

ALGORYTM WYZNACZANIA QUASIPLATEAU KRZYWEJ WOLTAMPEROMETRYCZNEJ REDUKCJI TLENU

A. Bieganowski

Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
e-mail: biegan@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie. Przedstawiono algorytm umożliwiający wyznaczanie quasiplateau krzywej woltamperometrycznej redukcji tlenu cząsteczkowego. Quasiplateau zostało zdefiniowane średnią z odczytania badanego punktu na krzywej. Dzięki temu, przy wyznaczaniu potencjalnej gęstości strumienia tlenu metodą woltamperometryczną, unika się subiektywnego wyboru przedziału całkowania.

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

WSTĘP

Wyznaczanie potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie [4] metodą woltamperometryczną opiera się o analizę krzywej woltamperometrycznej redukcji tlenu cząsteczkowego na platynowej katodzie [1,7]. Określona w ten sposób wielkość nazwana została *OFD* (oxygen flux density).

Metoda jest oparta o wyznaczenie całki z zależności prądu w funkcji potencjału, $J(U)$, w przedziale, w którym dominującą na katodzie reakcją jest redukcja tlenu cząsteczkowego. Uzyskana wartość całki jest przeliczana na ładunek, a ten stanowi podstawę wyliczenia *OFD* [7].

Przedział całkowania odpowiada obszarowi quasiplateau krzywej woltamperometrycznej, ponieważ ilość tlenu, który redukuje się na katodzie jest limitowana jedynie dyfuzyjnością ośrodka (tzn. cały tlen, który dodyfunduje do katody jest redukowany).

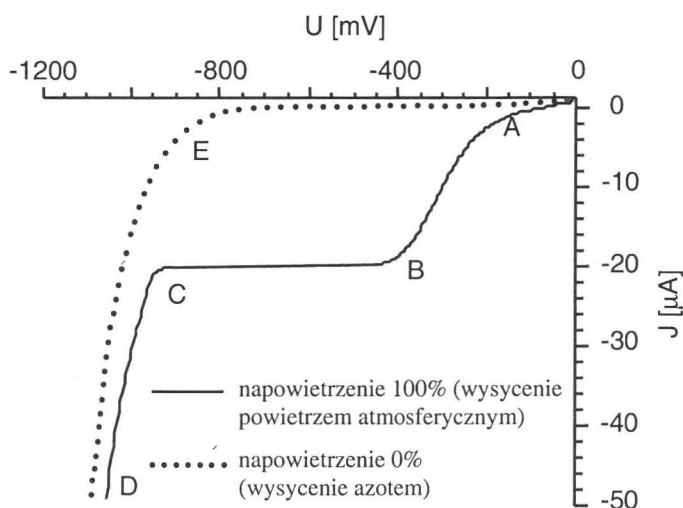
Problem, jaki pojawia się przy wykorzystaniu tej metody polega na wyborze przedziału całkowania [2]. Analizując dane przytoczone przez Bieganowskiego [1]

można określić, że dla różnie napowietrzonych wodnych ekstraktów glebowych średnia względna niepewność wyniku związana z wyborem przedziału całkowania wynosi ok. 4%, podczas gdy niepewność maksymalna wynosi ok. 12%. Wydaje się pewne, że dla próbek glebowych o różnej wilgotności niepewność będzie większa.

Celem pracy jest opracowanie algorytmu pozwalającego na zobiektywizowanie wyboru przedziału całkowania w obliczeniach OFD.

ANALIZA KSZTAŁTU KRZYWEJ WOLTAMPEROMETRYCZNEJ

Analizując krzywą woltamperometryczną, $J(U)$, otrzymywaną przy potencjale platynowej katody zmieniającym się w zakresie od 0 do -1200 mV, można zauważyć kilka charakterystycznych dla niej punktów.



Rys. 1. Przykładowe wyidealizowane krzywe woltamperometryczne dla różnych natlenień roztworu [1]. Wartości potencjału podano w odniesieniu do nasyconej elektrody kalomelowej.

Fig. 1. The examples of idealized current-voltage curves obtained in differently aerated solution [1]. The potential is referred to saturate calomel electrode.

Przykładowe, wyidealizowane krzywe woltamperometryczne $J(U)$, przy skrajnie różnych natlenieniach roztworu, są przedstawione na Rys. 1 [1]. W przypadku roztworu natlenionego, dla wartości potencjału katody leżącej pomiędzy zerem a potencjałem odpowiadającym punktowi A, prąd w układzie jest praktycznie

pomijalny. Nazywany jest on prądem szczątkowym i jest powodowany śladową redukcją składników roztworu. Przy polaryzacji katody odpowiadającej punktowi A następuje przekroczenie progowego napięcia redukcji tlenu. Od tego napięcia począwszy, na powierzchni platyny rozpoczyna się redukcja tlenu cząsteczkowego. Odcinek krzywej AB odpowiada narastaniu prądu ze względu na coraz większą liczbę cząstek tlenu redukowanych na platynie. Prąd wzrasta do wartości odpowiadającej napięciu w punkcie B. Poniżej tego napięcia prąd w układzie nie rośnie, ponieważ gęstość strumienia tlenu dyfundującego do katody jest ograniczona dyfuzyjnością ośrodka. BC to zakres plateau. Ponieważ prąd w tych granicach napięcia jest ograniczony dyfuzją, nazywa się go prądem dyfuzyjnym. Teoretycznie prąd dyfuzyjny nie zależy od przyłożonego napięcia (pochodna $\partial J/\partial U = 0$). W praktyce nachylenie tego odcinka krzywej w stosunku do osi napięcia jest różne od zera. Punktem charakterystycznym krzywej $J(U)$ jest punkt C. Przy polaryzacji katody odpowiadającej temu punktowi następuje przekroczenie napięcia redukcji jonów wodorowych w reakcji elektrolizy wody. Gwałtowny wzrost prądu w przedziale napięć odpowiadających punktom CD, jest spowodowany narastającą (wraz z napięciem) liczbą redukowanych jonów wodorowych podczas elektrolizy wody. Odcinek AC krzywej jest nazywany falą tlenową.

Jak widać na dyskutowanym rysunku, w przypadku roztworu odtlenionego fala tlenowa nie występuje. W przedziale potencjału (0E) prąd praktycznie nie płynie. W punkcie E następuje przekroczenie napięcia redukcji kationów wodorowych przy elektrolizie wody, jak wspomniano wyżej.

W odniesieniu do gleby kształty krzywych $J(U)$ podobne do przedstawionych na Rys. 1 można obserwować tylko w przypadku roztworów, zawiesin glebowych, przesączy i gleb nasyconych [5,8,9]. Należy jednak pamiętać, że w praktyce plateau zależności $J(U)$ nie występuje ze względu na sumowanie się prądów szczątkowego i prądu redukcji tlenu cząsteczkowego. Dlatego też pojęcie plateau zastępowane jest pojęciem quasiplateau.

Problem wyboru granic całkowania w metodzie woltamperometrycznej nie istniałby, gdyby kształt rejestrowanych krzywych był idealny (obecność plateau). W takim przypadku granicami całkowania byłyby granice przedziału potencjałów odpowiadających punktom B i C dla przypadku 100% napowietrzenia i przedziału 0E dla przypadku odpowietrzenia. Ponieważ jednak realne krzywe obiegają od idealnych brak jest, w kategoriach praktycznych, procedury wyznaczania punktów B i C pozwalających w obiektywny sposób określić obszar quasiplateau.

MATERIAŁ I METODA

Badano maksymalnie napowietrzone roztwory chlorku potasu o następujących przewodnictwach: 0,0003; 0,0013; 0,0048; 0,0082; 0,0170; 0,0416; 0,0641; 0,1095; 0,221; 0,223; 0,357; 0,475; 0,575; 0,602; 0,712; 1,069; 1,084; 1,447; 1,530; 1,919; 1,985 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Przeprowadzenie badań w roztworach było konieczne, ponieważ zapewniają one odtwarzalność środowiska pomiarowego, co jest niezbędne dla walidacji samej metody.

Pomiary przeprowadzono na specjalnie do tych celów zaprojektowanym i wykonanym woltamperometrze umożliwiającym automatyczne kontrolowanie potencjału katody [6].

Krzywe rejestrowano w układzie trójelektrodowym [6]:

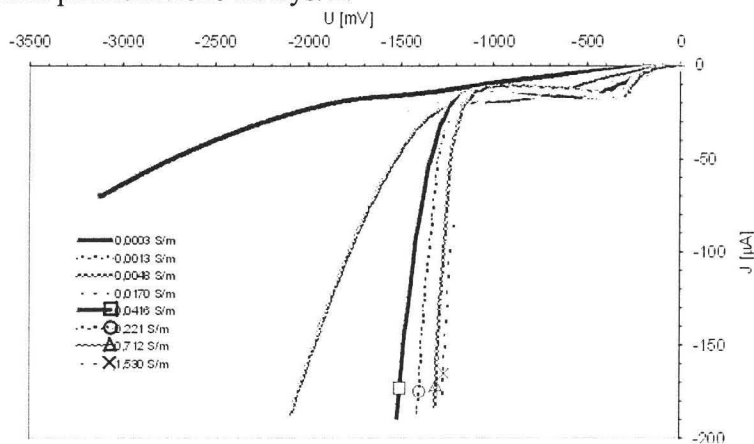
- katoda platynowa o średnicy 0,5 mm i długości 10 mm
- stalowa anoda o średnicy 2 mm i długości 50 mm
- elektroda porównawcza - nasycona elektroda kalomelowa (NEK)

Prędkość zmian potencjału katody ΔU wynosiła $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [3].

WYNIKI I DISKUSJA

Krzywe woltamperometryczne

Wybrane krzywe woltamperometryczne otrzymane w roztworach o różnej konduktywności przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Wybrane krzywe woltamperometryczne otrzymane w roztworach o różnej konduktywności. Potencjał odniesiony jest do nasyconej elektrody kalomelowej.

Fig. 2. Selected current-voltage curves obtained in solutions with different conductivity. Potential is referred to saturated calomel electrode.

Analizując wykresy z tego rysunku widać, że dla niższych konduktywności roztworu ($0,0003$ i $0,0013 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) quasiplateau nie wykształca się tak wyraźnie jak w roztworach o wyższej konduktywności. Począwszy od konduktywności $0,0048 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ można już mówić o w „pełni” wykształconym quasiplateau.

Warto również zauważyć, że wraz ze wzrostem konduktywności roztworu zawęża się obszar quasiplateau (tzn. obszar ten występuje w mniejszym zakresie potencjałów). Zjawisko to powinno być uwzględnione w obliczeniach OFD metodą woltamperometryczną.

Algorytm wyznaczania obszaru quasiplateau

W trakcie rejestracji krzywej woltamperometrycznej potencjał jest zmieniany tak, że każdy następny pomiar prądu dokonywany jest dla jego niższej wartości. Zaproponowany algorytm wyznaczania obszaru quasiplateau w punkcie (U_n, J_n) oparty jest na porównaniu wartości prądu otrzymanych dla niższych potencjałów z wynikami otrzymanymi dla potencjałów wyższych.

Formuła pozwalające określić czy dany punkt (U_n, J_n) jest położony w obszarze quasiplateau (niewielkich zmian prądu) jest następująca:

$$\text{jeśli } [\text{średnia } (J_{n-5} : J_{n-3}) > 1,05 \times \text{średnia } (J_{n+3} : J_{n+5})] \quad \text{to} \quad \begin{array}{l} \text{punkt należy do zakresu} \\ \text{quasiplateau} \end{array} \quad (1)$$

Biorąc pod uwagę, że kształt realnie rejestrowanych krzywych odbiega od kształtu krzywych wyidealizowanych przyjęto, że jeśli pomiędzy wyznaczonymi w ten sposób punktami należącymi do obszaru quasiplateau wystąpią punkty, nie spełniające warunku (w oparciu o zastosowaną formułę) zostaną one pomimo to uznane za należące do obszaru quasiplateau. Innymi słowami obszar quasiplateau jest wyznaczany przez punkt o minimalnej i punkt o maksymalnej wartości potencjału, dla których formuła porównania wartości średnich przyjmuje wartość logiczną jeden.

Weryfikacja algorytmu wyznaczania obszaru quasiplateau

Na Rys. 3 przedstawiono krzywe woltamperometryczne z zaznaczeniem (poprzez wytłuszczenie) punktów, które przy zastosowaniu formuły 1 zostały zaliczone do obszaru quasiplateau. Krzywe te stanowią reprezentatywne przykłady.

Analizując wykresy otrzymane w roztworach KCl, można stwierdzić, że przyjęty algorytm wyznaczania obszaru quasiplateau jest poprawny. Poza wodą destylowaną ($0,0003 \text{ S m}^{-1}$) we wszystkich przypadkach wytłuszczona część krzywej pokrywa się z obszarem, który uznany może być za quasiplateau intuicyjnie. Fakt braku pozytywnej odpowiedzi modelu dla tak małego przewodnictwa jak woda destylowana nie stanowi problemu, ponieważ w rzeczywistych ekstraktach wodnych gleb, lub samych glebach przewodnictwo jest zawsze znacznie większe.

Należy również zauważyć pojawienie się punktów, które model uznaje za obszar quasiplateau, a które intuicyjnie do tego obszaru nie należą:

- dla przewodnictwa $0,0013 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ przy potencjałach ok. -2000 mV zmiana wartości prądu wraz ze zmianą potencjału przy elektrolizie wody jest na tyle niewielka, że przy zastosowaniu formuły z algorytmu uzyskuje się błędną odpowiedź. Zjawisko wolniejszych zmian wartości prądu przy niskich przewodnictwach roztworu jest zjawiskiem naturalnym (z tego też powodu zastosowany algorytm nie nadaje się dla wody destylowanej).
- dla przewodnictw $0,712$ i $1,530 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ przy potencjałach bliskich zeru. Jest to skutkiem zjawiska przesuwania się obszaru quasiplateau w kierunku niższych potencjałów (na Rys. 3 – w lewo).

Punkty te nie należą do zakresu quasiplateau i w algorytmie wyznaczającym ten obszar należy to uwzględnić poprzez dodanie nowych warunków:

- a) warunek odrzucający wartości w okolicach 0 mV

$$\text{jeśli } [(1,5 \times J_n) < J_{\text{śred}}] \text{ to punkt nie należy do zakresu quasiplateau} \quad (2)$$

- b) warunek odrzucający wartości przy potencjałach, gdzie występuje elektroliza wody

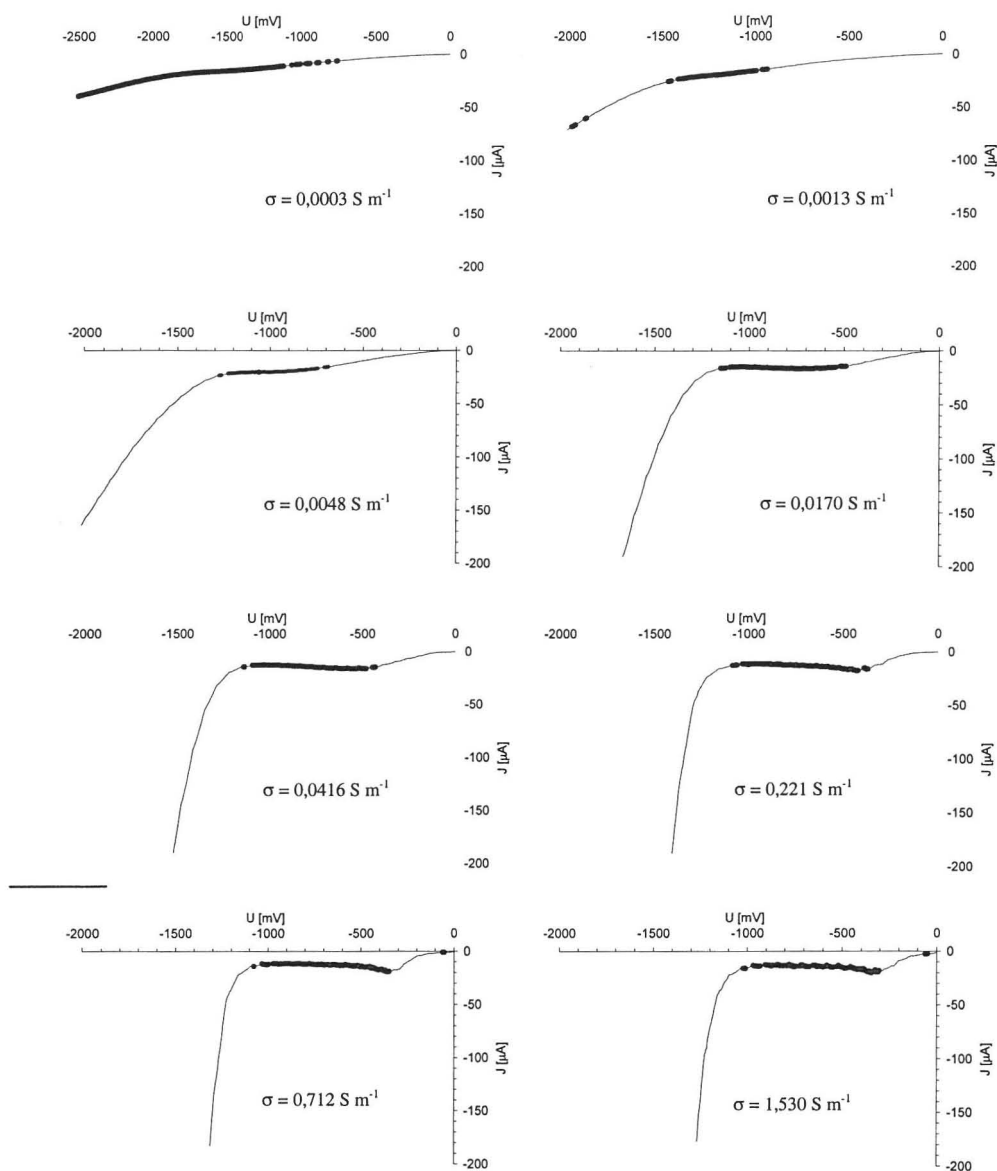
$$\text{jeśli } [J_n > (1,5 \times J_{\text{śred}})] \text{ to punkt nie należy do zakresu quasiplateau} \quad (3)$$

gdzie:

J_n – wartość prądu w rozpatrywanym punkcie (U_n, J_n)

$J_{\text{śred}}$ – średnia wartość prądu dla obszaru quasiplateau

Pojawienie się tych punktów nie ogranicza możliwości stosowania algorytmu.



Rys. 3. Wybrane krzywe voltamperometryczne otrzymane w roztworach o różnej konduktywności elektrycznej zasoleniu z zaznaczeniem punktów zakwalifikowanych przez przyjętą formułę (1) do obszaru quasiplateau. Potencjał odniesiony jest do nasyczonej elektrody kalomelowej.

Fig. 3. Selected current-voltage curves obtained in solutions of different electrical conductivity with marked points of quasiplateau range. Marked points are established according to formula (1).

Analiza wykresów dla praktycznie wszystkich roztworów (poza $0,0003 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) potwierdza przyjęte w modelu założenie uznania za obszar quasiplateau również tych punktów, które co prawda nie spełniają warunku wyrażonego w formule (1), ale leżą pomiędzy punktami spełniającymi ten warunek. Na przykład dla przewodnictwa $0,221 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ zarówno „odizolowane” punkty przy potencjałach ok. -380 mV jak i punkty przy potencjałach ok. -1070 mV zostają uznane za obszar quasiplateau.

WNIOSEK

Krzywa woltamperometryczna posiada quasiplateau, które może być zdefiniowane średnią z otoczenia badanego punktu $J(U)$.

Zaproponowany algorytm umożliwi wyznaczenie obszaru quasiplateau krzywej woltamperometrycznej redukcji tlenu cząsteczkowego. Dzięki temu przy wyznaczaniu potencjalnej gęstości strumienia tlenu metodą woltamperometryczną unika się subiektywnego wyboru przedziału całkowania.

PIŚMIENICTWO

1. **Bieganowski A.:** Rozprawa doktorska. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin 1998.
2. **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.
3. **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.
4. **Gliński J., Stępniewski W.:** Soil aeration and its role for plants. CRC Press Inc., Florida, USA, 1985.
5. **Malicki M.:** Measurements of redox potential and oxygen diffusion rate (ODR) in the soil. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 388, 115-127, 1990.
6. **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.
7. **Malicki M.A., Bieganowski A.:** Chronovoltammetric determination of oxygen flux density in the soil. *International Agrophysics*, 13, 273-281, 1999.
8. **Mc Intyre D.S.:** The platinum microelectrode method for soil aeration measurement. *Advances in Agronomy* 22:235-283, 1970.
9. **Stępniewski W.S.:** The usefulness of the tip-point micro electrode in the measurement of ODR in soil. *Roczniki Gleboznawcze* 30:15-23, 1979.

ALGORITHM OF DETERMINATION OF CURRENT-VOLTAGE CURVE
PARAMETERS IN VOLTAMMETRIC REDUCTION OF OXYGEN
IN THE SOLUTIONS

A. Bieganowski

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

Summary. The algorithm which makes possible the objective determination of the quasiplateau of current-voltage curve in voltammetric reduction of oxygen is presented. Quasiplateau was defined on the basis of mean value of the neighbourhood. This allows avoiding the subjective choice of the range of integration in the mathematical calculation of potential oxygen flux density.

Key words: oxygen flux density in the soil, ODR, OFD.