

OCENA STOPNIA ZASOLENIA ROZTWORU NA PODSTAWIE ANALIZY  
KSZTAŁTU KRZYWEJ WOLTAMPEROMETRYCZNEJ\*

*Andrzej Bieganowski*

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

**Streszczenie.** Przedstawiono metodę oceny zasolenia roztworu (definiowanego jako elektryczne przewodnictwo tego roztworu) na podstawie nachylenia prostej, wpasowanej w tę część krzywej woltamperometrycznej, która odpowiada redukcji jonów wodorowych w trakcie elektrolizy wody.

**Słowa kluczowe:** zasolenie roztworu, krzywa woltamperometryczna, metrologia agrofizyczna

WSTĘP

Elektrochemiczne metody oceny potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie i wyznaczenie na tej podstawie wskaźników ODR (oxygen diffusion rate) [3,4] lub OFD (oxygen flux density) [1,7] ugruntowały już swoją pozycję w metodologii pomiarowej agrofizyki [2,5].

Amperometryczna metoda Lemona i Ericksona [3,4] opiera się na wyznaczeniu wartości prądu redukcji tlenu,  $J$ , w układzie dwuelektrodowym (katoda platynowa i anoda NEK) przy określonym napięciu, najczęściej  $-650$  mV w odniesieniu do NEK. Biorąc pod uwagę pasożytniczy spadek potencjału w glebie podczas przepływu przez nią prądu redukcji tlenu i wynikającą stąd nieznaną rzeczywistego potencjału katody,  $U$ , w stosunku do roztworu glebowego, Malicki i Walczak udoskonalili metodę proponując trójelektrodowy układ potencjostatu [6], co umożliwiło pełne kontrolowanie tego potencjału.

---

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

Wprowadzenie metody woltamperometrycznej przez Malickiego i Bieganowskiego [1,7] podyktowane było trudnością z identyfikacją wyników otrzymanych metodą amperometryczną Lemona i Ericksona, których nie można interpretować w kategoriach potencjalnej gęstości strumienia tlenu w glebie [8].

Metoda woltamperometryczna pomiaru potencjalnej gęstości strumienia tlenu, OFD (oxygen flux density), wymaga rejestracji krzywej woltamperometrycznej stanowiącej podstawę dalszych obliczeń. Dla potrzeb wyznaczania OFD interpretowana jest ta część krzywej woltamperometrycznej, w której dominującą reakcją jest redukcja tlenu cząsteczkowego. Ponieważ dopływ tlenu do katody ograniczony jest dyfuzyjnością ośrodka, na krzywej woltamperometrycznej występuje w tym zakresie potencjałów quasiplateau (quasi, ponieważ w rzeczywistych roztworach i próbkach glebowych pochodna  $\delta I/\delta U$  nigdy nie jest równa zero).

Wydaje się jednak, że potencjalna gęstość strumienia tlenu w glebie nie jest jedyną informacją, jaką można uzyskać na podstawie analizy krzywej woltamperometrycznej.

Celem pracy była próba wykorzystania krzywej woltamperometrycznej do równoległej (z potencjalnym strumieniem tlenu, OFD) oceny zasolenia roztworu glebowego.

Zarówno w roztworach jak i w glebie pomiar zasolenia może być zrealizowany w oparciu o stosunkowo prosty pomiar ich konduktywności to, tym niemniej równoległa z OFD ocena zasolenia, w tym samym czasie i miejscu, co pomiar potencjalnej gęstości strumienia tlenu (bez dodatkowej aparatury), może znacząco pomóc w analizie procesów zachodzących w środowisku glebowym.

#### MATERIAŁ I METODA

Ocena zasolenia na podstawie krzywej woltamperometrycznej dotyczy gleb. Jednakże ze względu na fakt, że przedstawione w pracy wyniki stanowią dopiero początek badań nad przydatnością krzywej woltamperometrycznej do oceny zasolenia roztworu, w przedstawionej pracy zdecydowano się na badania w wodnych roztworach chlorku potasu. Takie podejście podyktowane było możliwością łatwego odtworzenia środowiska pomiaru jak również jego dużą stabilnością.

Do sporządzenia roztworów używano wody destylowanej (o przewodnictwie  $0,003 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) rozpuszczając w niej KCl cz.d.a. Otrzymany roztwór pozostawiany był w otwartym naczyniu na 24 godziny w termostatowanym pomieszczeniu, w temperaturze  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Po tym czasie mierzono elektryczne przewodnictwo roztworu. Pomiar ten wykonywano konduktometrem CC-215 firmy Elmetron

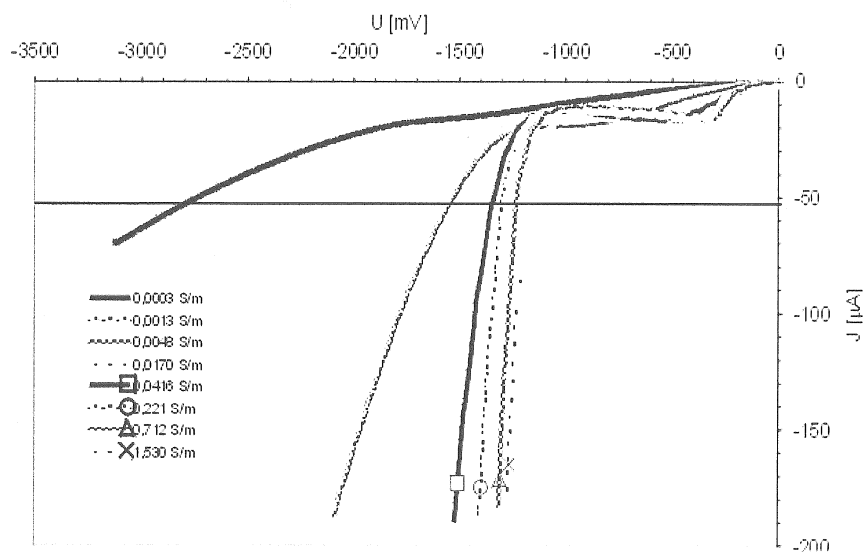
przy zastosowaniu elektrody EPS-2 Zakładu Produkcji Elementów Aparatury Fizykochemicznej.

Przebadano roztwory o następujących przewodnościach [ $S \cdot m^{-1}$ ]: 0,003 (woda destylowana); 0,0013; 0,0048; 0,0082; 0,0170; 0,0416; 0,0641; 0,1095; 0,221; 0,223; 0,357; 0,475; 0,575; 0,712; 1,069; 1,084; 1,447; 1,530; 1,919.

Krzywe woltamperometryczne rejestrowane były przy pomocy woltamperometru firmy FORTEST. Umożliwiał on pomiar w układzie trójelektrodowym z wykorzystaniem potencjostatu Malickiego i Walczaka [6]. Potencjał katody zmieniany był z prędkością  $4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Potencjał początkowy katody był taki sam dla wszystkich roztworów i wynosił 0 mV (w odniesieniu do NEK). Potencjał końcowy był różny dla poszczególnych roztworów, ponieważ woltamperometr ustawiony został na automatyczne zatrzymywanie pomiaru w momencie, gdy mierzony prąd osiągał wartość  $-180 \mu\text{A}$ .

#### WYNIKI I DYSKUSJA

Rysunek 1 przedstawia krzywe woltamperometryczne uzyskane dla wybranych przewodności roztworów.



Rys. 1. Przykładowe krzywe woltamperometryczne otrzymane w roztworach o różnym zasoleniu. Potencjał odniesiony jest do nasyconej elektrody kalomelowej

Fig. 1. Example current-voltage curves obtained in solutions with different salt content. Potential is referred to saturated calomel electrode

Analizie poddano wszystkie krzywe otrzymane w zakresie potencjałów, w których następuje elektroliza wody, a na katodzie zachodzi reakcja redukcji jonów wodorowych i wydzielanie gazowego wodoru. W każdym przypadku zależność prądu od potencjału,  $J(U)$ , można (w tym zakresie potencjału) opisać równaniem prostej. Nachylenie tak otrzymanych prostych zależy od przewodnictwa roztworu.

Problem, jaki pojawił się w trakcie prób dopasowania prostych do otrzymanych danych pomiarowych dotyczył wyboru potencjału progowego, od którego zależność  $J(U)$  wykazywała liniowość. Ze względu na fakt, że wartość tego potencjału zmienia się wraz z przewodnictwem roztworu (rys. 1) przyjęto algorytm, według którego odrzucane były wszystkie punkty, gdzie wartości bezwzględne prądu były mniejsze od  $60 \mu\text{A}$ . Do pozostałych punktów dopasowywano prostą i określano jej równanie. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

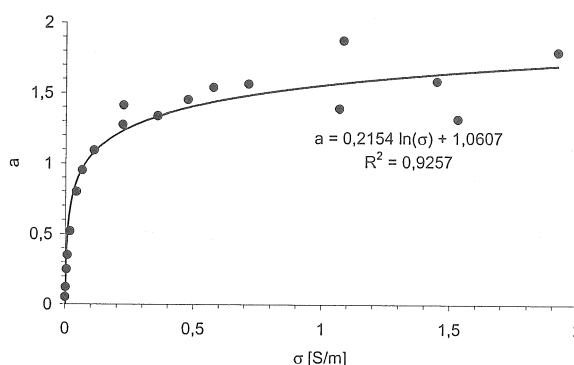
**Tabela 1.** Zestawienie parametrów i współczynników determinacji dopasowanych prostych

**Table 1.** Set of parameters and determination coefficients of the straight lines

Przewodnictwo Electrical conductivity ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Współczynnik kierunkowy prostej – a Slope – a	Wyraz wolny prostej – b Free term – b	Współczynnik determinacji $R^2$ Coefficient of determination $R^2$
0,0003	0,05	97,1	0,996
0,0013	0,12	176,1	0,997
0,0048	0,25	344,8	0,995
0,0082	0,35	467,0	0,995
0,0170	0,52	684,3	0,994
0,0416	0,80	1033,6	0,988
0,0641	0,95	1228,6	0,991
0,1095	1,09	1399,5	0,984
0,2210	1,28	1612,4	0,986
0,2230	1,41	1702,1	0,968
0,3570	1,34	1675,5	0,974
0,4750	1,45	1729,7	0,990
0,5750	1,54	1806,3	0,981
0,7120	1,57	1883,0	0,986
1,0690	1,39	1556,3	0,999
1,0840	1,88	2278,5	0,976
1,4470	1,59	1893,9	0,992
1,5300	1,32	1512,2	0,954
1,9190	1,79	2152,1	0,998

Rysunek 2 przedstawia zależność współczynnika kierunkowego dopasowanych prostych od przewodnictwa roztworu. Analiza wykresu prowadzi do wniosku, że wartości współczynników kierunkowych rosną wraz ze wzrostem zasolenia, przy czym dynamika zmian jest największa dla niskich wartości przewodnictwa roztworu. Dla roztworów bardziej zasolonych (wyższe przewodnictwa) zmiany te nie następują tak dynamicznie.

Widać, że analizowana zależność  $a = f(\sigma)$  ma postać funkcji logarytmicznej. Obliczony współczynnik korelacji wynosi 0,9257.



Rys. 2. Zależność współczynników kierunkowych prostych dopasowanych do danych pomiarowych od przewodnictwa roztworu (w zakresie potencjałów, przy których następuje elektroliza wody)

Fig. 2. Dependence of slopes of the straight lines on the solution conductivity (fitted in the potential range when electrolysis of water occurs)

Rozpatrując wykres z rysunku 2 w kategoriach praktycznych można przyjąć, że współczynniki kierunkowe prostych, dopasowanych do tej części krzywej woltamperometrycznej, która odpowiada narastaniu prądu w trakcie redukcji jonów wodorowych podczas elektrolizy wody, zależą funkcyjnie od zasolenia roztworu (wyrażonego w jednostkach przewodnictwa). Wysoka korelacja tej zależności, szczególnie poniżej  $1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , a więc przy zasoleniach realnie występujących w glebach w Polsce, daje możliwość oceny zasolenia roztworu.

#### WNIOSEK

Współczynnik kierunkowy prostej, dopasowanej do tej części krzywej woltamperometrycznej, która odpowiada redukcji jonów wodorowych w trakcie elektrolizy wody, może być podstawą oceny zasolenia roztworu.

Powyższy wniosek daje podstawę do podjęcia prac prowadzących do wykorzystania tego zjawiska w ocenie zasolenia gleb.

## PIŚMIENICTWO

1. **Bieganowski A.:** Rozprawa doktorska. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 1998.
2. **Gliński J., Stepiński W.:** Soil aeration and its role for plants. CRC Press Inc., Florida, USA, 1985.
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.:** 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.:** Chronopotammetric determination of oxygen flux density in the soil. International Agrophysics, 13, 273-281, 1999.
8. **Malicki M.A., Bieganowski A., Kotliński J.:** Methodical aspects of measurement of the oxygen flux density in the soil. International Workshop on Transport of Contaminants in Vadoze Zone and Prevention of Ground-Water Contamination. March 19-25, Nanjing, CHINA 1997.

SOLUTION SALINITY ESTIMATION ON THE BASIS  
OF THE CURRENT-VOLTAGE CURVE ANALYSIS*Andrzej Bieganowski*

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

**Abstract.** A method for the estimation of solution salinity has been presented. The estimation is based on the analysis of straight lines inclination fitted to the potential range of hydrogen ions reduction taking place during water electrolysis.

**Keywords:** salinity, current-voltage curve, agrophysical metrology