



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884947 B

(45)授权公告日 2018.01.09

(21)申请号 201380066885.9

雨果·马洛里

(22)申请日 2013.12.20

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104884947 A

代理人 贺卫国

(43)申请公布日 2015.09.02

(51)Int.Cl.

G01N 27/403(2006.01)

(30)优先权数据

1223167.6 2012.12.21 GB

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.19

US 2011048971 A1,2011.03.03,

CN 102175745 A,2011.09.07,

CN 101013099 A,2007.08.08,

CN 201464408 U,2010.05.12,

CN 102435656 A,2012.05.02,

WO 2009157755 A2,2009.12.30,

CN 2308897 Y,1999.02.24,

CN 1361420 A,2002.07.31,

WO 2006121959 A1,2006.11.16,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/053377 2013.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2014/096844 EN 2014.06.26

(73)专利权人 植物生物科学有限公司

地址 英国诺里奇

审查员 周洁

(72)发明人 托尼·米勒

皮埃尔-亨利·勒贝纳雷

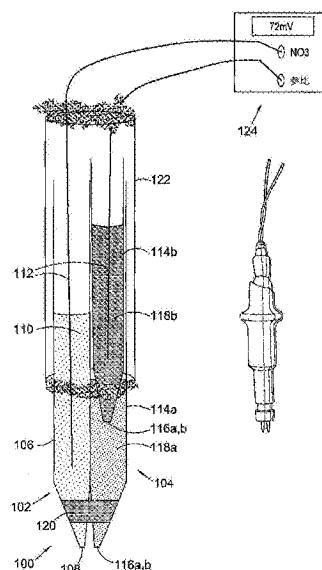
权利要求书2页 说明书17页 附图26页

(54)发明名称

土壤化学传感器

(57)摘要

我们描述了一种用于原位土壤化学感测的土壤化学传感器,所述传感器包括探针,所述探针结合第一、离子选择性电极和第二、参比电极,其中所述离子选择性电极包括限定第一管腔的第一电极外壳,所述第一管腔具有朝向远端的离子选择性插头,所述第一电极包括在第一电解质中的第一导体,其中所述参比电极包括限定第二管腔的第二电极外壳,所述第二管腔具有朝向远端的多孔参比电极插头,所述第二电极包括在第二电解质中的第二导体,其中所述离子选择性插头和所述多孔参比电极插头彼此在10mm内,并且其中所述多孔参比电极插头和所述离子选择性插头各自包含聚合物。



1. 一种用于原位土壤化学感测的土壤化学传感器,所述传感器包括探针,所述探针结合第一、离子选择性电极和第二、参比电极,其中所述离子选择性电极包括限定第一管腔的第一电极外壳,所述第一管腔具有朝向所述第一管腔的远端的多孔离子选择性插头/膜,所述第一电极包括在第一电解质中的第一导体,其中所述参比电极包括限定第二管腔的第二电极外壳,所述第二管腔具有朝向所述第二管腔的远端的多孔参比电极插头/膜,所述第二电极包括在第二电解质中的第二导体,其中所述多孔离子选择性插头/膜和所述多孔参比电极插头/膜彼此在10mm内,并且其中所述多孔参比电极插头/膜和所述离子选择性插头/膜各自包含溶剂流铸的聚合物。

2. 权利要求1中所要求的土壤化学传感器,其中所述多孔参比电极插头/膜和所述多孔离子选择性插头/膜各自包含相同的所述聚合物。

3. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,其中所述聚合物是PVC。

4. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,其中所述多孔参比电极插头/膜的所述聚合物包括一种以上添加剂以降低所述多孔参比电极插头/膜的电阻。

5. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,其中所述第一和第二电极被密封在防水罩壳内。

6. 权利要求5中所要求的土壤化学传感器,其中所述防水罩壳包括冷收缩管。

7. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,其中所述第二、参比电极包括双接界电极,所述双接界电极包括与所述第二管腔经由第二多孔插头/膜连接的第二电极室,内部的第二电极室容纳有在所述第二电解质中的所述第二导体。

8. 权利要求7中所要求的土壤化学传感器,其中所述第二多孔插头/膜包含所述聚合物。

9. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,其中所述第一电极外壳和所述第二电极外壳各自包含塑料。

10. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,其中所述离子选择性插头/膜是硝酸盐选择性插头/膜。

11. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,所述土壤化学传感器还包括在所述第一和第二电极的所述远端周围的紧固工具以阻止所述远端移动分开。

12. 权利要求11中所要求的土壤化学传感器,其中所述离子选择性插头/膜和所述多孔参比电极插头/膜彼此在10mm内。

13. 权利要求11中所要求的土壤化学传感器,其中所述离子选择性插头/膜和所述多孔参比电极插头/膜彼此在5mm内。

14. 权利要求11中所要求的土壤化学传感器,其中所述离子选择性插头/膜和所述多孔参比电极插头/膜彼此在3mm内。

15. 权利要求11中所要求的土壤化学传感器,其中所述离子选择性插头/膜和所述多孔参比电极插头/膜彼此在2mm内。

16. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,所述土壤化学传感器还包括水分感测工具。

17. 权利要求1或2中所要求的土壤化学传感器,所述土壤化学传感器还包括与所述第一和第二导体偶接的电压传感器,和与所述电压传感器偶接的无线网络发射器,以使得能

够从所述土壤化学传感器无线收集土壤化学数据。

18. 多个各自如权利要求1至17中的任一项中所要求的土壤化学传感器,所述多个土壤化学传感器与一个以上电压传感器偶接,其中所述一个以上电压传感器与i) 共享的数据记录仪,和ii) 共享的无线网络发射器中的一者或两者偶接,以使得能够从所述土壤化学传感器无线收集土壤化学数据。

19. 一种从土壤原位收集土壤化学数据的方法,所述方法包括将权利要求1至18中的任一项所述的土壤化学传感器插入待原位测量的土壤中。

20. 权利要求19所要求的方法,所述方法还包括使用所述土壤化学传感器测量所述土壤的混合物内容和所述土壤中的水的离子强度中的一者或两者,并且响应于所述测量的结果补偿来自所述土壤化学传感器的信号。

21. 权利要求19或20中所要求的方法,所述方法包括在所述土壤内的不同深度处设置多个所述土壤化学传感器。

22. 一种制造权利要求1至18中的任一项中所要求的土壤化学传感器的方法,所述方法包括从一次性塑料移液管头或注射器制造所述第一电极外壳和所述第二电极外壳中的一者或两者,所述方法还包括通过溶剂流铸所述聚合物制造所述电极插头/膜。

23. 权利要求22中所要求的方法,所述方法还包括处理所述第一和第二电极中的一者或两者的所述管腔以增加所述管腔的内表面的疏水性。

24. 权利要求1至17中的任一项中所述的土壤化学传感器用于从土壤样品确定土壤化学数据的用途。

25. 权利要求1至17中的任一项中所述的土壤化学传感器用于从植物材料样品确定化学数据的用途。

26. 权利要求1至17中的任一项中所述的土壤化学传感器用于鉴定植物根周围的土壤化学消耗区的用途。

27. 多个权利要求1至17中的任一项中所述的土壤化学传感器用于确定在土壤样品的多个深度处的土壤化学数据的用途。

土壤化学传感器

发明领域

[0001] 本发明涉及土壤化学传感器,尤其是用于感测硝酸盐水平,并且涉及这种传感器的制造和使用。

[0002] 发明背景

[0003] 无机肥料,尤其是氨基肥料,彻底改变了农业。然而,由于很多原因,对在土地上的肥料用量的有效管理是重要的,这些原因包括经济效益和环境管理——从农业流失的过量氮可以进入饮用水,导致显著的人类健康的担忧,并且还可以破坏淡水和海洋生态系统。已知多种技术用于监测土壤中的硝酸盐水平。典型地,采集土样,萃取氮,并随后将其用于预测土壤中对植物的根而言可获得的氮量。然而,这是耗时的过程,通常包括采集很多土样,并且等待结果从实验室返回平均要两周。基于该结果,农民将决定例如在春季和/或秋季施用中使用多少硝酸盐基肥料。

[0004] 该过程是麻烦、缓慢且昂贵的,并且对改善的技术存在着需求,尤其是有效但相对便宜的技术。这种技术在发展中世界也会是有用的。

[0005] Adamchuk等人(Adamchuk,V.,Lund,E.,Sethuramasamyraja,b.,Morgan,M.,Dobermann,A.和Marx,D.,2005.使用离子选择性电极的发展中的土壤化学性质的直接管理(Direct Measurement of Soil Chemical Properties on-the-Go using Ion-Selective Electrodes).Computers and Electronics in Agriculture,第48卷,第3号,第272-294页)提供了比较新近的土壤感测技术的综述,但那里描述的所有技术都包括萃取土壤样品并之后在水溶液中分析它。Ito等人(Ito,S.,Baba,K.,Asano,Y.,Takesako,H.,1996.基于漆母体膜的硝酸根离子选择性电极的发展和它对高地土壤中的硝酸盐氮的直接管理的应用(Development of a Nitrate Ion-Selective Electrode Based on an Urushi Matrix Membrane and its Application to the Direct Measurement of Nitrate Nitrogen in Upland Soils).Talanta,第43卷,第11号,第1869-1881页)描述了一种基于Urushi(一种天然东方漆)的硝酸根离子选择性电极。本发明人之一的早期工作(Miller,A.J.和Zhen R-G.,使用硝酸盐选择性微电极的对Chara中的细胞内硝酸盐浓度的测量(Measurement of intracellular nitrate concentrations in Chara using nitrate-selective microelectrodes),Planta1991184:47-52)描述了用于测量植物细胞中硝酸盐浓度的硝酸盐选择性微电极的制造。

[0006] 在测量/监测硝酸盐(和其它植物营养物)水平方面,存在着改善的需要。

[0007] 发明概述

[0008] 根据本发明,因此提供[为权利要求1]。

[0009] 对于土壤化学的原位感测,本发明人已经建立了这样的方法,通过直接将探针插入土壤来感测,实践中的一个关键困难是保证参比电极的有效操作。在实施方案中,通过与用于离子选择性电极插头(plug)/膜类似的方式制造参比电极插头或膜,尤其是通过将聚合物材料溶剂流铸在管腔末端中,例如高分子量PVC(聚氯乙烯),来解决该困难。在一些优选的实施方案中,这种材料包括一种以上添加剂以降低其电阻。

[0010] 还已经发现,保持离子选择性电极和保持参比电极(更特别是其多孔插头)彼此临近(例如分开小于20、15、10、5、3、或最优选2毫米),是重要的。这是因为土壤水分含量可以改变,并且随着更宽的间隔结果可能不可靠,变得过分依赖于土壤湿度水平。在优选的实施方案中,在电极的远端周围设置紧固工具,以阻止它们在插入土壤过程中移动分开。

[0011] 由于相关原因,还已经发现,使传感器防水(除了多孔插头外)是重要的。因此优选地,在由冷收缩管(cold-shrink tubing)制造的实施方案中,将离子感测电极和参比电极密封在防水罩壳内:这种材料能够在不使用加热的情况下实现紧密密封,其对于实践的探针制造是重要的。

[0012] 在一些优选的实施方案中,所述第二、参比电极是双接界(double junction electrode)电极,尤其是包括通过第二多孔插头与第一电极室相连的第二电极室,优选也以与外部多孔参比电极插头类似的方式由聚合物材料制造。在实际试验中,已经发现,双接界电极的使用提供更稳定的结果(感测信号)并且改善探针寿命,以及在用于土壤时更好地从整体上保护探针。

[0013] 在实施方案中,土壤化学传感器,更特别是探针,结合土壤水分感测工具,比如一对暴露的电导体。这允许土壤水分含量被感测,从而,任选地,可以针对存在的土壤水分量补偿来自离子选择性电极的信号。然而,原则上,这种土壤水分补偿可以使用单独的传感器进行。

[0014] 在一些优选的实施方案中,土壤化学传感器与高输入阻抗电压传感器组合设置,以感测来自探针的电压。有利地,探针可以设置有无无线数据发射器,例如Wi-Fi和/或移动电话网络发射器,以传达来自探针的传感器数据。在使用到探针的有线连接的情况下,这可能容易引导雨水(沿电线外部),影响局部硝酸盐水平。

[0015] 在一个优选的实施方案中,多个探针连接于共享的数据记录仪,其可以具有(共享的)无线网络连接,用于通过一个以上电压传感器输出捕获的数据(一个传感器可以跨多个探针多路复用)。这有利于,例如,要在土壤内的多个不同深度处,比如30cm、60cm和90cm,和/或在土地的多个不同位置测量的土壤化学。这可以提供改善的数据,用于通过随着土地内的位置和/或取决于根据深度测量的土壤化学特性施用肥料,来更有效率的施用肥料。在实施方案中,一个探针或一组探针可以包括温度传感器,所述温度传感器用于对温度调节或补偿测量信号,以改善精度。

[0016] 本发明还提供从土壤直接收集土壤化学数据的方法,尤其是通过将上文所述探针插入土壤中。

[0017] 上文所述的一个探针或多个探针的使用有利于测量/监测土壤中植物营养物质的实际水平,所述实际水平可能随时间和/或其它条件比如水分水平等相当动态地变化。

[0018] 例如,为了发展中世界应用,而且还当希望覆盖农业用地区域布置多个传感器时,需要低成本传感器。已经发现,有效的电极可以由一次性塑料移液管头(例如,PVC或聚丙烯)制造。然后优选通过再次溶剂流铸(solvent-cast)聚合物例如如之前所述的PVC,来形成插头。在这种情况下,已经发现,可以通过处理其中形成插头的电极管腔以增加其内部疏水性,来获得增加的可靠度。这可以以多种方式实现,包括例如,通过等离子体处理,但在一个直接的方式中,使用聚二甲基硅氧烷、二氧化硅填料和非离子型乳化剂(Dow Corning (RTM) Repelcote)的乳液。

[0019] 上文描述的土壤化学传感器的一些优选的实施方案用于原位土壤硝酸盐水平感测,但取决于用于第一电极插头的离子选择性材料,也可以感测与环境监测和/或植物营养相关的其它化学物质,包括,但不限于:铵、钾和磷;传感器的变体也可以用于感测土壤pH。

[0020] 在实施方案中,上文所述土壤化学传感器用于鉴定植物根周围的土壤化学消耗区。当营养物质从土壤溶液移出快于它们可能通过营养物质经所述溶液的移动得到的补充时,在根周围发展出营养物质消耗区。例如,在溶液中具有低移动性的离子可以产生接近根的尖锐/窄的消耗区。

[0021] 在实施方案中,多个土壤化学传感器用于在土壤样品中的多个深度确定土壤化学数据。这可以使得能够确定化学物质如何经土壤(无任何植物)移动,和/或化学物质如何通过植物根系统被吸收。例如,接近土壤表面的根可以以与土壤更深处的那些根不同的速率吸收化学物质。

[0022] 到目前为止描述的土壤化学传感器能够在土壤表面下一定距离原位测量土壤化学,其中距离本身(例如深度)受传感器/传感器电极的长度限制。可能需要测量土地中土壤结构更深处的土壤化学,和/或同时测量土壤结构中多个不同深度处的土壤化学,和/或获得原位实时土壤化学数据。如果实时测量表明需要将肥料添加至土壤的顶部,但土壤容易发生淋洗(leaching),那么农民可以使用信息来决定在施用肥料后何时灌溉他的作物,以使水将硝酸盐从接近土壤表面顶部冲走的作用最小化。

[0023] 因此,本发明的一个方面提供用于原位土壤化学感测的探针,所述探针包括:具有用于穿透土壤的尖端的纵向延伸外壳,所述外壳具有至少一个感测区,其中所述感测区包括至少一个感测膜以允许离子从来自所述土壤进入所述探针,并且其中所述感测区在所述外壳离开所述探针的所述尖端(即接近但不在尖端上)的侧壁上。

[0024] 在实施方案中,所述感测区包括一对所述膜,即离子选择性膜和参比膜,用于所述探针内的传感器的相应的离子选择性电极和参比电极。

[0025] 在实施方案中,所述传感器包括在各个相应的膜和相应的电极连接之间的导电电解质或凝胶。

[0026] 本发明的进一步相关方面提供一种用于原位土壤化学感测的传感器,所述传感器包括包括:一对共有表面的膜,即离子选择性膜和参比膜,用于传感器的相应的离子选择性电极和参比电极;和在各个相应的膜和相应的电极连接之间的导电电解质或凝胶。

[0027] 本发明的一个方面提供用于原位土壤化学感测的探针,所述探针包括:一个以上土壤化学传感器,其中所述一个以上土壤化学传感器中的每个包括:第一参比膜和第二离子选择性膜,与所述第一参比膜偶接的第一电连接,以及与所述第二离子选择性膜偶接的第二电连接,其中所述第一和所述第二电连接提供土壤化学感测信号;和管,所述管包含一个以上沿着所述管的长度的感测孔,其中所述一个以上传感器中的一个设置在所述一个以上孔中的一个中,并且其中所述探针能够在土壤表面下的一个以上深度处进行所述土壤化学感测。

[0028] 在实施方案中,每个所述土壤化学传感器可拆卸地在所述孔中附接至所述管。

[0029] 在优选的实施方案中,所述第一参比膜和所述第二离子选择性膜相互接近,优选彼此在2mm内。

[0030] 在本发明的相关的方面,提供向植物提供营养物质的方法,所述方法包括:将探

针,尤其是如上文所述的探针,竖直插入所述植物周围的土壤中;在所述土壤表面下的一个以上深度处感测土壤化学;鉴定在所述土壤的所述表面下的所述一个以上深度处的所述营养物质的消耗;响应所述消耗,向所述土壤施用营养物质。

[0031] 在实施方案中,所述感测在接近所述土壤的所述表面的第一深度和离所述土壤的所述表面更远的第二深度进行,并且进一步地,其中如果所述第一深度处的所述营养物质浓度相对少于所述第二深度处的所述营养物质浓度,优选少10倍,则所述营养物质消耗。

[0032] 本发明的进一步方面提供土壤化学传感器/探针,于确定何时向植物施用肥料的用途,所述方法包括:使用所述传感器/探针感测所述植物附近的多个不同深度处的营养物质水平,其中所述深度鉴别营养物质消耗区,所述营养物质消耗区包括由深度定义的区域,在该区域所述植物对所述营养物质的摄取相对更大;确定所述不同深度中的至少两个之间的感测的营养物质水平的比例,以从在所述深度中的一个处相对于另一个深度而言所述营养物质的相对消耗确定所述植物对所述营养物质的摄取;和基于所述确定的比例确定何时施用所述肥料。

[0033] 附图简述

[0034] 现在将仅仅作为实例,参考所附附图进一步描述本发明的这些和其它方面,其中:

[0035] 图1显示根据本发明实施方案的土壤化学传感器(插图显示实际构建的实施方案);

[0036] 图2显示图1的传感器的校准曲线;

[0037] 图3显示合并有多个图1中显示的地型的土壤化学传感器的传感器系统;

[0038] 图4a至4c说明土壤柱中的土壤化学传感器;

[0039] 图5a和5b显示来自使用图4a-c的土壤柱进行的测量的土壤硝酸盐数据;

[0040] 图6a显示对于两个不同栽培品种的土壤硝酸盐消耗(摄取)数据;

[0041] 图6b显示蛭石柱中在两个不同柱深度硝酸盐浓度的变化;

[0042] 图7显示用于测量植物根周围的化学消耗(摄取)的土壤化学传感器的示意图;

[0043] 图8a显示植物根周围的不同点处土壤硝酸盐消耗(摄取)随时间的变化;

[0044] 图8b显示在植物根周围的不同点处土壤硝酸盐消耗(摄取)随时间的变化,和在光方面随时间的变化;

[0045] 图9a和9b描述根据本发明实施方案的土壤化学传感器;

[0046] 图9c和9d描述根据本发明的备选实施方案的包括侧膜的土壤化学传感器;

[0047] 图9e和9f说明形成图9d的侧膜的构建步骤;

[0048] 图9g和9h说明将图9d的土壤化学传感器密封的构建步骤;

[0049] 图10a显示根据本发明实施方案的探针,所述探针包括用于测量土壤结构内的土壤化学的竖直土壤化学传感器;

[0050] 图10b和10c说明图10a探针的构建;

[0051] 图10d显示根据本发明实施方案的探针,所述探针包括多个用于测量土壤结构内多个深度处的土壤化学的竖直土壤化学传感器;

[0052] 图11a显示根据本发明备选实施方案的探针,所述探针包括多个用于测量土壤结构内多个深度处的土壤化学的水平土壤化学传感器;

[0053] 图11b和11c描述用于图11a的水平土壤化学传感器的两种不同排列;

[0054] 图12a说明根据本发明实施方案的探针,所述探针包括多个用于测量土壤结构内多个深度处的土壤化学的‘纽扣型’土壤化学传感器;

[0055] 图12b显示图12a的‘纽扣型’土壤化学传感器的放大视图;

[0056] 图12c说明根据本发明备选实施方案的探针,所述探针包括多个用于测量土壤结构内多个深度处的土壤化学的‘纽扣型’土壤化学传感器;和

[0057] 图12d显示图12c的‘纽扣型’土壤化学传感器的放大视图。

[0058] 优选实施方案详述

[0059] 图1显示根据本发明实施方案的硝酸盐(NO_3)-选择性土壤化学传感器100。所述传感器包括硝酸盐选择性电极102和双接界参比电极104。在为了低成本由一次性移液管头或塑料注射器比如聚丙烯Distritip (RTM) 注射器制造的实施方案中,所述离子选择性电极包括在106处的塑料管腔。通过溶剂流铸与离子载体组合的聚合物比如高分子量PVC,在电极末端制造离子选择性膜108。例如对于硝酸盐感测,合适的载体是三-十二烷基甲基铵(TDDMA)硝酸盐,尽管另外或备选地,其它离子选择性组分可以用于另外或备选地感测其它植物营养物质。膜组合物可以溶解在例如四氢呋喃(THF)中。

[0060] 用于制造硝酸盐选择性膜的离子选择性组合物的实例如下:

[0061] 1.50重量%三-十二烷基甲基硝酸铵

[0062] 16.25重量%2-硝基苯基辛基醚

[0063] 1.93重量%硝酸纤维素,35%于异丙醇中

[0064] 0.25重量%甲基三苯基溴化磷

[0065] 5.75重量%聚(氯乙烯)高分子量

[0066] 74.32重量%四氢呋喃

[0067] 优选地,管腔的塑料内部用硅烷化溶液比如Dow Corning (RTM) repelcote处理以改善塑料表面的疏水性,以改善溶剂流铸膜和管腔之间的密封。在其完全干燥之后,用溶解的离子选择性组合物填充管腔的末端部分,并且使THF在室温经几小时逐渐蒸发。然后用电解质110填充电极,所述电解质包括,例如,100mM KCl +100mM KNO_3 ,其中放置 Ag/AgCl (氯化银)电极导线112。

[0068] 优选地,所述参比电极104是双接界参比电极,所述双接界参比电极包括一对塑料管腔114a、b,各自具有如之前所述制造的溶剂流铸的参比膜116a、b,不同之处在于省略了TDDMA硝酸盐离子载体。所述参比膜组合物还可以包含一种或多种添加剂以改善该膜的电导率。

[0069] 在所述双接界参比电极中,使用不同的外部118a和内部118b填充溶液。内填充溶液可以是100mM KCl ;外填充溶液可以包括,例如,100mM硫酸铵(用于硝酸盐感测)或100mM硫酸镁(用于 NH_4 感测)或100mM氯化钠(用于钾感测)。用于感测不同离子和pH的溶液组成的进一步实例在下文给出。

[0070] 在一些优选的实施方案中,离子选择性电极和参比电极的尖端在120处通过胶带和/或橡皮套紧固在一起;优选地,膜尖端仅分开1-2mm。探针是防水的也很重要,并且这通过用冷收缩管122(预拉伸的弹性体,在应用过程中,其在去除支持核心时收缩)密封探针,联合有机硅密封胶来实现。这在不需可能损坏电极的加热的情况下提供有效密封。

[0071] 如图1中示意性说明的,将银/氯化银电极导线112与高输入阻抗电压表例如差动

电位计偶接。跨导线112的电位是所选择的例如硝酸根离子浓度的函数。越接近100mM硝酸根(离子选择性电极中的溶液中硝酸根离子的水平),电位越接近0V。根据能斯特方程的变型Nickolsky-Eisenman方程(其考虑除目标离子之外的离子的干扰),当外部环境中的硝酸根(或其它离子)浓度减少时,电压增加:

$$[0072] \quad E = K + (2.303RT/z_i F) \log(a_i + k_{ij} a_j^{z_i/z_j})$$

[0073] 其中E是电位, z_i 和 a_i 是研究的离子的电荷和活性,K根据探针设计的常数,R是气体常数,T为开氏温度,F是法拉第常数,j标记干扰离子,并且 k_{ij} 是选择系数——电极对干扰离子j的区分能力的量化量度。

[0074] 使用前,使用一组具有恒定的背景离子强度的硝酸盐溶液(例如具有100mM(pNO_3),10mM,1mM,0.1mM和0.01mM的硝酸根活性)校准探针。图2显示实例校准曲线,其中,点是在不同硝酸根浓度的测得的电压,并且线是拟合至以下等式的Nickolsky-Eisenman曲线:

$$[0075] \quad f = P1 + P2 * \log(10^{-x}) + P3$$

[0076] 在该方程中,斜率,P2大约是58mV,并且P3值限定了探针的极限探测(以M计)。图2显示两条曲线,第二曲线为将10mM的KCl加至各个硝酸盐溶液中。氯离子可以干扰硝酸盐选择性膜,但是图2中的两条曲线是基本上重合的,表明,氯离子的存在对来自该探针的实施方案的测量几乎没有影响。

[0077] 下表显示使用探针的一个实施方案进行的一组土壤化学测量的一个实例——获得稳定、一致的读数。

[0078]

参数	EMF = P1 + P2. log(a + P3)	
----	----------------------------	--

[0079]

P1	-26.2614	NO3 测量
P2	-54.1356	
P3	3.89E-06	

[0080] 时间系列测量可以确定在测试下土壤中植物摄取硝酸盐的有效性。时间系列测量之前和之后的校准表明,在探针数据中,很少有或没有漂移。

[0081] 监测土壤中硝酸盐的实际水平显示,这些的确基本上随时间和位置改变,甚至在单一土地内也是。想要的是,在土壤内不同深度处,例如30cm,60cm和90cm深处,能够追踪这些变化和/或监测硝酸盐(或其它植物营养物质)的水平。

[0082] 图3显示,包括多个各如之前描述的探针100a-n的系统300的实施方案,所述多个探针各自与各自的向数据记录仪304提供电压数据的电压放大器302a-n偶接。在该实例中,探针通过有线连接与数据记录仪偶接,所述有线连接用于驱动探针/放大器,但在其它实施方案中,可以使用无线连接。数据记录仪304优选结合用以储存收集的数据的非易失性存储器306,和例如用以与计算机或移动电话网络通讯从而提供向远端数据收集/分析计算机/网络提供联系的RF收发器310。用于系统的电源308可以包括,例如,充电电池,其任选地从可再生能源比如风或太阳能获得能量。

[0083]

位置	日期	时间	电极 1	电极 2	电极 3	平均 (mV)	硝酸根活性 (mM)	给定温度	摄氏温度
水			270	270	270	270	-0.000523128		
洗涤的细沙+水			205	205	205	205	0.049578314		
洗涤的细沙+0.1mM NO ₃			201	201	201	201	0.059495063		
Linosa (3pt) +水			199	199	199	199	0.065123179		
Linosa (3pt)+0.1mM NO ₃			180	180	180	180	0.150958781		
Linosa (3pt) +水			196	196	196	196	0.074516048		
Linosa (3pt)+0.1mM NO ₃			196	196	196	196	0.074516048		
Piriddu (3pt)+水			173	173	173	173	0.204661734		
Piriddu (3pt)+0.1mM NO ₃			187	187	187	187	0.111084466		
Linosa (1pt) + 水			171	171	171	171	0.22317925		
Linosa (1pt) + 0.1mM NO ₃			178	178	178	178	0.164707993		
UC82 (1pt) + 水			141	141	141	141	0.809547861		
UC82 (1pt) + 0.1mM NO ₃			156	156	156	156	0.425885519		

[0084] 进一步实例组合物

[0085] 用于制造其它离子选择性膜的进一步实例离子选择性组合物在下文给出。优选在所有膜中使用高分子量聚(氯乙烯)(PVC)。

[0086] 铵

[0087] 实例铵传感物组分是不活菌素,由Sigma-Aldrich销售(铵离子载体I)。电极检测

极限11μM铵,但高K⁺可能干扰响应。

	组分 (重量%)	%
	传感物——不活菌素	5%
[0088]	2-硝基苯基辛基醚(增塑剂)	64%
	四(4-氯苯基)硼酸钾(添加剂)	1%
	PVC 基体	30%

[0089] 钙

[0090] 实例钙传感物组分也由Sigma-Aldrich销售,为钙离子载体II (产品编号21193)。

	组分 (重量%)	%
	传感物——ETH129	1%
[0091]	2-硝基苯基辛基醚(增塑剂)	65.6%
	四(4-氯苯基)硼酸钾(添加剂)	0.6%
	PVC 基体	32.8%

[0092] 钾

[0093] 实例铵传感物是90% (w/w) 钾离子载体混合物和10% (w/w) PVC聚合物。所述钾离子载体混合物包含:

[0094] 5重量%的钾离子载体 (Sigma产品编号60403) 缬氨霉素。

[0095] 93重量%1,2二甲基-3-硝基苯 (Sigma产品编号40870)。

[0096] 2重量%四(4-氯苯基)硼酸盐 (Sigma产品编号60591)。

	组分 (重量%)	%
	传感物——缬氨霉素	5%
[0097]	1,2 二甲基-3-硝基苯(增塑剂)	93%
	四(4-氯苯基)硼酸钾(添加剂)	2%

[0098] 磷酸盐

[0099] 实例磷酸盐传感物组分可以以Carey CM&Riggan WB Anal Chem.1994Nov 1;66 (21):3587-91的磷酸盐传感物为基础的,其是一种用于磷酸氢盐-选择性电极的环聚胺离子载体。进一步详述可以在可以参考的EP2376442A中找到。组合物与用于硝酸盐的类似。

	组分 (重量%)	%
[0100]	传感物——Carey & Riggan 1994	6%
	2-硝基苯基辛基醚(增塑剂)	65%
	甲基三苯基磷 (添加剂)	1%
	PVC 基体	23%
	硝酸纤维素	5%

[0101] 此外,可以参考Kim等人2007Transactions of ASABE 50 (2):415-425,其显示可以制造类似的钴传感物。

[0102] pH(质子)

[0103] 一个实例pH传感物分子是ETH1907 (氢离子载体II),由Sigma-Aldrich市售。类似于硝酸根传感物混合物,该pH混合物用PVC和硝酸纤维素固体基体制备,62%pH混合物,28%PVC和10%印迹硝酸纤维素 (Sigma-Aldrich产品代码N8267Sigma)。

[0104] 合适的混合物(如以下所列)由Sigma-Aldrich销售(产品代码95297)。

	组分 (重量%)	%
[0105]	传感物——ETH1907	6%
	2-硝基苯基辛基醚(增塑剂)	93%
	四(4-氯苯基)硼酸钾(添加剂)	1%

[0106] 钠

[0107] 对于钠,可以参考Carden等人2001 (J.Exp.Bot. 52:1353),其描述了改善的钠传感物(改善的Na⁺对K⁺选择性)。

	组分 (重量%)	%
[0108]	传感物——钠离子载体*	1%
	双(1-丁基苯基) 己二酸酯(增塑剂)	65.9%
	—(Sigma 产品编号 02150)	
	四(4-氯苯基)硼酸钾(添加剂)	0.6%
	PVC 基体	33%

[0109] 使用土壤化学传感器在检测不同深度处的化学变化:

[0110] 现在转向图4a至4c,这些说明根据本发明实施方案的土壤柱系统400。

[0111] 如图4a中所示,土壤柱系统400包括土壤柱412,其用于容纳一定体积的土壤414。在土壤柱412中沿柱长度的不同点形成一个或多个孔410a、b、c。所述一个或多个孔410a、b、c被设置用于一个或多个土壤化学传感器。所述土壤柱系统使得能够在土壤414中的不同深度测量土壤化学。有利地,这可以使得能够确定化学物质如何通过土壤(在无任何植物的情

况下),和/或化学物质怎样被植物根系统吸收。例如,邻近土壤柱412顶部的根可以以与土壤柱内更深的那些根不同的速率吸收在土壤414中的化学物质。

[0112] 将包括硝酸盐选择性电极和双接界参比电极的土壤传感器(如上文所述)插入孔410中,从而能够测量土壤化学。在优选的实施方案中,所述土壤柱412包括三个孔410a、b、c并且每个孔中插入一个土壤传感器,从而能够在三个深度进行土壤化学测量,例如邻近所述体积的土壤414的顶部(即用于浅/表面根)、沿土壤柱412长度的中段和邻近所述体积土壤414底部(即用于深根)。优选地,将土壤化学传感器置于土壤表面下30cm,60cm和90cm。如图4a中显示的,孔410适配于土壤传感器电极的形状,从而一个电极可以插入孔的一个部分416a中,并且第二电极可以插入孔的第二部分416b中。这样,孔410基本上匹配电极的塑料管腔的尺寸,从而密封孔并且使任何土壤或土壤水从孔410的漏出最小化。

[0113] 图4b显示土壤柱系统400,所述土壤柱系统包括沿土壤柱的三个不同位置的三个土壤传感器418a、b、c。图4c图示了所述用于在不同深度测量土壤化学的土壤柱系统400。各个传感器的银/氯化银电极导线连接于数据记录仪和高输入阻抗电压表420(例如差动电位计)。

[0114] 图5a和5b显示来自使用图4a-c的(三传感器)土壤柱系统进行的测量的土壤硝酸盐数据。土壤柱系统用于比较两种小麦栽培品种的硝酸盐摄取:Robigus,已知其具有高硝酸盐摄取效率,和Maris Widgeon,已知其具有低硝酸盐摄取效率。图5a和5b分别描述了含有Maris Widgeon栽培品种的柱和含有Robigus栽培品种的柱中不同深度处土壤柱中硝酸盐消耗随时间的变化。在两种情况下,通过土壤柱系统在三个深度经14小时测量土壤硝酸盐浓度。土壤柱系统不仅验证了两种栽培品种的已知硝酸盐摄取效率,而且有利地使得能够更好地理解两种栽培品种的根系统如何运转。例如,土壤柱系统中的土壤硝酸盐传感器的位置表明,Robigus小麦变种的根似乎通过其浅根(即在土壤柱顶部的那些)吸收硝酸盐。这对于小麦农民可能是有用的信息,因为它表明,对于特定种类的小麦,富硝酸盐肥料应该常常施于土壤表面,然而对于其他变种这可能不是必要的。

[0115] 这样,了解土壤/培养基中不同深度处的硝酸盐水平可以帮助优化加入土壤的肥料量以促进生长,同时还最小化淋洗(即可溶于水的营养物质从土壤中损失)。例如,邻近土壤表面顶部(例如距土壤表面30cm)的测得的低硝酸盐浓度,可以引起要加入更多肥料的需求。尤其是,加入更多肥料的诱因可能是,土壤表面以下30cm处的硝酸盐浓度,例如,10倍低于土壤表面以下60cm或90cm处的浓度。然而,在90cm处的高硝酸盐浓度(例如5倍于15mM的预期浓度)也可能表明淋洗。因此,通过土壤化学传感器测量的硝酸盐水平也可以用于做出关于灌溉的决定。例如,如果测量表明需要将肥料加至土壤顶部,但是土壤容易发生淋洗,那么农民可以使用所述信息来决定在施用肥料之后何时灌溉,来最小化水从近土壤表面顶部处洗去硝酸盐的影响。

[0116] 使用土壤化学传感器检测溶液培养(hydroponic culture)中的化学变化:

[0117] 在实施方案中,上述土壤化学传感器可以用于测量溶液生长培养中营养物质的摄取。图6a显示两种不同栽培品种在溶液培养(即矿质营养溶液(与在土壤中相对))中的硝酸盐消耗(摄取)数据。在这种实施方案中,传感器防水(除了多孔插头之外)是关键的,并且可以将离子感测电极和参比电极密封在防水罩壳(例如,由冷收缩管制造的外壳)内。

[0118] 使用土壤化学传感器检测人工培养基中的化学变化:

[0119] 在实施方案中,可以使图4a中所示土壤柱系统400适配于蛭石培养基和用于在蛭石柱中于不同深度处检测化学变化的土壤化学传感器。通常,将页状剥落的蛭石(含水的硅酸盐矿物)与其它材料比如泥炭或松树皮组合,形成无土培养基。已知基于蛭石的培养基促进根更快生长,因为该混合物帮助保留空气、植物食物和水分,并且在植物需要它们时释放它们。因此,使用蛭石柱系统来确定硝酸盐如何通过人工培养基的纵剖面移动。

[0120] 图6b显示蛭石柱中在两个不同柱深度处的硝酸盐浓度变化。使用没有任何植物的柱收集数据,以确定由于只通过培养基的移动(即无植物摄取效应)的硝酸盐浓度变化。在 $t=0$ 时将硝酸盐加至蛭石柱顶部。数据表明硝酸盐相对快速地流过培养基,到达柱的中间。

[0121] 因此,如上文所述,所述土壤化学传感器可以用于:

[0122] ●在精细尺度上实时快速提供土壤化学测量;

[0123] ●在溶液培养溶液中直接测量化学/营养物质摄取;

[0124] ●在一个以上深度处直接测量土壤中化学物质(例如硝酸盐)消耗以预测植物的化学摄取;

[0125] ●确定土壤水分梯度对化学物质(例如硝酸盐)摄取的效应;

[0126] ●鉴定在植物发育阶段中,根系统的哪个部分对化学摄取是活性的;和

[0127] ●确定硝酸盐经土壤或固体基质(例如蛭石)的移动从而确定淋洗行为。

[0128] 使用土壤化学传感器测量植物根周围的土壤化学品消耗区:

[0129] 在实施方案中,上述土壤传感器可以用于鉴定植物根周围的‘消耗区’。营养物质从土壤溶液移出快于它们通过营养物质经溶液移动得到的补充时,产生营养物质消耗区。例如,在溶液中具有低移动性的离子可以产生接近根的尖锐/窄的消耗区。

[0130] 现在转到图7,这描述了用于测量植物根周围化学品消耗(摄取)(即鉴定根周围的消耗区)的土壤化学传感器的示意图。消耗区测量装置700包括容器710,所述容器含有土壤溶液或培养基。将单株植物714种植在容器710中。为了测量通过根的营养物质摄取,将植物根包在人造肠衣(visking)管712内。在说明的实施方案中,在人造肠衣管712内设置两个传感器,以测量接近植物根处营养物质水平的改变,并且在容器710中远离人造肠衣管712处设置两个传感器,以测量远离植物根的土壤/培养基中营养物质水平的变化。

[0131] 在一个实例实施方案中,将传感器B置于土壤表面以下2cm处并且将传感器K置于土壤表面以下6cm处,在此,传感器B和K都设置在人造肠衣管712内(即接近根)。距人造肠衣管/根较远处是传感器H(置于土壤表面以下2cm处),和传感器I(置于土壤表面以下6cm)处。四个传感器一起测量容器710中两个不同深度处和远离根不同距离处的土壤化学的变化。该装置用于测量土壤化学变化和小麦根周围的消耗区。用加入了营养物质溶液的沙培养基填充容器710,作为培养基。

[0132] 图8a和8b分别显示使用该装置经四天时期收集的数据和经十四天时期收集的数据。图8b还说明十四天时期内在光方面的改变,其对应于日/夜周期。该数据显示,对于该特定小麦品种,根在土壤表面以下2cm和6cm以大致相同的速率吸收硝酸盐。还显示,随着硝酸盐在临近根处被消耗,营养物质经人造肠衣管被拉至根(即营养物质在传感器H和I周围被消耗)。经十四天,在接近植物根的体积中,硝酸盐被消耗。在该时期,远离根的浅培养基中的硝酸盐浓度也被消耗。这种数据可以用于评估植物根周围的消耗区,其在此种情况下可以为距根表面几厘米(例如1至2cm)。

[0133] 因此,所述土壤化学传感器可以用于:

[0134] ●测量根表面处的完全的土壤化学/营养物质消耗;

[0135] ●鉴定根周围的土壤化学/营养物质消耗区;和

[0136] ●测量土壤化学/营养物质消耗(营养物质摄取)的日变化。

[0137] 电极设计:

[0138] 图9a显示图1中土壤化学传感器的变型。在该实施方案中,土壤化学传感器100还包括一个或多个孔926。在硝酸盐选择性电极102和双接界参比电极104上形成“通气孔”926,以均衡电极102和104内部与电极外部的压力,特别是当在受压的环境中比如在飞机上运输时。通气孔926直径可以大于1mm。然而,为了最小化外部物质(例如水/土壤水)经通气孔926进入传感器的风险,孔优选为“针孔”并且直径<1mm。备选地,通气孔926可以被阀或龙头替代,以允许压力均衡并阻止外部物质进入传感器。图9a还显示如何密封电极以阻止土壤水通过传感器100顶部进入电极。塞子928(其可以由柔软的和/或耐水材料形成)插入各个电极102和104的顶部,在导线112周围,形成密封。在该实施方案中,电极导线112的末端不包装在密封剂或塞子928中,而是电缆套930,比如鞋带箍,用于形成各个导线112的末端。这样,对于任何可能漏过传感器100顶部的水,电缆套930不受保护/被隔离。通过标准导线连接934提供电极导线112和高输入阻抗电压表(未显示)之间的偶接。

[0139] 现在转向图9b,这显示图1和9a的土壤化学传感器的进一步变型。传感器900包括硝酸盐选择性电极902和双接界参比电极104,其中所述双接界参比电极包括不同的外填充溶液918a和内填充溶液918b。每个电极包含电极导线912。如之前提及的,使土壤化学传感器防水(除了多孔插头之外)是重要的。因此,优选将离子感测电极和参比电极密封在防水罩壳内。尤其是,顶部密封传感器是重要的,以保证土壤水不与传感器的电路接触。在实施方案中,各个电极的导线通过设置为密封各个电极902和904顶部的塞子928。优选地,所述塞子928是塑料的和/或由柔软的耐水材料形成,并且形成紧密密封,以阻止土壤水经顶部进入电极并且保护暴露的导线112免受外部环境条件影响。在描述的实施方案中,各个电缆套930被部分纳入塞子928中并且额外的密封剂932被布置在插头928上方以提供进一步密封并且保护电缆套930免受水损坏。密封剂932可以是油灰样憎水粘合剂,其可以被压入各个电极以形成在塞子928上方形成密封。这样,各个电极的金属都不与其中放置电极的土壤/土壤水接触。

[0140] 图9b的土壤化学传感器不包括在图9a中描述的实施方案中的“通气孔”。有利地,缺少通气孔使电极溶液与外部水/土壤水混合的机会最小化,其还防止传感器900短路的可能。

[0141] 进一步的密封剂(未显示),例如胶或粘附材料,可以用于增强双接界参比电极904的密封,从而阻止参比溶液918a、b漏出其各自的室。优选地,相对于图9a中显示的套120的位置重新放置橡皮套920,以进一步增强双接界电极904。

[0142] 如之前关于图1所述的,土壤化学传感器100的各个电极由移液管头制造,所述移液管头在尖端具有孔,以允许液体进出移液管头。因此,该孔使土壤水和营养物质能够接触离子选择性/参比膜并且被土壤化学传感器感测。然而,将土壤化学传感器竖直向下插入土壤可能损坏移液管头和膜。图9c和9d中描述了备选的实施方案,其显示一种土壤化学传感器9000,其包含沿各个移液管头的侧面的膜942。土壤化学传感器9000由离子选择性电极

902和单头(single-tip)参比电极940形成,其中各个电极由之前描述的移液管头形成。(尽管未显示,参比电极940可以是双接界参比电极。)在各个电极的移液管头的侧面形成孔并且在孔中形成离子选择性膜和参比膜942。因此,即使当土壤化学传感器插入土壤时移液管头的末端被损坏,孔和膜942将不被损坏并且因此不会妨碍电极进行其感测功能。

[0143] 如图9d中所示,优选地,各个电极的膜942定位为使得膜彼此相对。这可能需要电极902和940从并排的方向(如图9c所示)旋转到图9d中所示的面对面的方向。优选的是,电极902和940彼此接近(从而它们各自在土壤结构中大致相同的位置测量土壤化学),但仍然彼此隔离以防止短路。因此,如上文所述,保持导线在适当位置的电极导线912和任何(金属)连接器(例如电缆套)由插头928和密封剂932隔离,其也保护导线和连接器免于暴露于外部条件(例如土壤水)。尤其是,电极902和940的膜之间的分开距离应该最小,特别是当在原位进行测量时,因为土壤结构和/或多孔性可以改变用于通过各个电极感测的可用的水。因此,优选所述膜之间的距离在1-2mm之间。更优选地,当膜为并排时,各个电极尖端之间的距离(A)的大于所述膜942之间的距离(B)(如图9c中),并且当膜942面对面时,距离B大于距离(C)(如图9d中所示),即 $A > B > C$ 。

[0144] 现在转到图9e和9f,这些描述了图9d的侧膜土壤化学传感器9000的塑料管腔944。如上文所述,通常,移液管头944在一端具有孔946以允许液体进出移液管头。为了形成土壤化学传感器9000的侧膜,使用烙铁将各个移液管头的孔946密封,并且取而代之地,沿移液管头的长度形成一个或多个孔942。所述孔可以使用在所需位置插入移液管头944的热针形成。所述膜如之前描述的形成。

[0145] 在实施方案中,图9c和9d的土壤化学传感器9000可以被覆盖在塑料或耐水材料中,以提供覆盖传感器9000的绝缘和防水层。技术比如浸塑(plasti-dip)可以用于设置所述层。优选地,所述层覆盖除电极膜外的全部。

[0146] 在实施方案中,可以形成土壤化学传感器9000,具有附加的防护罩,其覆盖从电极外延伸的导线。如图9g和9h所示,移液管头950连接于电极,从而宽端接触密封剂932,并且连接导线934穿过移液管头950的窄端/尖端。所述移液管头950防止电极导线和连接导线934之间的连接被损坏。覆盖移液管头950设置保护性橡皮套948,以保证移液管就位,和以对电极和导线934之间的连接提供一定程度的挠性。塑料覆盖层,如图9h中所示,可以覆盖移液管头950设置,以提供覆盖所述连接的绝缘和耐水层。所述塑料覆盖层可以通过浸塑技术等来形成。

[0147] 如上文所述,每个离子选择性电极和参比电极由塑料管腔制造,在实施方案中,为了低成本,其由一次性移液管头制造。使用一次性移液管头比塑料注射器的另一个优势是小的移液管头保证更小的离子选择性膜表面积与土壤水接触,并且,对膜的损坏风险降低。

[0148] 用竖直传感器在不同深度原位测量土壤化学

[0149] 迄今描述的土壤化学传感器能够在土壤表面以下某一距离原位测量土壤化学,其中距离本身(即深度)受传感器/传感器电极的长度限制。图4a中显示的土壤柱系统适于测量土壤柱内的土壤化学,即适于在柱内培养的植物,但不适于原位测量(例如在土地中)。可能需要测量土地中土壤结构更深处的土壤化学,和/或同时测量在土壤结构的多个不同深度的土壤化学,和/或获得原位实时土壤化学数据。如果实时测量表明需要向土壤顶部施用肥料,但是土壤容易发生淋洗,那么农民可以使用信息决定在施用肥料后何时灌溉他的作

物,以使水将硝酸盐从接近土壤表面顶部冲走的作用最小化。

[0150] 图10a显示根据本发明实施方案的变化长度探针1000,其包括用于测量土壤结构内土壤化学的竖直土壤化学传感器。土壤化学传感器1016是基本上类似于图9b中显示的,并且包括离子选择性电极、双接界参比电极、塞子1020和用于密封各个电极的密封剂1022。探针1000由三个主要部分构成:无孔管部1008,接管部1010,和多孔帽部1014。所述无孔管部1008由在土壤表面以下特定深度处放置土壤化学传感器所需长度的管状或管道提供。因此,有利地,所述探针1000具有可调节的长度,其通过由在所需深度放置传感器所需长度的无孔管部1008构成探针来调节。所述管部分1008可以由绝缘和耐水材料,例如塑料管/管道提供,从而保护土壤传感器1016的顶部和电线1006免于与外部环境(例如水/土壤水)接触。多孔帽部1014由多孔材料,例如陶瓷形成,从而使得土壤水能够进入探针1000,用于被含有探针1000的土壤化学传感器1016感测。如在探针1000的传感器末端的放大视图中更详细显示的,多孔帽部1014含有液体(水)存储器1018。多孔帽部1014外的土壤中的电解质/离子流入所述存储器1018,使土壤化学传感器1016能够通过存储器1018而不是通过与土壤的直接接触来测量土壤化学。

[0151] 转换器部分1010将无孔管部1008和多孔帽部1014偶接在一起。此外,转换器1010保证土壤化学传感器1016在帽部分1014内为竖直位置。转换器1010内的圆形垫圈1012既将土壤化学传感器1016保持在帽部分1014的适当位置并且形成水-紧密密封,以阻止存储器1018中的液体漏出帽部1014并与管部1008中的导线1006接触。优选地,垫圈1012由耐水材料比如橡胶形成。

[0152] 如图10a所示,将探针1000插入土壤结构中,使得探针的传感器末端在所需深度处,在那里进行测量。将探针1000在顶端用胶塞1004和塑料帽1002密封以防止水/外部物质进入管部1008并与导线1006接触。导线1006连通塞1004和帽1002以将电极与数据记录仪1024连接。

[0153] 图10b和10c显示图10a的探针的外部视图,并且尤其是显示探针1000的三个主要部分。多孔部1014可以通过例如螺纹连接(未显示)可拆卸地与转换器部1010偶接。类似地,转换器部1010可以可拆卸地与管部1008偶接。因此,如上文所述,探针1000的长度可以通过选择特定长度的管部1008(或通过改变转换器部分1010或多孔帽1014的长度)来改变。探针1000的进一步优势是,如果传感器失效和/或为了改变离子选择性电极以测量土壤中不同化学物质的存在,土壤化学传感器1016可以容易地从探针1000移除。

[0154] 现在转向图10d,该图显示根据本发明的实施方案的包括多个竖直土壤化学传感器探针1000a,其用于测量土壤结构内多个深度处的土壤化学。在该实施方案中,探针1000a包括一个以上传感器部1028和尖端传感器部1030。每个传感器部1028包括无孔管部1008,转换器部1010和多孔部1026。尖端传感器部分1030包括无孔管部1008,转换器部分1010和多孔帽部1014。各个传感器部1028和尖端传感器部1030的长度是可变的(通过,例如,如之前描述的改变管部1008的长度),从而在土壤表面以下土壤结构中的两个以上所需深度进行土壤化学测量。多孔部1026可以通过例如螺纹连接(未显示)可拆卸地与转换器部1010偶接。类似地,转换器部1010可以可拆卸地与管部1008偶接。因此,如上文所述,探针1000的长度可以通过选择特定长度的管部1008(或通过改变转换器部1010或多孔帽部1026的长度)来改变。

[0155] 一个或多个传感器部1028可以可拆卸地偶接在一起,形成探针1000a,使得一个传感器部1028的多孔部1026与相邻传感器部1028的管部1008偶接。例如,图10d中说明的探针1000a能够在土壤表面以下三个不同深度测量土壤化学。从而,探针由两个传感器部1028a、b和尖端传感器部1030形成。第一传感器部1028a用于感测土壤结构中深度A处的土壤化学。如所示的,使用胶塞1004和塑料帽1002密封第一传感器部1028a的管部1008,以防止水/土壤水从探针顶部进入探针1000a。第一传感器部分1028a的多孔部1026与第二传感器部1028b的管部1008偶接。第二传感器部1028b能够在土壤结构的深度B处测量土壤化学。第二传感器部1028b的多孔部1026与尖端传感器部1030的管部1008偶接。尖端传感器部1030能够在土壤结构的深度C处测量土壤化学。尖端传感器部1030的多孔帽1014形成探针1000a的尖端(即没有传感器部分可以与多孔帽部1014偶接)。

[0156] 如之前参考图10a所述的,各个传感器部分1028,1030的各个土壤化学传感器1016由转换器1010容纳,从而离子选择性膜和参比膜浸没在包含在各个多孔部1026和1014内的液体存储中。各个多孔部1026制造为,使得各个传感器1016的电线可以穿过多孔部1026并且通过传感器1000a顶部延伸出。此外,制造各个多孔部1026以最小化各个多孔部1026内的液体存储漏出进入相邻传感器部分的风险。因此,可以用绝缘和耐水材料覆盖电线,以防止短路。

[0157] 用水平传感器在不同深度原位测量土壤化学

[0158] 图11a显示根据本发明的备选实施方案的探针1100,其包括多个用于在土壤结构内多个深度原位测量土壤化学水平的土壤化学传感器。

[0159] 在该实施方案中,探针1100包括一个以上传感器部1152和尖端传感器部1154。各个传感器部1152包括无孔管部1108和传感器部1148或1150。尖端传感器部1154包括无孔管部1008、传感器部1110和尖头1122。各个传感器部1152和尖端传感器部1154的长度可调节(通过例如,如之前描述的,选择具有不同长度的管部1108),以在土壤表面以下土壤结构中的两个以上所需深度进行土壤化学测量。传感器部1148或1150可以通过例如螺纹连接(未显示)可拆卸地与管部1108偶接。

[0160] 一个以上传感器部分1152可以可拆卸地偶接在一起,形成探针1100,从而一个传感器部1152的多孔部与相邻传感器部1152的管部1108偶接。例如,图11a中说明的探针1100能够在土壤表面以下三个不同深度测量土壤化学。因此,探针1100由两个传感器部1152a、b和尖端传感器部1154形成。第一传感器部1152a用于感测土壤结构中深度A处的土壤化学。如所示,第一传感器部1154a的管部1108通过胶塞(未显示)和塑料帽1102密封,以防止水/土壤水从顶部进入探针1100。第一传感器部1152a的传感器部1148或1150(下文更详细描述)与第二传感器部1152b的管部1108偶接。第二传感器部1152b能够在土壤结构中深度B处测量土壤化学。第二传感器部1152b的传感器部1150或1148与尖端传感器部1154的管部1108偶接。尖端传感器部1154能够在土壤结构中深度C处测量土壤化学。尖端传感器部1154的尖头1122形成探针1100的尖端。尖头1122优选为尖利的金属尖端,其帮助探针1100插入土壤结构中,并且最小化对探针1100末端和探针内部传感器的损伤。

[0161] 如图11a所示,土壤化学传感器1124以基本上水平/横向方向位于各个传感器部内。现在转向图11b和11c,这些更详细描述了对于水平土壤化学传感器1124的两种不同排列。可以使用下文描述的传感器部1148,1150之一或每个来形成探针1100。

[0162] 图11b显示传感器部1148,其包括多孔膜1136和土壤化学传感器1124。所述传感器部分1148含有液体(水)存储器1138。紧贴膜1136的外部的土壤中的电解质/离子通过多孔膜1136流入存储器1138,使土壤化学传感器1124能够通过存储器而不是通过直接与土壤接触来测量土壤化学。传感器部1148被紧密密封以防止存储器1138中的液体漏入相邻传感器部分。来自各个离子选择性电极1126和参比电极1128的导线1106通过紧密密封(未显示)穿出各个传感器部分1148以防止泄漏。在实施方案中,传感器部分1148(和1150)可以不跨探针1100的全宽或横截面延伸,从而各个电极的导线1106可以通过探针1100在不被传感器部占据的空间内向上延伸。

[0163] 图11c更详细显示传感器部1150,其包括参比电极1128上的‘纽扣状’膜1142和离子选择性电极1126上的‘纽扣状’膜1144。这里,电极1128和1126可以不使用如上文所述的移液管头制造形成。膜1142和1144与探针1100表面平齐或基本上平齐。在该布局中,传感器部分1150不需要液体储存,因为电极的膜直接与外部环境(例如土壤或水)接触。因此有利的是,感测膜1142和1144感测邻近各个膜的土壤中的化学浓度,而不是仅流入液体存储器中的化学物质。当探针1100用于测量土壤水(其缓慢流经土壤结构)的化学时,这可以是特别优选的。当测量水(例如溶液培养培养基或河流)中化学浓度时,图11b中显示的实施方案可以是优选的。如上所述,传感器部1150可以不跨探针1100的全宽或横截面延伸,从而将电极与数据记录仪(未显示)连接的导线1106可以通过探针1100在不被传感器部占据的空间内向上延伸。

[0164] 用‘纽扣型’传感器在不同深度原位测量土壤化学

[0165] 上述探针使用在探针内竖直或水平排列的土壤化学传感器。在探针的进一步的备选实施方案中,土壤传感器类似于沿探针长度的纽扣。图12a说明包括多个‘纽扣型’土壤化学传感器的探针1200,用于在土壤结构内的多个深度处测量土壤化学。

[0166] 所述探针1200包括管部分1204和沿探针长度布置的多个‘纽扣型’传感器1206。各个传感器1206的膜与探针1200的外表面平齐或基本上平齐。传感器1206位于沿探针的固定点,从而第一传感器测量土壤表面以下深度A处的土壤化学,第二传感器测量深度B处的土壤化学,等等。因此,设置探针以在土壤表面以下的这些固定深度测量土壤化学。可以制造不同长度和/或不同传感器位置的探针以在备选的深度进行测量。在探针1200的底端是尖头部分1212。所述尖头1212优选为尖锐的金属尖端,其帮助探针1200插入土壤结构中,并且最小化对探针1200末端和内部传感器的损伤。探针1200的顶端通过塑料帽1202密封,以防止水/土壤水从顶部进入探针1200。

[0167] 如图12a和图12b的放大视图所示,传感器1206是双纽扣型传感器,因为各个膜设置有分开的纽扣状传感器。参比膜1208和离子选择性膜1210都具有纽扣形状。膜1208和1210并行放置,从而它们尽可能近,并且在土壤结构中基本上相同的位置测量土壤化学。尽管在图12a中膜1208和1210以一个在另一个上放置,在实施方案中,它们可以并排放置。各个膜1208,1210与导电(例如银)接触元件1216通过导电胶1214偶接。每个触点1216与导线1220通过焊接点1218偶接。导线1220可以包裹在绝缘材料1222中用于与数据记录仪(未显示)连接。

[0168] 现在转向图12c和12d,这些说明了探针1200的备选排列,同样包括多个‘纽扣型’土壤化学传感器,用于在土壤结构内多个深度处测量土壤化学。这里,探针1200包括管部

1204和多个单纽扣型传感器1224。单纽扣状传感器1224提供参比膜和离子选择性膜两者。两种膜流铸在单纽扣状传感器上。如图12d中详细示出的,传感器1224包括两个部分,其中一个部分设置参比膜1226并且第二部分设置离子选择性膜1228。尽管显示两部分为一个在另一个上方,在实施方案中,它们可以并行放置(即纽扣传感器1224可以旋转90°)。各个膜1226,1228与导电(例如银)接触元件1216通过导电胶1214偶接。各个触点1216通过焊接点1218与导线1220偶接。导线1220可以包裹在绝缘材料1222中用于与数据记录仪(未显示)连接。

[0169] 单或双纽扣状传感器可拆卸地‘塞’入沿管部分1204长度设置的孔中。有利地,这使得如果有错误或如果要测量不同离子,传感器能够被分离和替换。此外,双纽扣状传感器的各个膜可以分别被移除。

[0170] 无疑,对于本领域技术人员而言,很多其他有效的备选方案将出现。例如传感器的一个实施方案可以不在土壤中原位使用,而是在现场测量土壤中硝酸盐水平。在该情况下,可以挖掘出核心样品并且用水震荡,以获得在该点的测量值。类似地,可以使用的传感器的一个实施方案可以用于测量叶中硝酸盐水平(再用水震荡),其在研究和育种以及在农作物测试中具有价值。

[0171] 将理解,本发明不限于描述的实施方案并起包括对于本领域技术人员而言显而易见的改进并且落在这里所附的权利要求的精神和范围内。

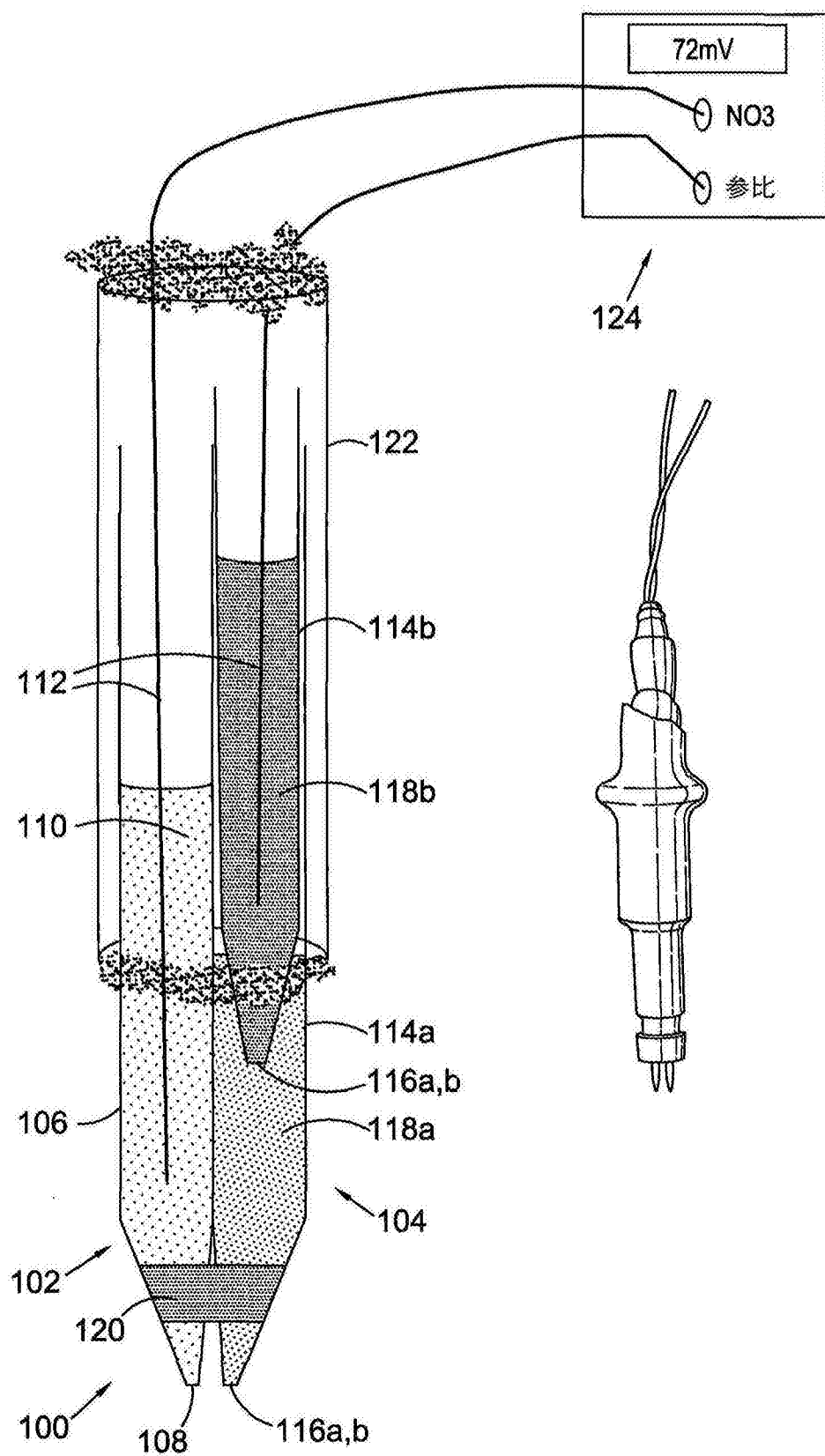


图1

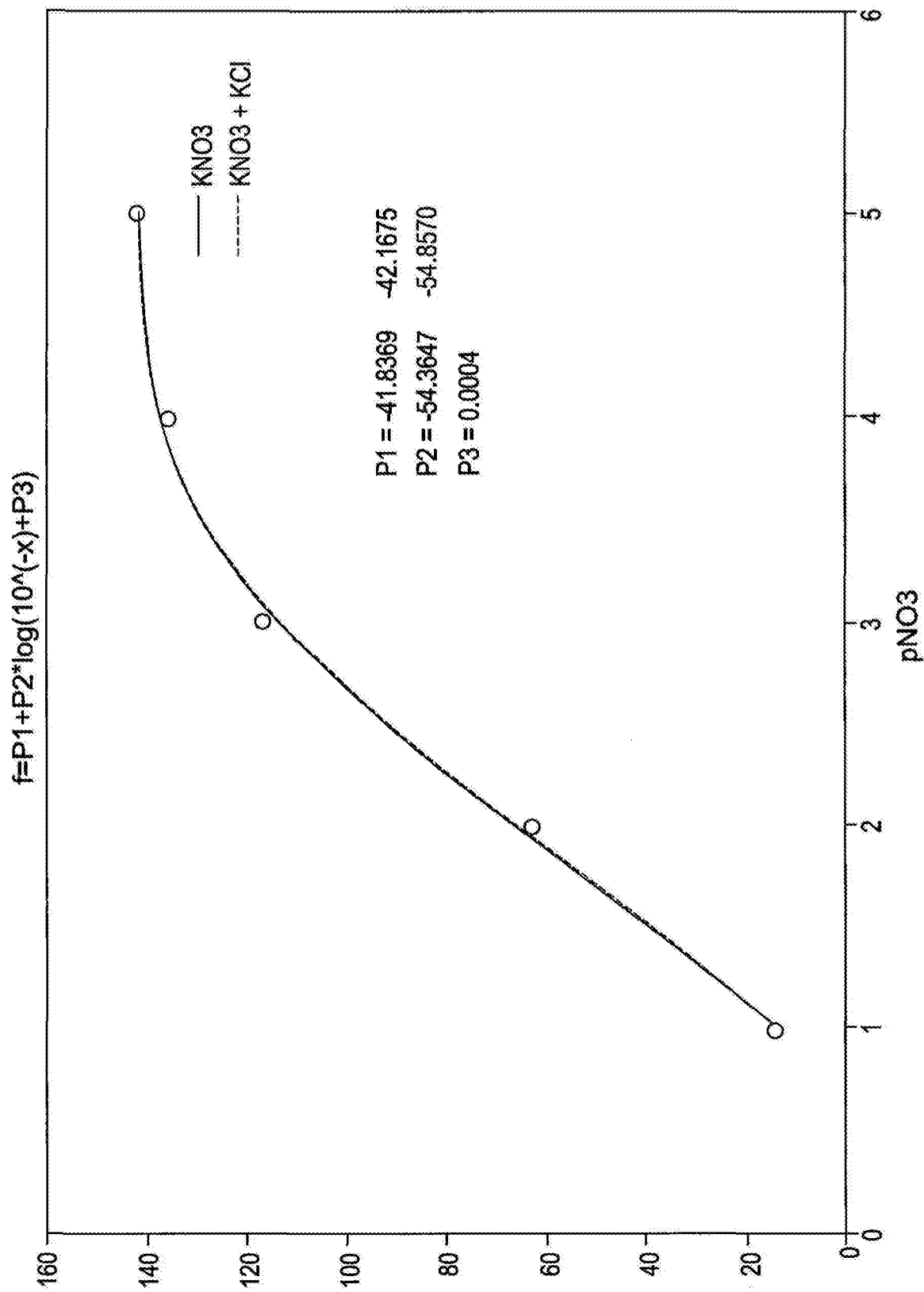


图2

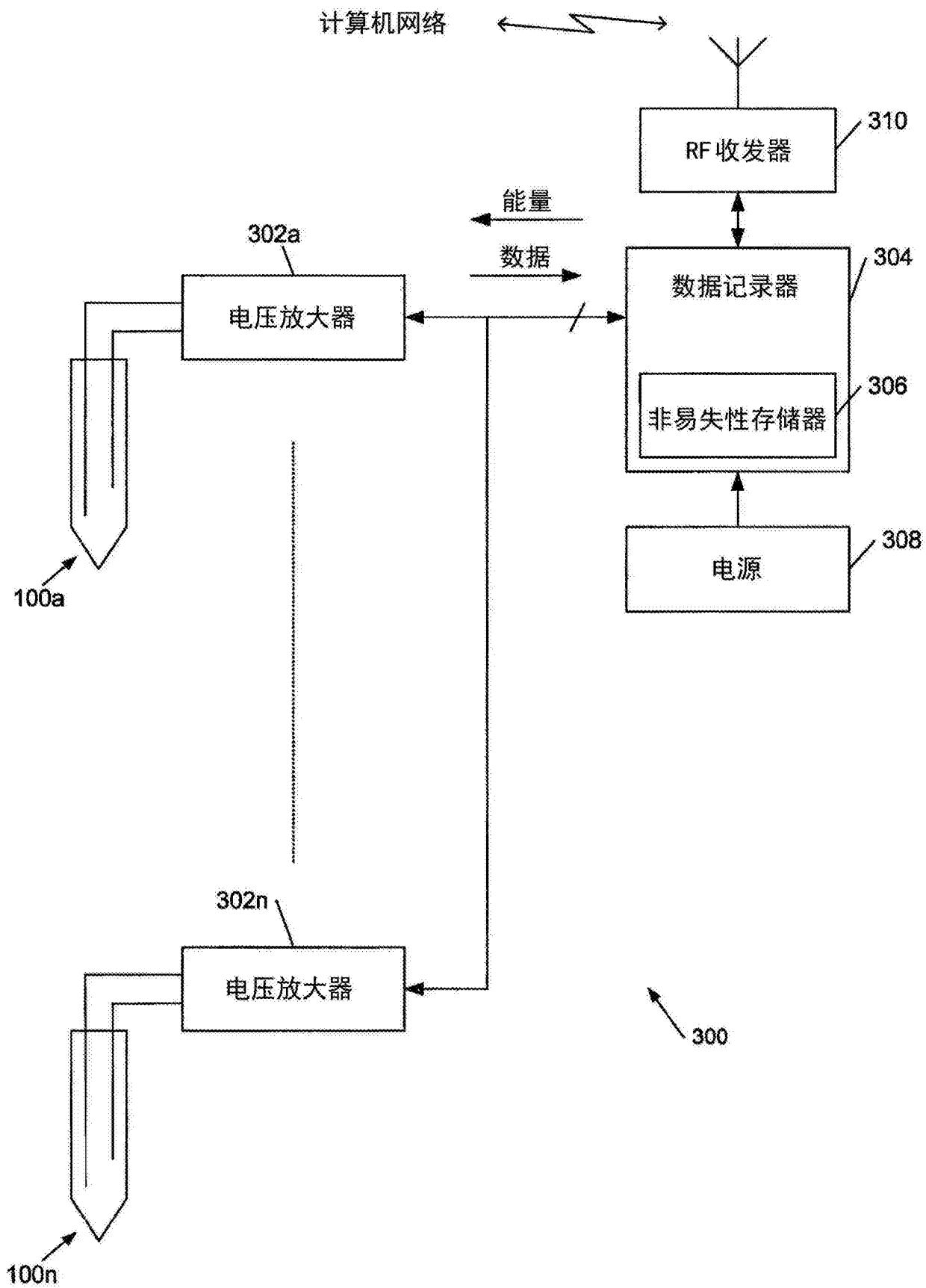


图3

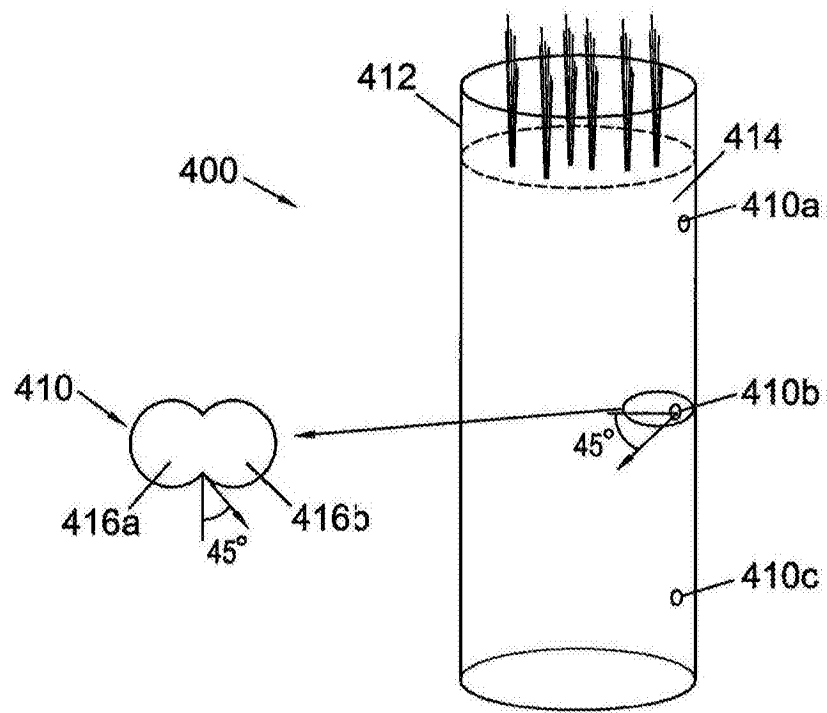


图4a

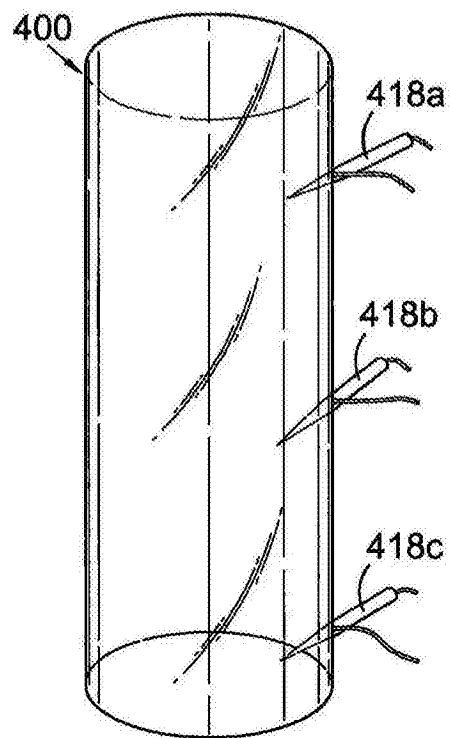


图4b

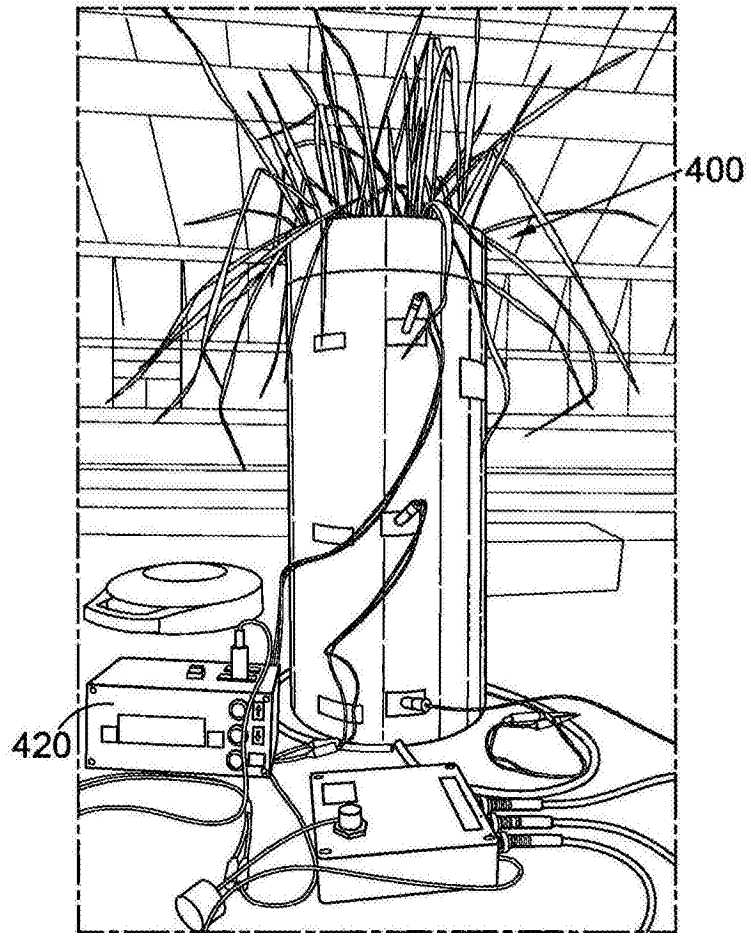


图4c

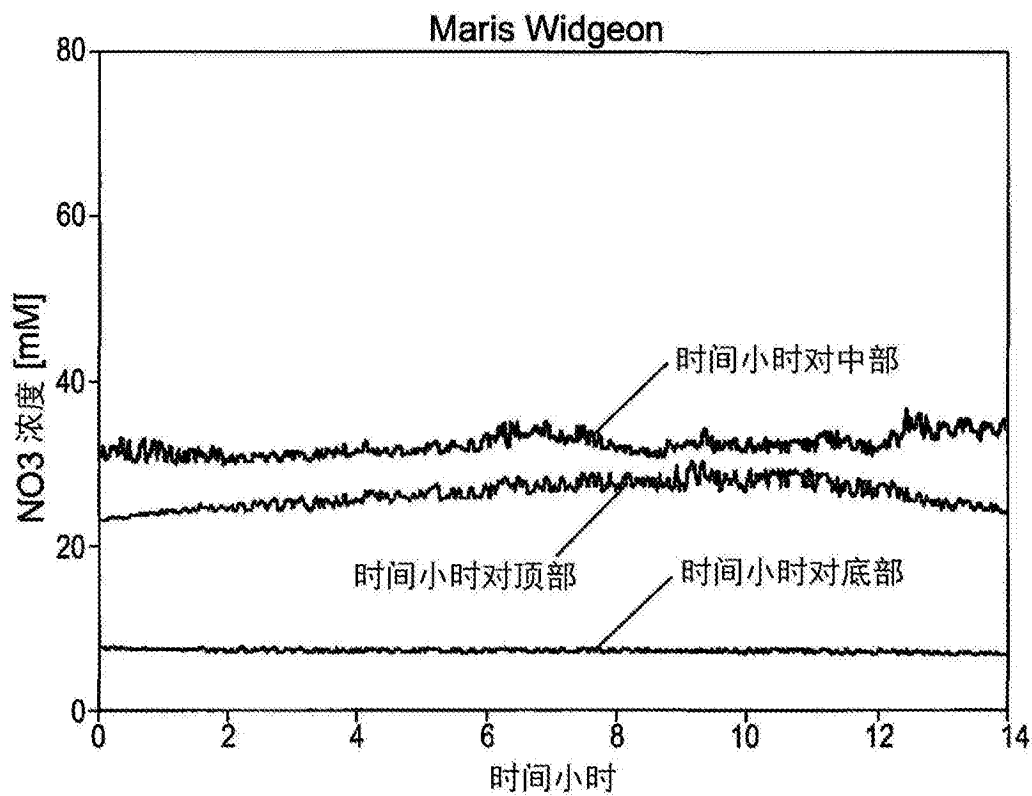


图5a

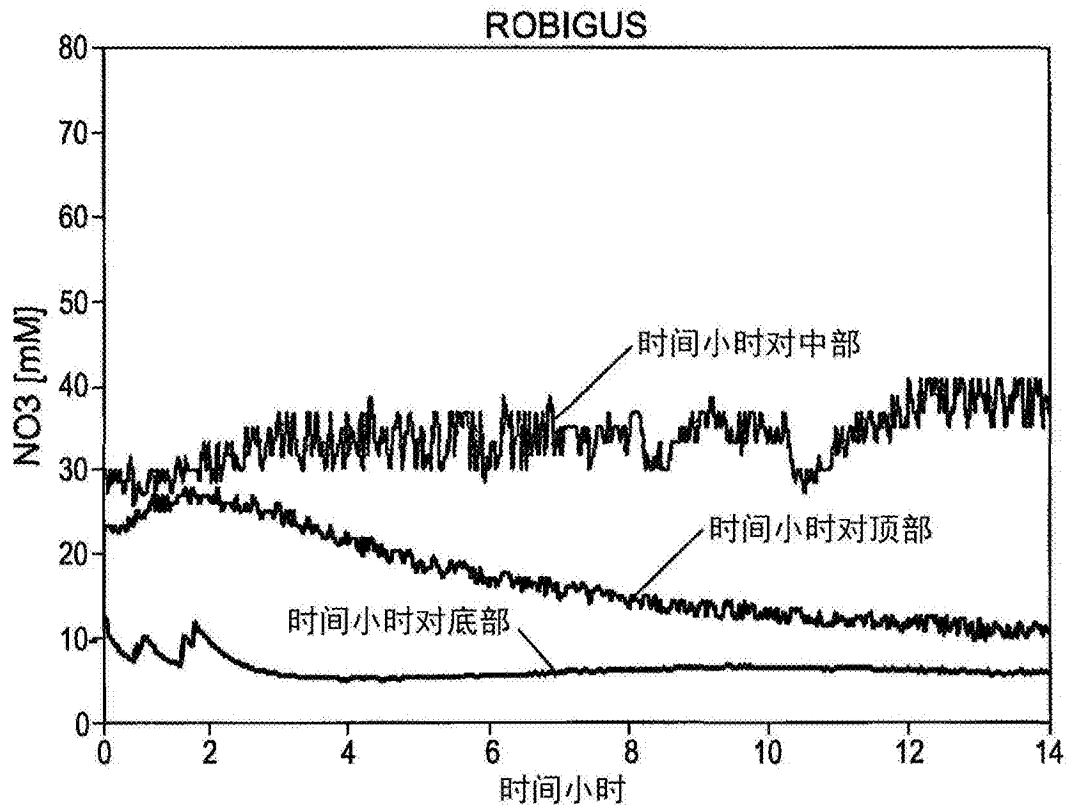


图5b

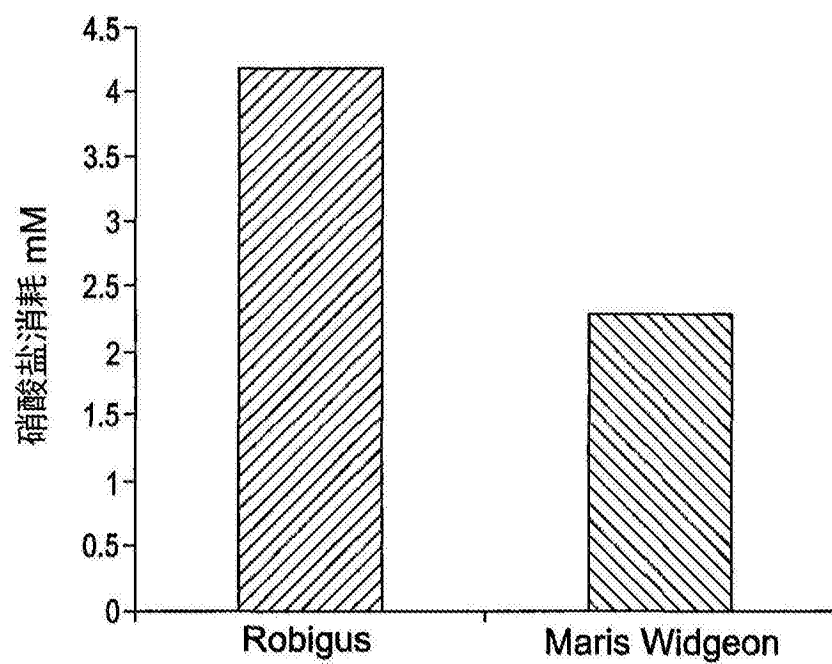


图6a

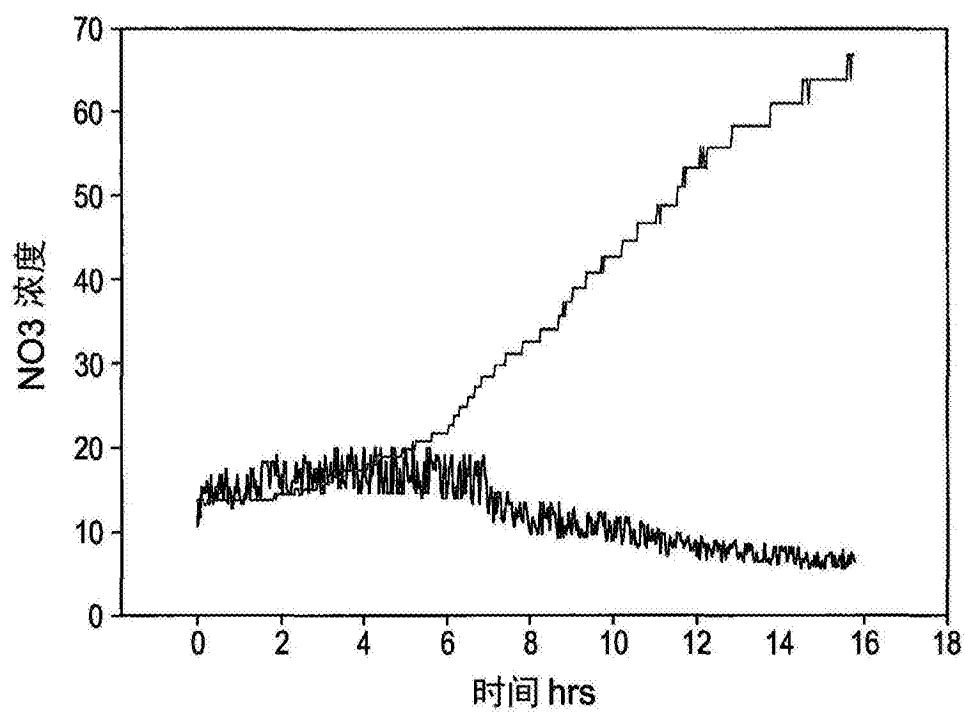


图6b

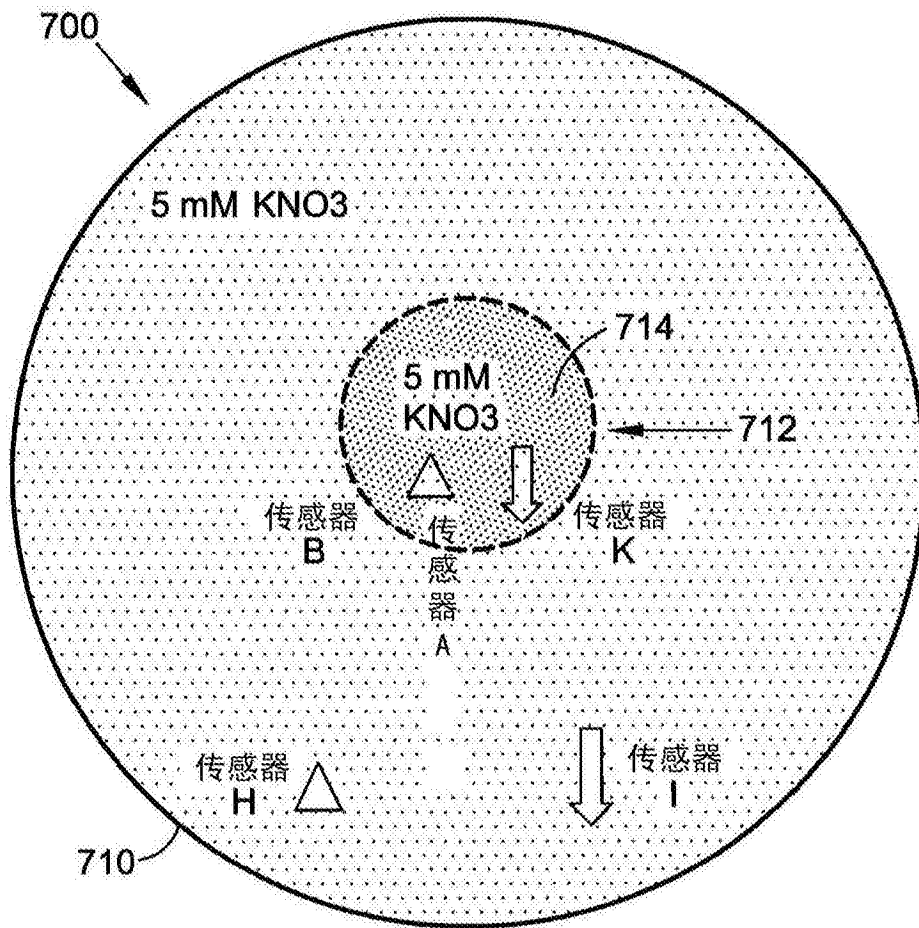


图7

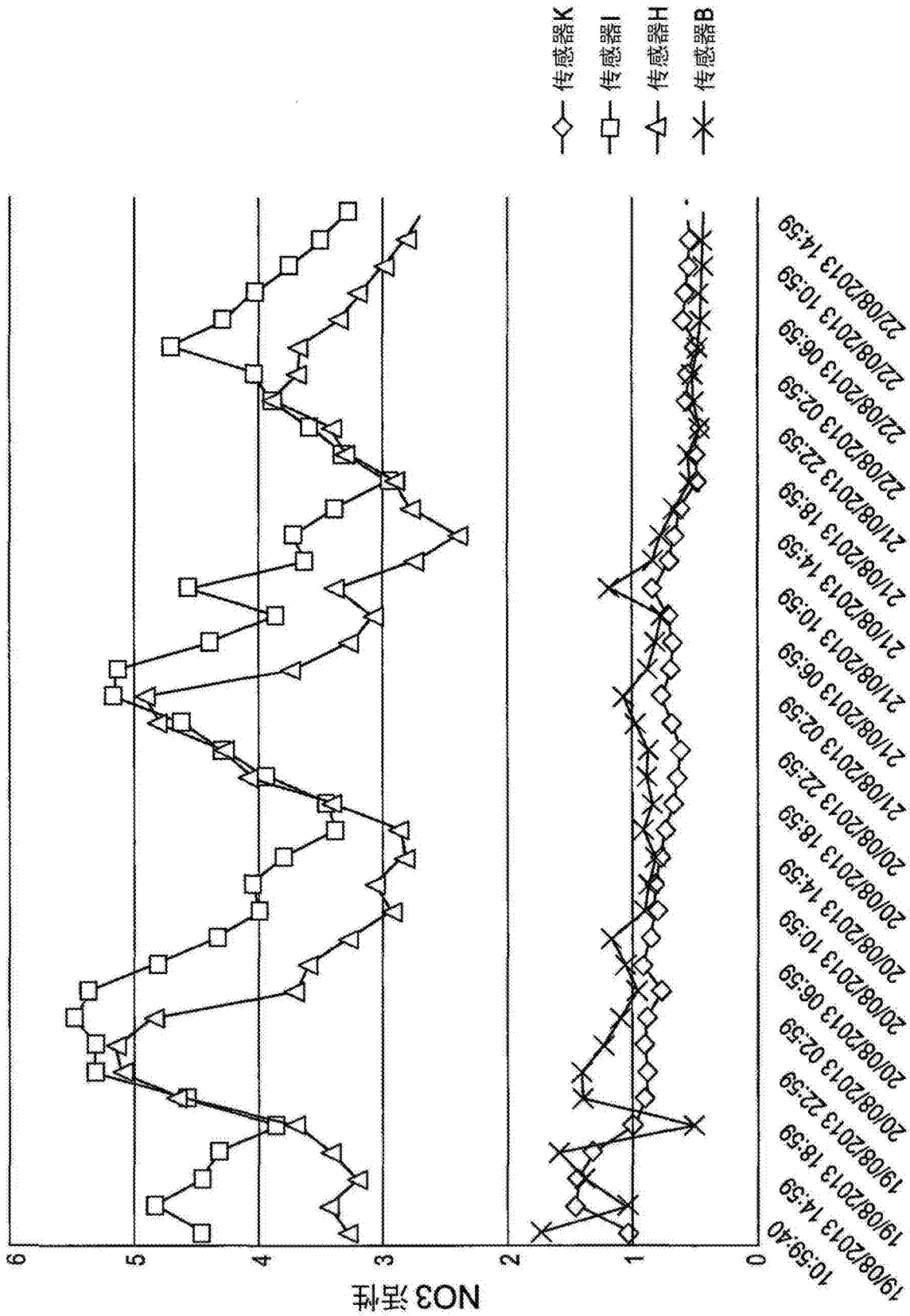


图8a

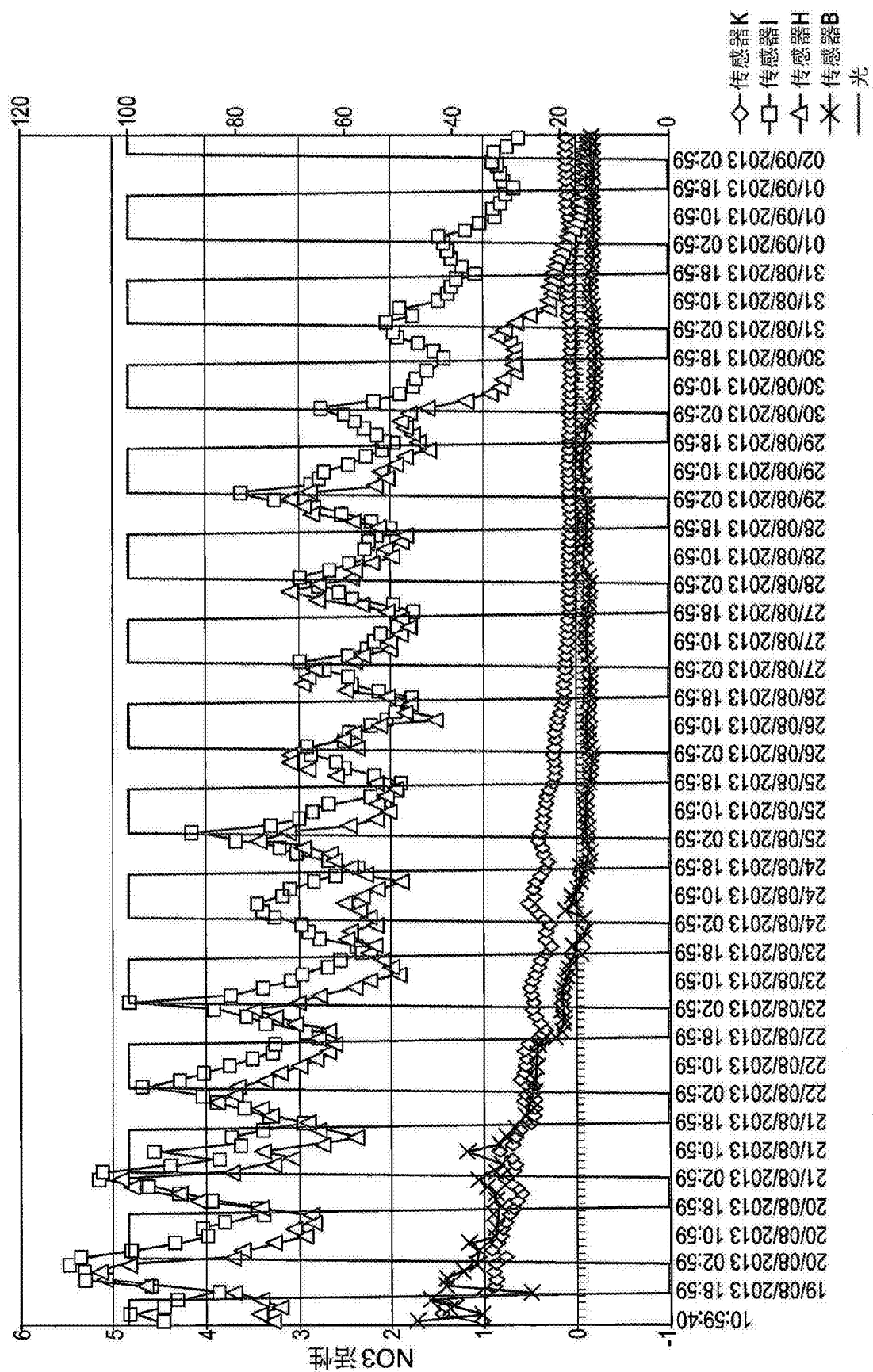


图8b

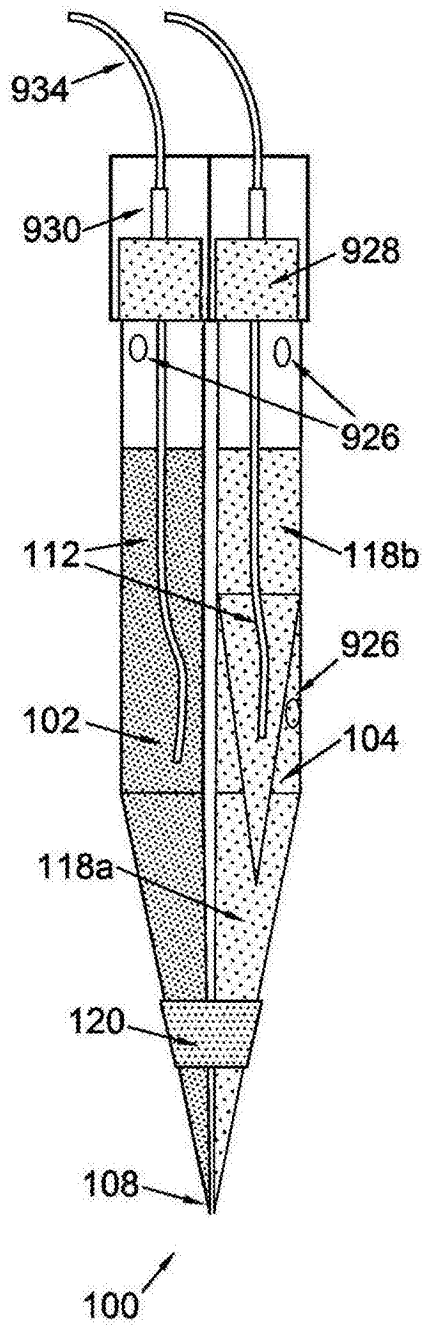


图9a

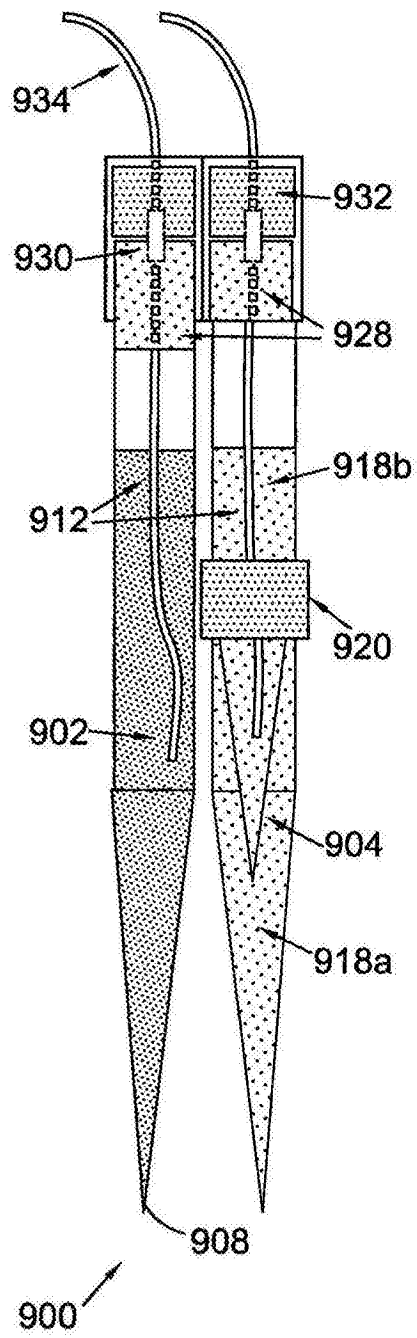


图9b

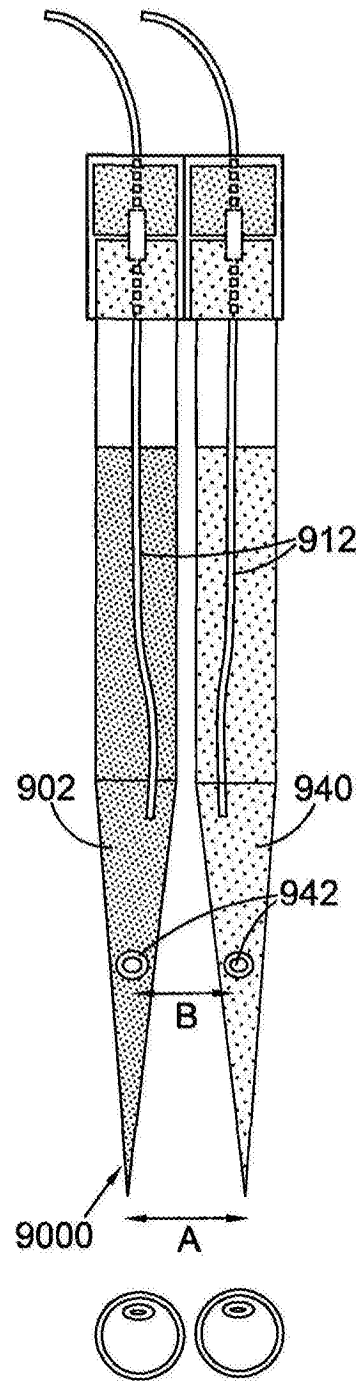


图9c

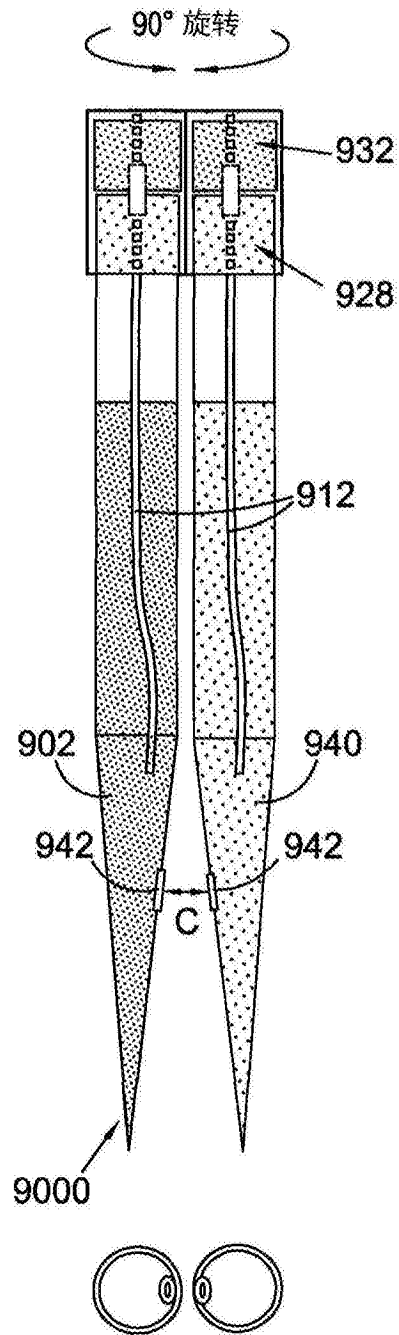


图9d

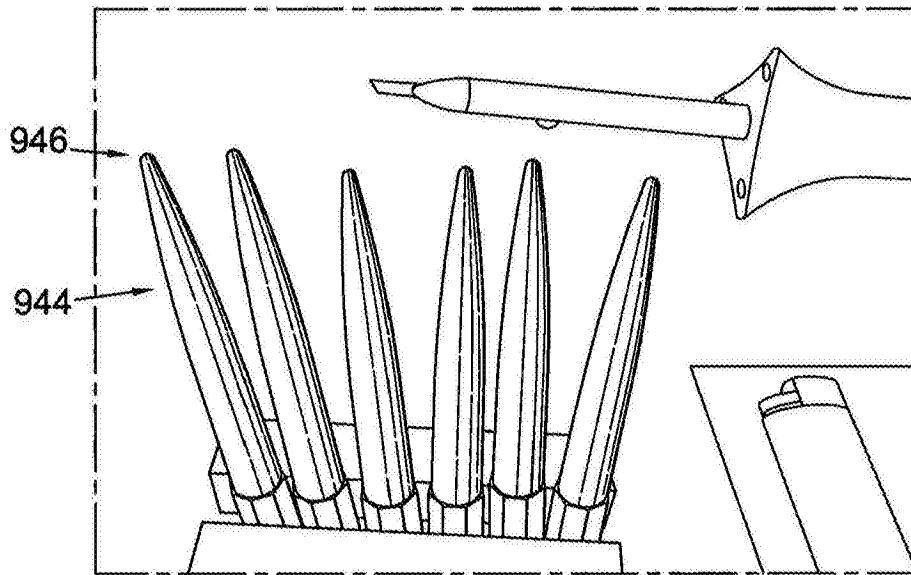


图9e

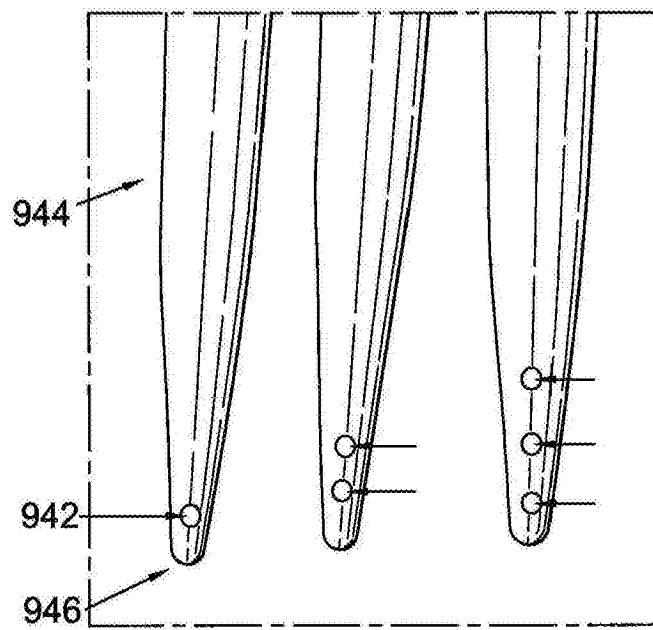


图9f

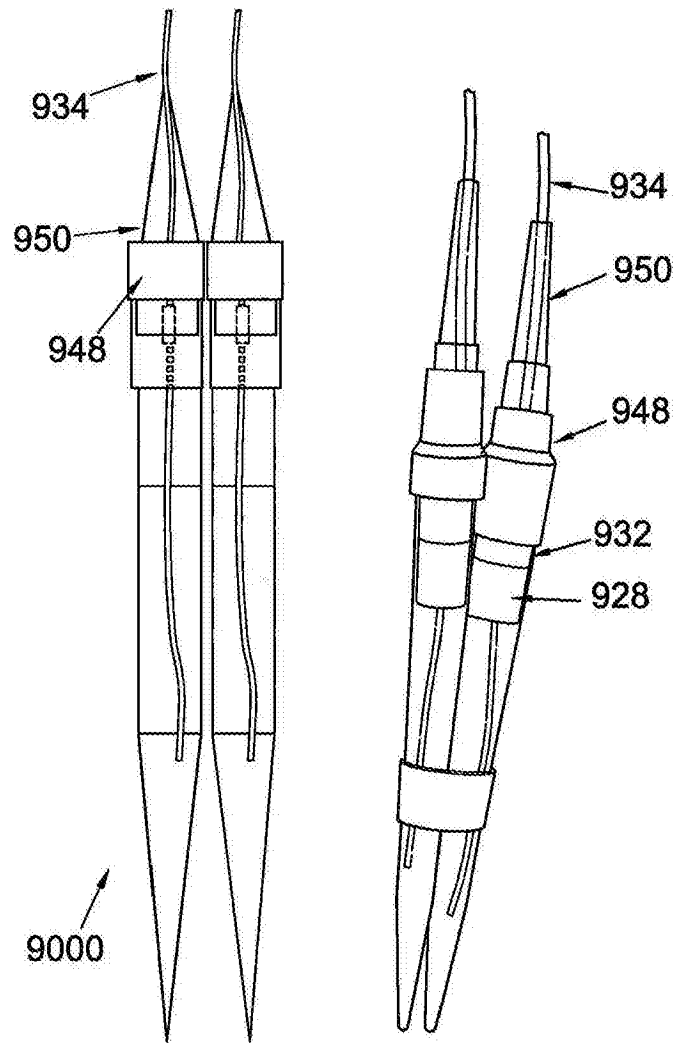


图9g

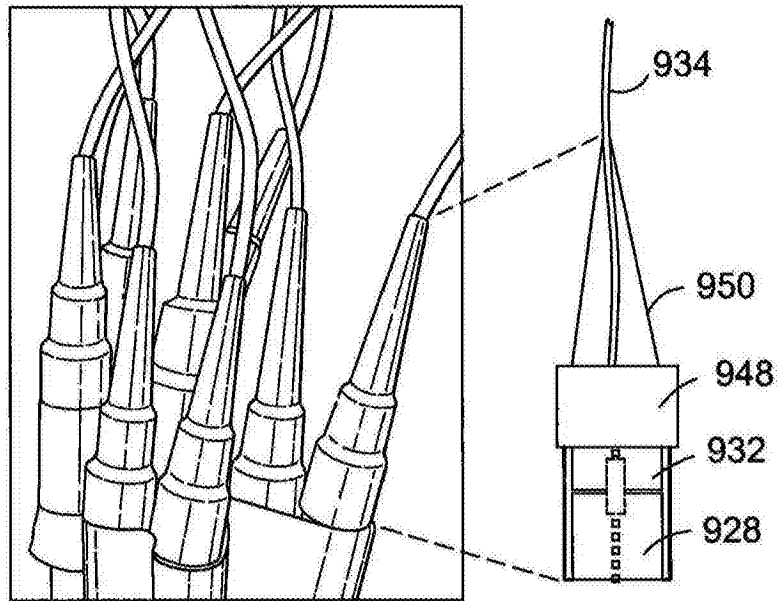


图9h

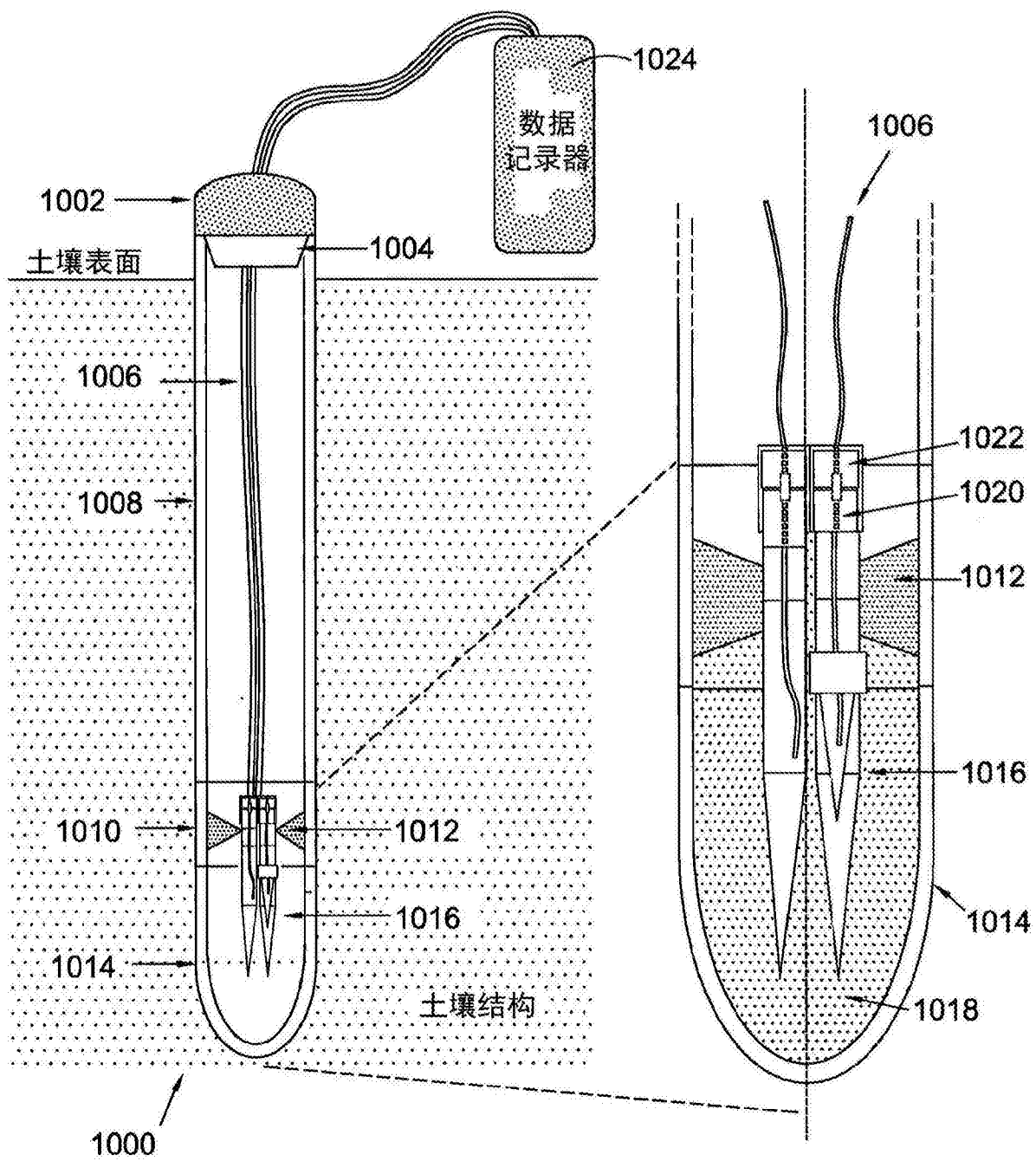
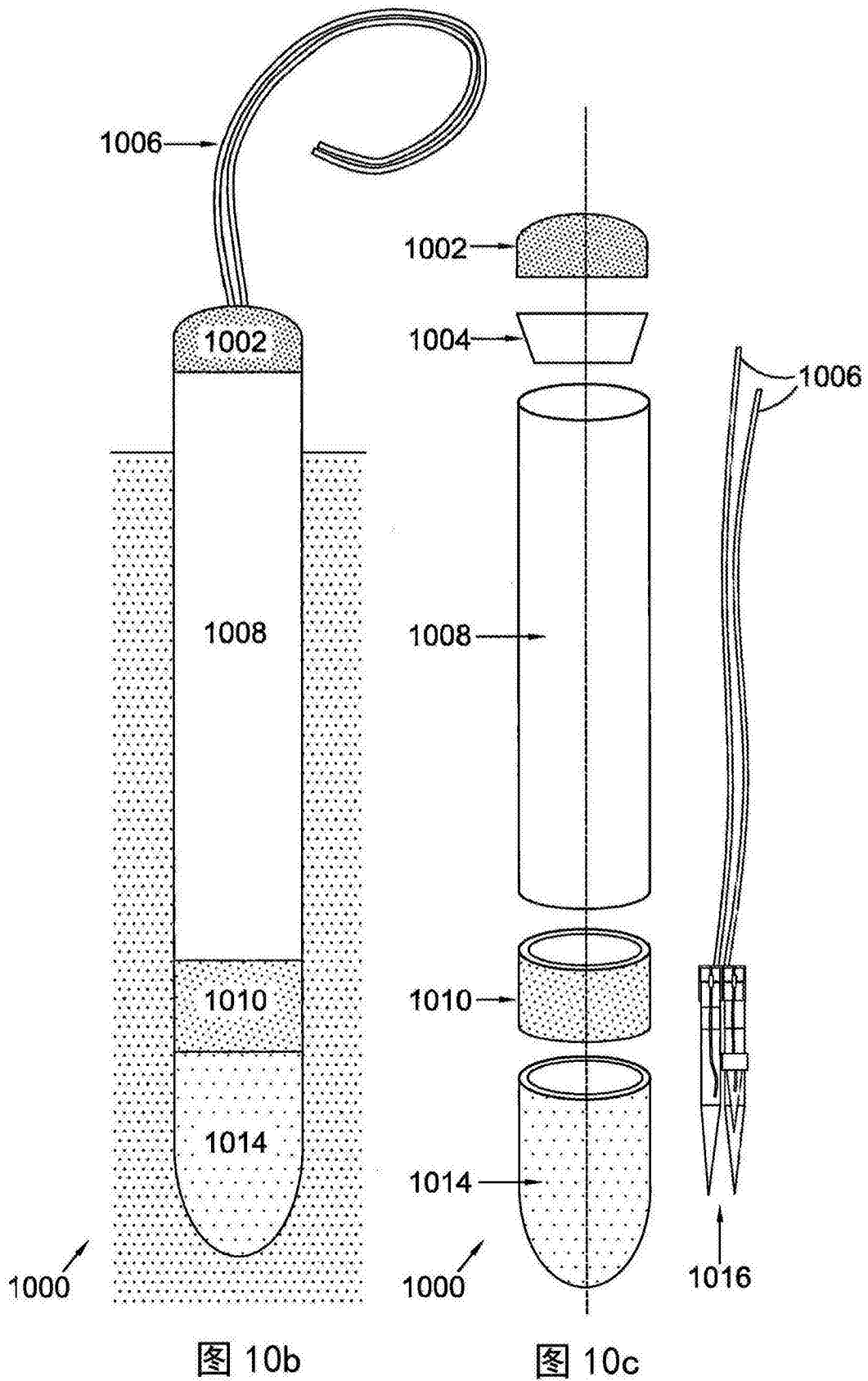


图10a



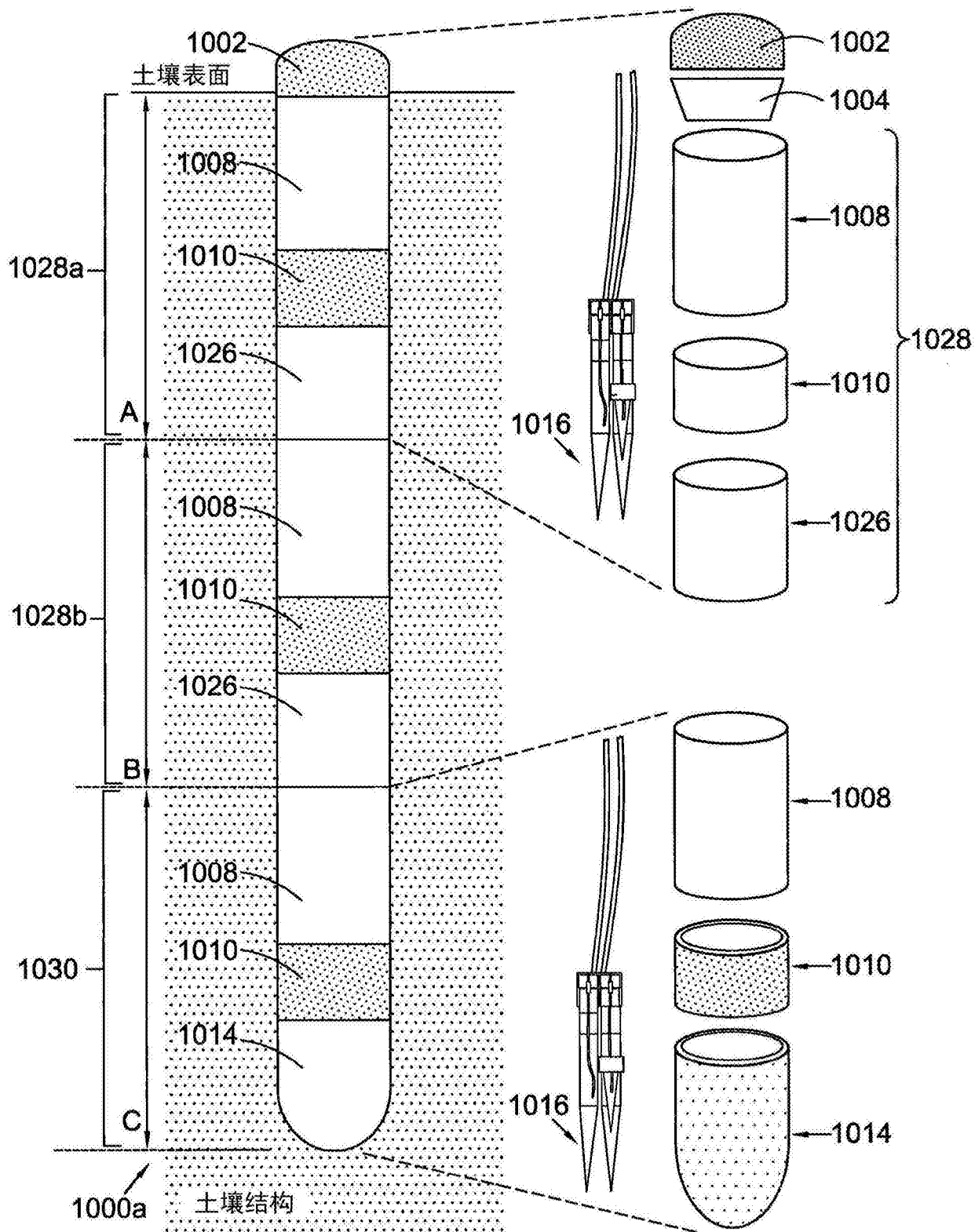


图10d

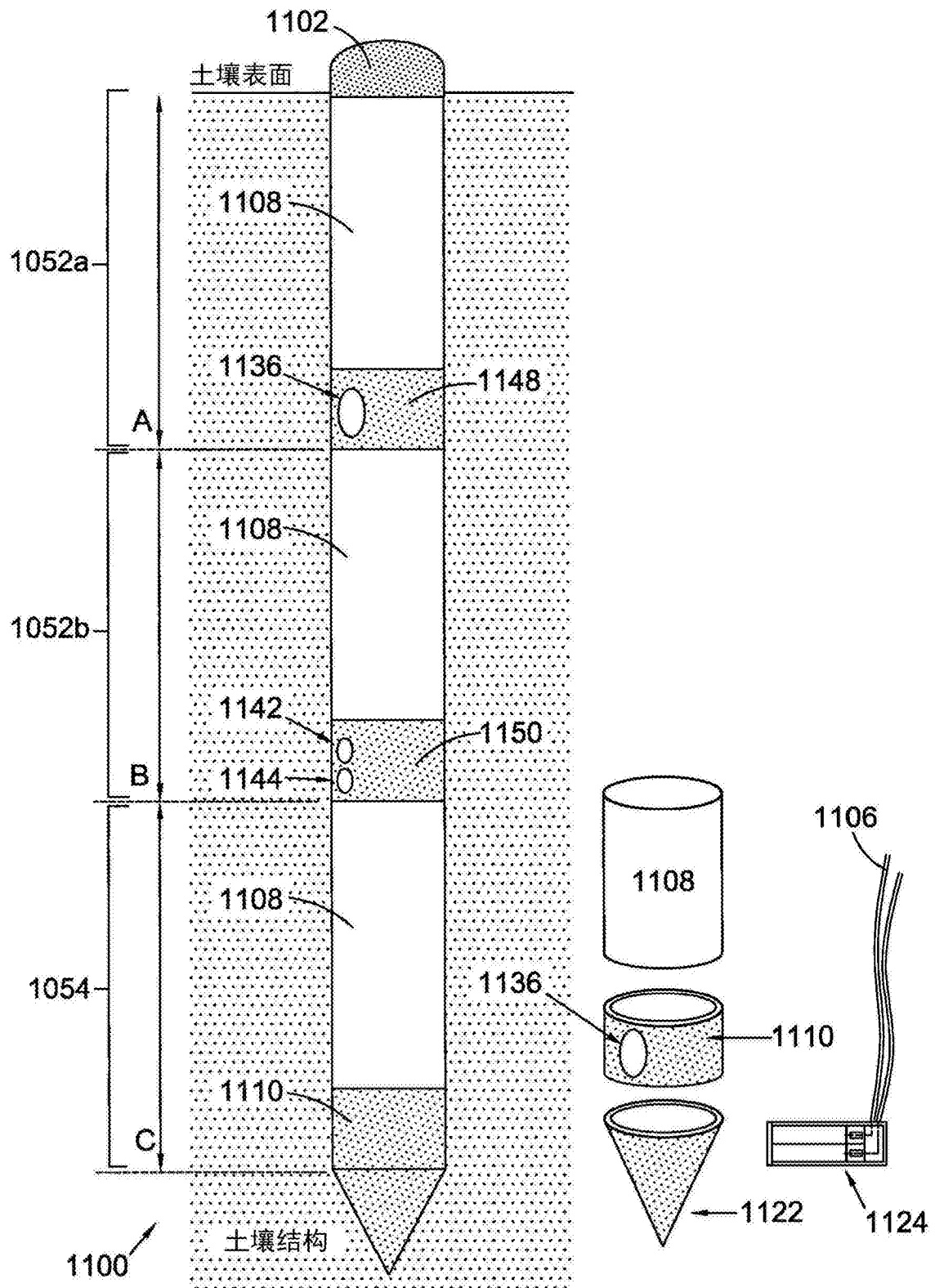


图11a

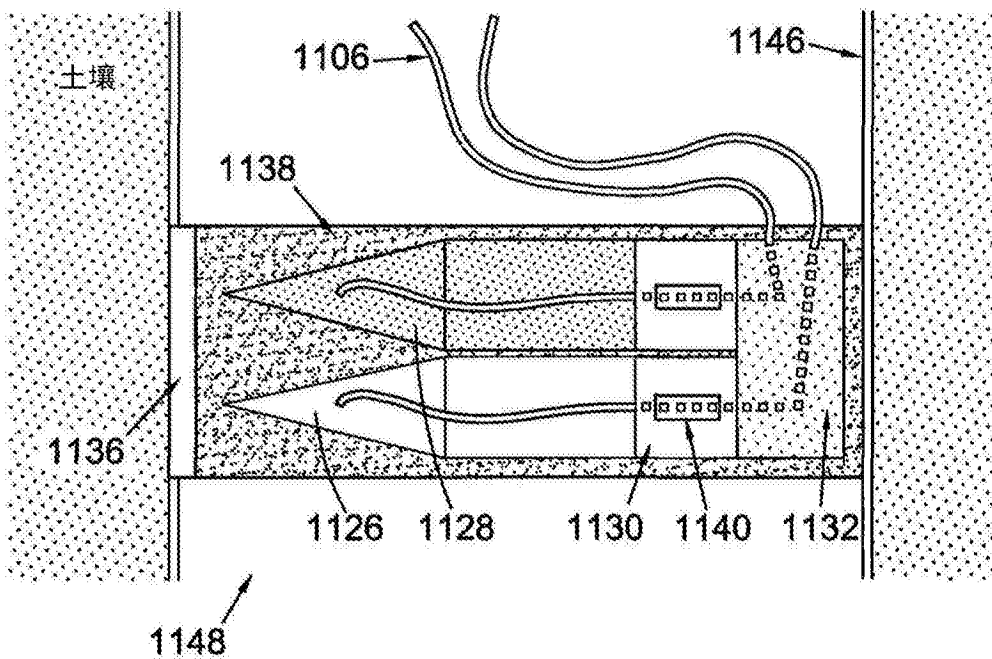


图11b

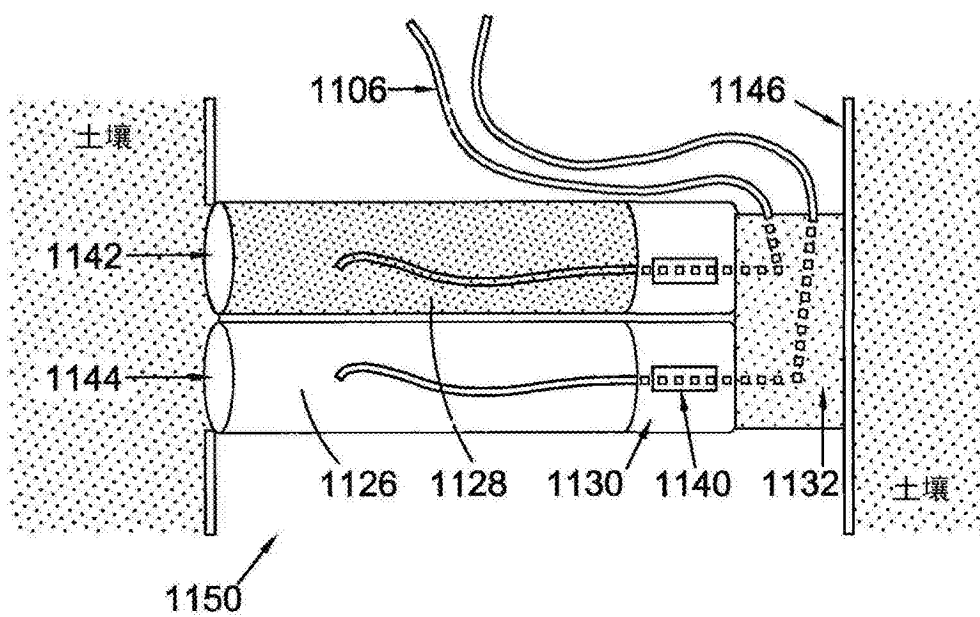


图11c

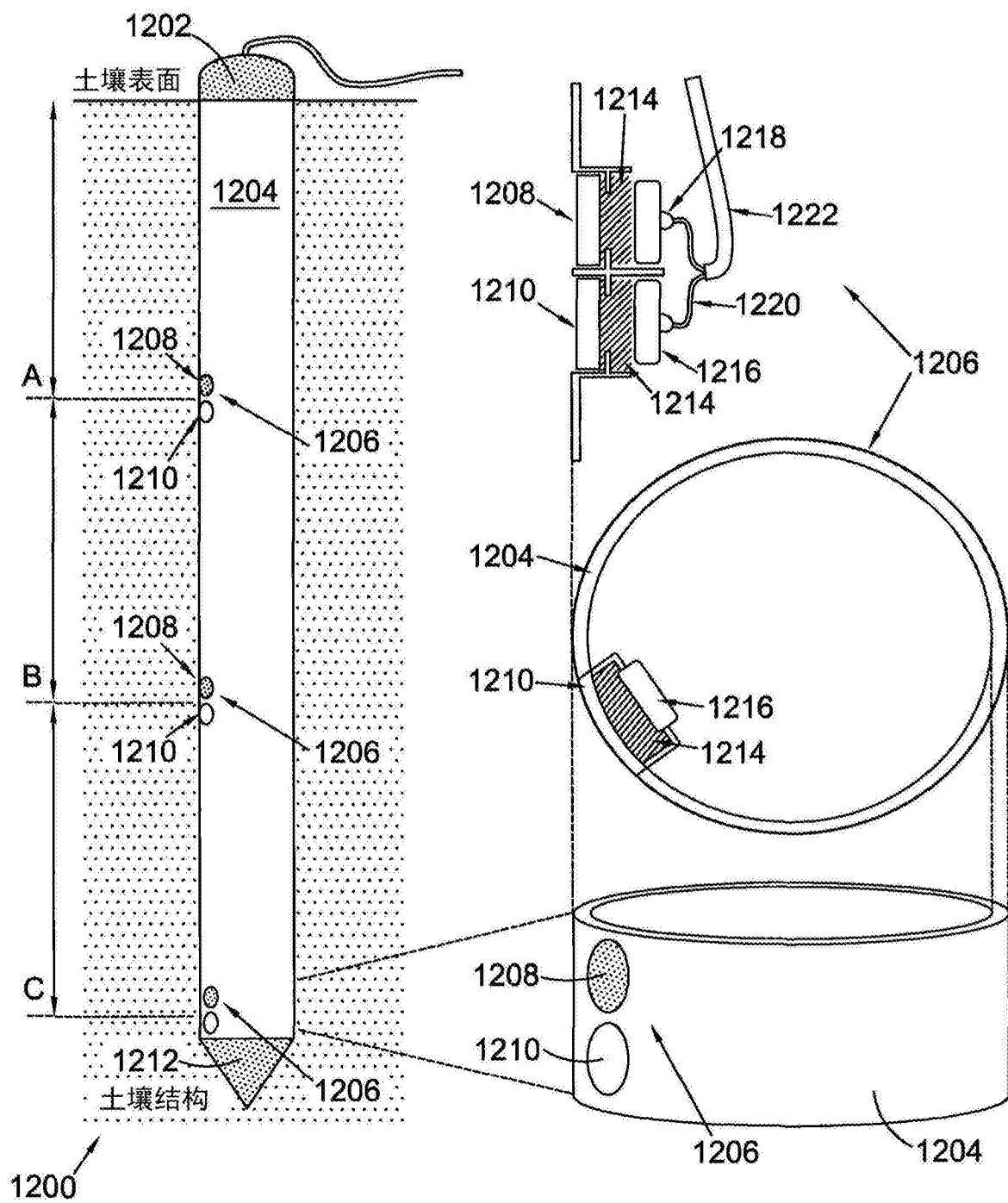


图12a

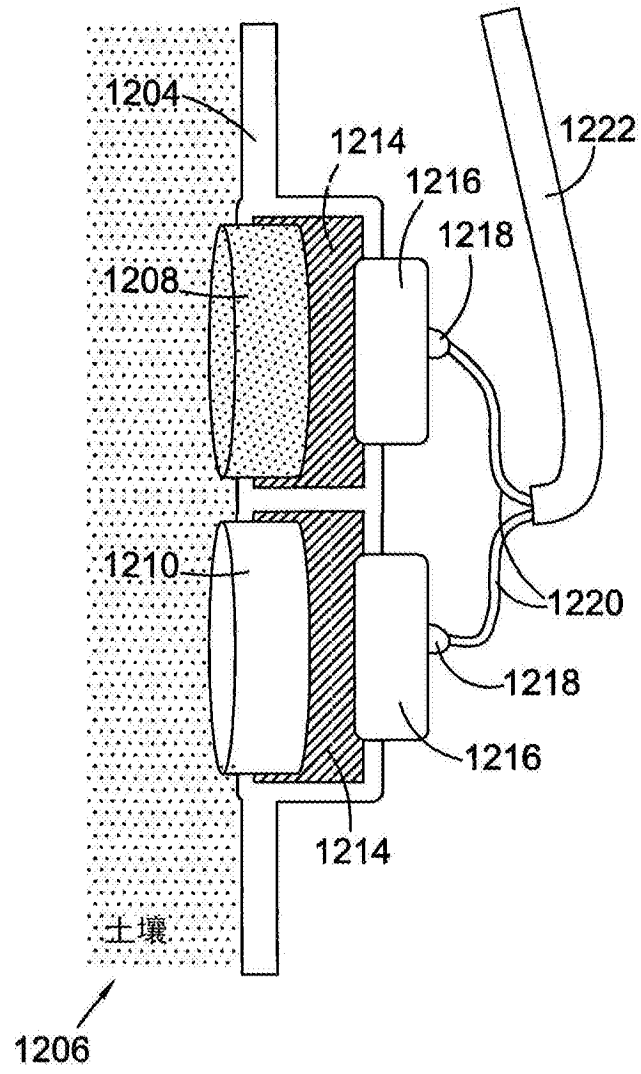


图12b

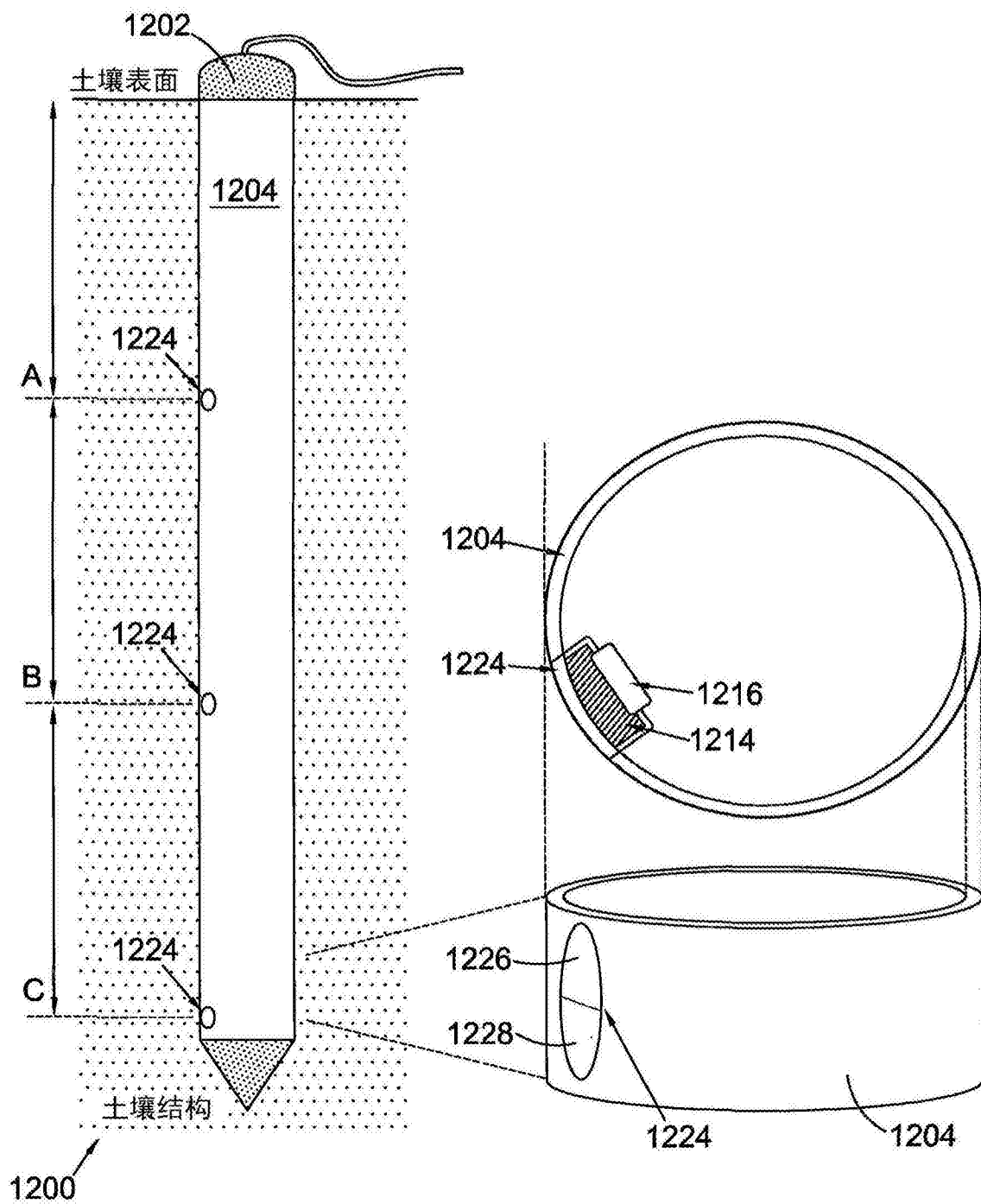


图12c

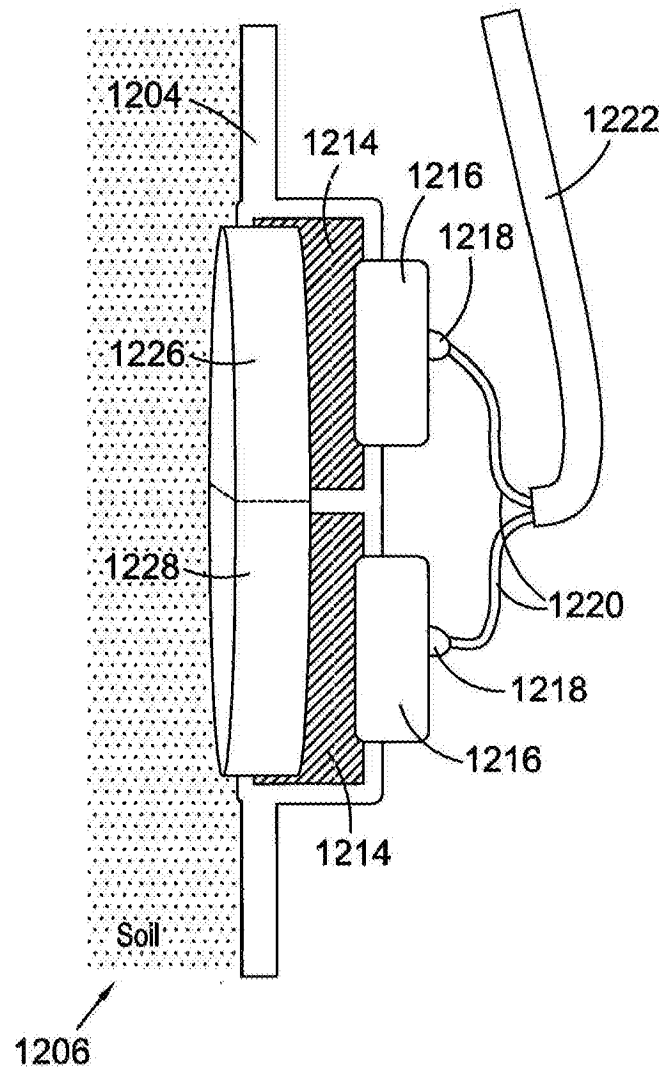


图12d