09 |
| 4 | 9,14 | 13,06 | 13 | 7,35 | 10,50 | 21 | 6,23 | 8,90 |
| 5 | 8,91 | 12,73 | 14 | 7,19 | 10,28 | 22 | 6,11 | 8,73 |
| 6 | 8,68 | 12,41 | 15 | 7,04 | 10,06 | 23 | 6,00 | 8,58 |
| 7 | 8,47 | 12,11 | 16 | 6,89 | 9,85 | 24 | 5,89 | 8,42 |
| 8 | 8,26 | 11,81 | | | | 25 | 5,78 | 8,26 |

Stopień wysycenia wody tlenem przy 20°C → a

$$a = \frac{4,5 \cdot 100}{9,09} = 49,6\%$$

gdzie 4,5 to pomierzona ilość tlenu w roztworze glebowym.

Poprawka na ciśnienie atmosferyczne:

$$x = \frac{a \cdot b}{760},$$

gdzie b to ciśnienie atmosferyczne w chwili pomiaru.

Aparat jest w ten sposób zbudowany, że przełącznik elektrod może być w każdej chwili odłączony i użyty do pehametru bateryjnego (np. firmy Tychy lub Lautenschlägera). W ten sposób za pomocą tych samych elektrod może być oznaczony w glebie redoks potencjał w mV.

OMÓWIENIE DOKONANYCH POMIARÓW

Z przytoczonych pomiarów (tab. 1) wynika, że występują znaczne różnice pomiędzy stosunkami tlenowymi gleby pseudobielicowej, wytworzonej z utworu pyłowego na glinie zwałowej z posesji SGGW na Rakowieckiej, i czarnej ziemi, wytworzonej z utworów starego tarasu Wisły z okolic Wilanowa. Widać również pewne wahania pomiędzy równoległymi oznaczeniami (są one szczególnie wielkie w głębszych poziomach), które są prawdopodobnie zależne od tego, czy elektroda platynowa została umieszczona w zewnętrznej części gruzelka, czy też w jego wnętrzu (co oczywiście trudne jest do skontrolowania, ponieważ elektrody umieszczamy na pewnej głębokości w glebie. Największe ilości tlenu wystąpiły w poziomach akumulacyjnych do 10 cm głębokości (7,1 mg O₂ na litr w glebie pseudobielicowej), natomiast najmniejsze ilości — w poziomach glejowych redukcyjnych czarnej ziemi, wytworzonych z ilu (0,43 mg O₂ na litr).

Zamiast wyrażać ilość tlenu w mg na litr możemy wielkość tę podać jako tzw. pO₂, które oznacza ujemny logarytm ze stężenia jonów tlenowych w litrze roztworu. Jak wynika ze wstępnych porównań pomiarów zawartości tlenu i redoks potencjałów, ścisłym pomiarem zawartości tlenu jest „red potencjał”, natomiast redoks potencjał w roztworze glebowym jest wielkością przybliżoną, zależy bowiem od szeregu czynników niewymiernych.

LITERATURA

- [1] Antipow-Karatajew I. N.: *Chimja i fizyko-chimja poczw SSSR. Poczwo-wiedien.*, 11, 1957.
- [2] Cline R. A., Erickson A. E.: The effect of oxygen diffusion rate and applied fertilizer on the growth, yield and chemical composition of peas. *Soil Sci. of America Proc.*, v., 25, nr 5, September-October, 333—335.
- [3] Erickson R., Van Doren D. M.: The relation of plant growth and yield to soil oxygen availability. *Transactions*, v. III, 7th Intern. Congress of Soil Sci., Madison, Wisc. USA, IV. 54.
- [4] Lemon E. R., Erickson A. E.: The measurement of oxygen diffusion in the soil with a platinum microelectrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16, nr 2, April.
- [5] Święcicki C.: *Roczn. Glebozn.*, t. 9, 1961.
- [6] Tomaszewski J.: *Nauka o glebie*. PWRiL, Warszawa.

Ч. СВЕНЦИЦКИ

ПОЛЕВОЙ АППАРАТ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

Кафедра Почвоведения Варшавской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Аппарат состоит из вольтметра, миллиамперметра и переключателя полюсов. Измерения содержания кислорода или его диффузии в почвенных растворах проводятся в полевых условиях, вбивая в определенные горизонты профиля почвы платиновые микроэлектроды с наконечниками размерами 4 мм × 0,8 мм Φ , а также и плотно насыщенной каломельный электрод.

Если в образовавшейся таким образом цепи, в течении 5 минут будет проходить ток 0,8 V напряжения, наступит диффузия кислорода из раствора к катоду, на котором кислород освобождается от двух элементарных электрических зарядов. В результате образуется напряжение, зависящее от скорости прохода кислорода, которое определяется миллиамперами.

Измерения содержания кислорода в воде по методу Винклера как и по вышеуказанному методу привели к положительным результатам.

Диффузию кислорода посчитываем на основании закона Фикка, а содержание кислорода на основании эмпирической кривой.

C. SWIĘCICKI

A FIELD INSTRUMENT FOR OXYGEN MEASUREMENT IN SOIL SOLUTIONS

Department of Soil Science, Warsaw Agricultural University

Summary

The set comprises a voltmeter, a miliampeter and an electrode switch. The oxygen contents or oxygen diffusion in soil solutions are measured in the field by inserting into the selected horizons of the soil profile platinum microelectrodes (4 mm length platinum Φ 3.8 mm) and a well saturated calomel electrode. If a 0.8 V current flows during 5 minutes through the circuit formed in this manner, oxygen diffusion from the solution to the cathode, in which the oxygen releases two elemental charges. The resulting current intensity, which depends from the velocity of oxygen flow, is measured in microamperes.

Measurements of oxygen contents in water, made with Winklers'a and the present method, showed good agreement.

The oxygen diffusion is calculated on basis of Fick's law, while the oxygen content is determined by means of an empirical curve.

