

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 977**

51 Int. Cl.:

**G01N 27/403** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/GB2013/053377**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096844**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13815810 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2936132**

54 Título: **Sensor de química del suelo**

30 Prioridad:

**21.12.2012 GB 201223167**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.02.2019**

73 Titular/es:

**PLANT BIOSCIENCE LIMITED (100.0%)  
Norwich Research Park Colney Lane  
Norwich, Norfolk NR4 7UH, GB**

72 Inventor/es:

**MILLER, TONY;  
LE BESNERAIS, PIERRE-HENRI y  
MALAURIE, HUGO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 699 977 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sensor de química del suelo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a sensores de química del suelo, en particular para detectar niveles de nitrato, y a la fabricación y uso de dichos sensores.

10 **Antecedentes de la invención**

Los fertilizantes inorgánicos, en particular los fertilizantes a base de nitrógeno, han revolucionado la agricultura. Sin embargo, la gestión eficaz de la cantidad de fertilizante que se usa en la tierra es importante por muchas razones, incluida la eficiencia económica y la gestión ambiental: el exceso de nitrógeno que se escapa de la agricultura puede introducirse en el agua potable, causando problemas importantes para la salud humana, y también puede dañar el agua dulce y los ecosistemas marinos. Se conocen diversas técnicas para controlar el nivel de nitrato en el suelo. Normalmente, se toma un núcleo de suelo, se extrae el nitrógeno, y luego se usa para predecir la cantidad de nitrógeno disponible para las raíces de las plantas en el suelo. Sin embargo, este es un proceso que requiere mucho tiempo y que normalmente implica tomar varios núcleos de suelo y esperar un promedio de dos semanas para que los resultados regresen del laboratorio. Basándose en los resultados, el agricultor decidirá, por ejemplo, la cantidad de fertilizante a base de nitrato a usar en una aplicación en primavera y/u otoño.

Este procedimiento es engorroso, lento y costoso, y hay una necesidad de técnicas mejoradas y, en particular, técnicas eficaces pero relativamente baratas. Dichas técnicas también serían de utilidad en el mundo en desarrollo.

Adamchuk et al (Adamchuk, V., Lund, E., Sethuramasamyraja, B., Morgan, M., Dobermann, A. y Marx, D., 2005. Medición directa de las propiedades químicas del suelo sobre la marcha usando electrodos selectivos de iones. *Computadoras y electrónica en la agricultura*, vol. 48, n.º 3, pág. 272-294) proporciona una revisión relativamente reciente de las técnicas de detección de suelo, pero todas las técnicas descritas allí implican extraer una muestra de suelo y analizarla posteriormente en una solución acuosa. Ito et al (Ito, S., Baba, K., Asano, Y., Akesako, H., 1996. Desarrollo de un electrodo selectivo de iones de nitrato basado en una membrana de matriz Urushi y su aplicación en la medición directa de nitrógeno nitrato en los suelos de las tierras altas. *Talanta*, vol. 43, n.º 11, pág. 1869-1881) describe un electrodo selectivo de iones de nitrato basado en Urushi, una laca oriental natural. El trabajo anterior de uno de los inventores (Miller, AJ y Zhen RG., *Medición de las concentraciones de nitrato intracelular en Chara usando microelectrodos selectivos de nitrato*, Planta 1991 184:47-52) describe la fabricación de microelectrodos selectivos de nitrato para medir las concentraciones de nitrato en células vegetales.

También se divulgan sensores relacionados en el documento WO 209/157755 y el documento US 2011/048971.

40 Hay una necesidad de mejoras en la medición/control de los niveles de nitrato (y otros nutrientes de las plantas).

**Sumario de la invención**

45 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un sensor de química del suelo de acuerdo con la reivindicación independiente 1.

50 Los inventores han establecido que para la detección in situ de la química del suelo, es decir, la detección al insertar la sonda directamente en el suelo, una dificultad clave en la práctica es garantizar el funcionamiento eficaz del electrodo de referencia. En las realizaciones, esto se aborda fabricando el tapón o la membrana del electrodo de referencia de manera similar a la usada para el tapón/membrana del electrodo selectivo de iones, fundiendo con disolvente un material polimérico en el extremo del lumen, por ejemplo PVC de alto peso molecular (cloruro de polivinilo). En algunas realizaciones preferentes, este material incluye uno o más aditivos para disminuir su resistencia eléctrica.

55 También se ha descubierto que es importante mantener los electrodos de referencia y selectivos de iones, más particularmente sus tapones porosos, adyacentes entre sí, por ejemplo, separados por menos de 10, 5, 3 o, lo más preferentemente, 2 milímetros. Esto se debe a que el contenido de humedad del suelo puede variar y, con distancias más amplias, los resultados pueden ser poco confiables y depender e exceso del nivel de humedad del suelo. En realizaciones preferentes, se proporciona un medio de sujeción alrededor de los extremos distales de los electrodos para evitar que estos se separen durante la inserción en el suelo.

60 Por razones relacionadas, también se ha descubierto que es importante hacer que el sensor sea impermeable (excepto para los tapones porosos). Por lo tanto, preferentemente, los electrodos de detección de iones y de referencia están sellados dentro de un recinto impermeable al agua, en realizaciones fabricadas a partir de tubos de retracción en frío: dicho material puede lograr un sello hermético sin la aplicación de calor, lo cual es importante para la fabricación práctica de la sonda.

5 En algunas realizaciones preferentes, el segundo electrodo de referencia es un electrodo de doble unión, en particular que incluye una segunda cámara de electrodos que se conecta con el primero a través de un segundo tapón poroso, preferentemente también fabricado de un material polimérico, de manera similar al tapón del electrodo de referencia poroso externo. En ensayos prácticos, se ha descubierto que el uso de una doble unión proporciona resultados más estables (señales de detección) y mejora el tiempo de vida de la sonda, así como una mejor protección para la sonda en general cuando se usa en el suelo.

10 En realizaciones, el sensor de química del suelo, más particularmente la sonda, incorpora medios de detección de humedad del suelo, tales como un par de conductores eléctricos expuestos. Esto permite que el contenido de humedad del suelo se detecte de manera que, opcionalmente, la señal del electrodo selectivo de iones pueda compensarse por la cantidad de humedad del suelo presente. Sin embargo, en principio, dicha compensación de humedad del suelo se puede realizar usando un sensor separado.

15 En algunas implementaciones preferentes, el sensor de química del suelo se proporciona junto con un sensor de voltaje de alta impedancia de entrada para detectar el voltaje de la sonda. Ventajosamente, se puede proporcionar una sonda con un transmisor de datos inalámbrico, por ejemplo, un transmisor de red de teléfono móvil y/o Wi-Fi para comunicar los datos del sensor desde la sonda. Cuando se emplea una conexión por cable a la sonda, esto puede tender a guiar el agua de lluvia (a lo largo del exterior del cable) que afecta los niveles locales de nitrato.

20 En una implementación preferente, una pluralidad de sondas está conectada a un registrador de datos compartido, que puede tener una conexión de red inalámbrica (compartida) para exportar datos capturados, a través de uno o más sensores de voltaje (un sensor puede multiplexarse a través de una pluralidad de sondas). Esto facilita, por ejemplo, la química del suelo que debe medirse a múltiples profundidades diferentes dentro del suelo, por ejemplo, 30 cm, 60 cm y 90 cm, y/o en múltiples ubicaciones diferentes dentro de un campo. Esto puede proporcionar datos mejorados para aplicaciones más eficientes de fertilizante variando la aplicación de fertilizante con la ubicación dentro de un campo y/o dependiendo de un perfil medido de la química del suelo según la profundidad. En las realizaciones, una sonda o un conjunto de sondas puede incluir un sensor de temperatura para ajustar o compensar señales de medición de temperatura para mejorar la precisión.

30 La invención también proporciona un método para recopilar datos químicos del suelo directamente del suelo, en particular insertando una sonda como se describió anteriormente en el suelo.

35 El uso de una sonda, o múltiples sondas, como se describió anteriormente, facilita la medición/control de los niveles reales de un nutriente vegetal en el suelo, que pueden cambiar de forma bastante dinámica a lo largo del tiempo y/u otras condiciones como el nivel de humedad y similares.

40 Un sensor de bajo costo es deseable, por ejemplo para el desarrollo de aplicaciones mundiales, y también cuando se desea implementar múltiples sensores en un área de tierra agrícola. Se ha descubierto que se pueden fabricar electrodos efectivos a partir de una punta de pipeta de plástico desechable (por ejemplo de PVC o polipropileno). A continuación, los tapones se forman fundiendo nuevamente con disolvente un polímero, por ejemplo PVC, como se ha descrito anteriormente. En dicho caso, se ha descubierto que puede obtenerse una mayor fiabilidad tratando el lumen de un electrodo en el que se forma el tapón para aumentar su hidrofobicidad interna. Esto puede lograrse de diversas maneras incluyendo, por ejemplo, el tratamiento con plasma, pero en un enfoque sencillo, de una emulsión de polidimetilsiloxano, y se emplea carga de sílice y emulsionante no iónico (repelcote Dow Corning (RTM)).

45 Algunas realizaciones preferentes del sensor de química del suelo descrito anteriormente se usan para la detección in situ del nivel de nitrato del suelo, pero dependiendo del material selectivo de iones empleado en el primer tapón de electrodo, también se pueden detectar otras sustancias químicas relevantes para el control ambiental y/o la nutrición de la planta incluyendo, pero sin limitación: amonio, potasio y fósforo; también se pueden emplear variantes del sensor para detectar el pH del suelo.

50 En las realizaciones, el sensor de química del suelo descrito anteriormente se usa para identificar una zona de agotamiento de la química del suelo alrededor de la raíz de una planta. Una zona de agotamiento de nutrientes se desarrolla alrededor de una raíz cuando los nutrientes se eliminan de la solución del suelo más rápido de lo que pueden ser reemplazados por el movimiento de nutrientes a través de la solución. Por ejemplo, los iones que tienen poca movilidad en la solución pueden producir una zona de agotamiento aguda/estrecha cerca de la raíz.

60 En las realizaciones, se usa una pluralidad de sensores de química del suelo para determinar los datos de química del suelo a una pluralidad de profundidades en una muestra de suelo. Esto puede permitir determinar cómo se mueven las sustancias químicas a través del suelo (sin plantas) y/o cómo los sistemas de raíces de la planta absorben las sustancias químicas. Por ejemplo, las raíces cercanas a la superficie del suelo pueden absorber sustancias químicas en el suelo a una velocidad diferente a la de las más profundas en el suelo.

65 Los sensores de química del suelo descritos hasta ahora son capaces de medir la química del suelo in situ a una determinada distancia por debajo de la superficie del suelo, donde la distancia en sí (es decir, la profundidad) está limitada por la longitud de los sensores/electrodos sensores. Puede ser deseable medir la química del suelo más

profundamente en una estructura de suelo en un campo, y/o medir la química del suelo a múltiples profundidades diferentes en una estructura de suelo simultáneamente, y/u obtener datos de química del suelo en tiempo real in situ. Si las mediciones en tiempo real indican que se debe añadir fertilizante a la parte superior del suelo, pero que el suelo es propenso a la lixiviación, entonces un agricultor puede usar la información para decidir cuándo regar después de aplicar fertilizante a sus cultivos para minimizar el efecto del lavado con agua de los nitratos cerca de la parte superior de la superficie del suelo.

**Breve descripción de los dibujos**

Estos y otros aspectos de la invención se describirán ahora con más detalle, únicamente a modo de ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas en las que:

La Figura 1 muestra un sensor de química del suelo de acuerdo con una realización de la invención (el inserto muestra una realización realmente construida);

La Figura 2 muestra una curva de calibración para el sensor de la Figura 1;

La Figura 3 muestra un sistema de sensores que incorpora múltiples sensores de química del suelo del tipo mostrado en la Figura 1;

Las Figuras 4a a 4c ilustran sensores de química del suelo en una columna de suelo;

Las Figuras 5a y 5b muestran los datos de nitrato del suelo a partir de las mediciones tomadas usando la columna de suelo de las Figuras 4a-c;

La Figura 6a muestra los datos de agotamiento (captación) de nitrato del suelo para dos variedades cultivadas diferentes;

La Figura 6b muestra una variación de la concentración de nitrato en una columna de vermiculita a dos profundidades de columna diferentes;

La Figura 7 muestra un esquema de un sensor de química del suelo para medir el agotamiento químico (captación) alrededor de las raíces de las plantas;

La Figura 8a muestra una variación del agotamiento (captación) de nitrato del suelo a lo largo del tiempo en diferentes puntos alrededor de las raíces de las plantas;

La Figura 8b muestra una variación del agotamiento (captación) de nitrato del suelo a lo largo del tiempo en diferentes puntos alrededor de las raíces de las plantas, y una variación de la luz a lo largo del tiempo;

Las Figuras 9a y 9b representan un sensor de química del suelo de acuerdo con las realizaciones de la invención;

Las Figuras 9c y 9d representan un sensor de química del suelo que comprende membranas laterales de acuerdo con una realización alternativa de la invención;

Las Figuras 9e y 9f ilustran las etapas de construcción para formar las membranas laterales de la Figura 9d;

Las Figuras 9g y 9h ilustran las etapas de construcción para sellar el sensor de química del suelo de la Figura 9d;

La Figura 10a muestra una sonda que comprende un sensor de química del suelo vertical para medir la química del suelo dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización de la invención;

Las Figuras 10b y 10c ilustran la construcción de la sonda de la Figura 10a;

La Figura 10d muestra una sonda que comprende múltiples sensores de química del suelo verticales para medir la química del suelo a múltiples profundidades dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 11a muestra una sonda que comprende múltiples sensores de química del suelo horizontales para medir la química del suelo a múltiples profundidades dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización alternativa de la invención;

Las Figuras 11b y 11c representan dos disposiciones diferentes para los sensores de química del suelo horizontales de la Figura 11a;

La Figura 12a ilustra una sonda que comprende múltiples sensores de química del suelo "estilo botón" para medir

la química del suelo a múltiples profundidades dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 12b muestra una vista ampliada del sensor de química del suelo "estilo botón" de la Figura 12a;

La Figura 12c ilustra una sonda que comprende múltiples sensores de química del suelo "estilo botón" para medir la química del suelo a múltiples profundidades dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización alternativa de la invención; y

la Figura 12d muestra una vista ampliada del sensor de química del suelo "estilo botón" de la Figura 12c.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferentes

La Figura 1 muestra un sensor de química del suelo selectivo de nitrato ( $\text{NO}_3$ ) 100 de acuerdo con una realización de la invención. El sensor comprende un electrodo selectivo de nitrato 102 y un electrodo de referencia de doble unión 104. El electrodo selectivo de iones comprende un lumen plástico en 106, en las realizaciones fabricado de una punta de pipeta desechable o jeringa de plástico tal como una jeringa Distritip (RTM) de polipropileno, a bajo costo. Una membrana selectiva de iones 108 se fabrica en el extremo del electrodo fundiendo con disolvente un polímero tal como PVC de alto peso molecular junto con un portador de iones. Por ejemplo, para la detección de nitrato, un portador de iones adecuado es el nitrato de tridodecilmetilamonio (TDDMA), aunque además o como alternativa, pueden emplearse otros componentes selectivos de iones para detectar además o como alternativa otros nutrientes vegetales. La composición de membrana se puede disolver, por ejemplo, en tetrahidrofurano (THF).

Una composición selectiva de iones de ejemplo para fabricar una membrana selectiva de nitrato es la siguiente:

- 1,50 % en peso de nitrato de tridodecilmetilamonio
- 16,25 % en peso de éter octílico de 2-nitrofenilo
- 1,93 % en peso de nitrocelulosa, 35 % en isopropanol
- 0,25 % en peso de bromuro de metiltrifenilfosfonio
- 5,75 % en peso de poli(cloruro de vinilo) de alto peso molecular
- 74,32 % en peso de tetrahidrofurano

Preferentemente, el interior de plástico del lumen se trata con una solución silanzante como el repelcote Dow Corning (RTM) para mejorar la hidrofobicidad de la superficie del plástico, para mejorar el sellado entre la membrana y el lumen fundidos con disolvente. Después de que se haya secado completamente, la porción final del lumen se llena con la composición selectiva de iones disueltos y el THF se deja evaporar gradualmente durante varias horas a temperatura ambiente. A continuación, el electrodo se llena con un electrolito 110 que comprende, por ejemplo,  $\text{KCl}$  100 mM+  $\text{KNO}_3$  100 mM, en el que se encuentra un alambre de electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (plata clorada) 112.

Preferentemente, el electrodo de referencia 104 es un electrodo de referencia de doble unión que comprende un par de lumen plástico 114a,b, cada uno con una membrana de referencia fundida con disolvente 116a,b fabricada como se describió anteriormente, excepto que se omite el portador de ion nitrato TDDMA. La composición de la membrana de referencia también puede incluir uno o más aditivos para mejorar la conductividad eléctrica de esta membrana.

En el electrodo de referencia de doble unión se emplean diferentes soluciones de carga externa 118a e interna 118b. La solución de carga interna puede ser  $\text{KCl}$  100 mM; la solución de carga externa puede comprender, por ejemplo, sulfato de amonio 100 mM (para la detección de nitrato) o sulfato de magnesio 100 mM (para la detección de  $\text{NH}_4$ ) o cloruro de sodio 100 mM (para la detección de potasio). Más adelante, se dan ejemplos adicionales de composiciones en solución, para detectar diferentes iones y pH.

En algunas realizaciones preferentes, las puntas de los electrodos selectivos de iones y de referencia se sujetan en 120 juntas mediante cinta y/o manguitos de goma; preferentemente las puntas de las membranas están separadas solo 1-2 mm. También es importante que la sonda sea impermeable, y esto se logró sellando la sonda con el tubo de retracción en frío 122 (un elastómero preestirado que se retrae al retirar el núcleo de soporte durante la aplicación), junto con sellador de silicona. Esto proporcionó un sello efectivo sin la necesidad de calentamiento, lo que puede dañar los electrodos.

Como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1, los cables del electrodo de plata/cloruro de plata 112 están acoplados a un voltímetro de alta impedancia de importación, por ejemplo, un electrómetro diferencial. El potencial a través de los cables 112 es una función de la concentración de iones de nitrato seleccionada, por ejemplo. Cuanto más cerca esté el nitrato 100 mM (el nivel de iones nitrato en la solución en el electrodo selectivo de iones), más cerca estará el potencial de 0V. Cuando la concentración de nitrato (u otro ión) en el entorno externo disminuye, el voltaje aumenta, de acuerdo con una variación de la ecuación de Nernst, la ecuación de Nickolsky-Eisenman (que tiene en cuenta la interferencia de iones distintos al ión objetivo):

$$E = K + (2,303RT/z_iF) \log (a_i + k_{ij} a_j^{Z_i/Z_j})$$

5 en la que E es el potencial,  $z_i$  y  $a_i$  son la carga y la actividad del ión de interés, K es una constante que depende del diseño de la sonda, R es la constante de gas, T es la temperatura en Kelvin, F es la constante de Faraday, j marca los iones interferentes y  $k_{ij}$  es el coeficiente de selectividad, una medición cuantitativa de la capacidad del electrodo para discriminar contra el ion interferente j.

10 Antes de usar la sonda se calibra usando un conjunto de soluciones de nitrato que tienen una constante de fuerza iónica de fondo, por ejemplo con la actividad de nitrato de 100 mM ( $pNO_3$ ), 10mM, 1mM, 0,1mM y 0,01 mM. La Figura 2 muestra una curva de calibración de ejemplo en la que los puntos son los voltajes medidos en las diferentes concentraciones de nitrato y la línea es una curva de Nickolsky-Eisenman ajustada a la siguiente ecuación:

$$f = P1 + P2 \cdot \log(10^{(-x)} + P3)$$

15 En esta ecuación, la pendiente, P2 es de aproximadamente 58 mV y el valor de P3 define la detección limitada de la sonda (en M). La Figura 2 muestra dos curvas, una segunda curva con 10 mM de KCl añadido a cada solución de nitrato. Los iones de cloruro pueden interferir con las membranas selectivas de nitrato, pero las dos curvas en la Figura 2 son sustancialmente coincidentes, lo que demuestra que la presencia de iones de cloruro casi no tiene efecto en las mediciones de las realizaciones de la sonda.

20 La siguiente tabla muestra un ejemplo de un conjunto de mediciones químicas del suelo realizadas con una realización de la sonda: se obtuvieron lecturas consistentes y estables.

Parámetros	EMF = P1 + P2. log(a + P3)	Mediciones de NO3
P1	-26,2614	
P2	-54,1356	
P3	3,89E=-06	

25 Las mediciones de series de tiempo podrían establecer la efectividad de la captación de nitrato por las plantas en el suelo bajo prueba. Las calibraciones antes y después de las mediciones de series de tiempo indicaron poca o ninguna desviación en los datos de la sonda.

30 El control de los niveles reales de nitrato en el suelo muestra que estos varían sustancialmente con el tiempo y la ubicación, incluso dentro de un solo campo. Es deseable poder rastrear estas variaciones y/o controlar los niveles de nitrato (u otro nutriente vegetal) a diferentes profundidades dentro del suelo, por ejemplo, 30cm, 60 cm y 90 cm de profundidad.

35 La Figura 3 muestra una realización de un sistema 300 que incluye una pluralidad de sondas 100a-n cada una como se describió anteriormente, cada una acoplada a un amplificador de voltaje respectivo 302a-n que proporciona datos de voltaje a un registrador de datos 304. En este ejemplo, las sondas están acopladas al registrador de datos a través de una conexión por cable que se usa para alimentar las sondas/amplificadores, pero en otras realizaciones se puede emplear una conexión inalámbrica. El registrador de datos 304 incorpora preferentemente una memoria no volátil 306 para almacenar los datos recopilados y un transceptor RF 310, por ejemplo, para comunicarse con una computadora o red de teléfono móvil, para proporcionar un enlace a una computadora/red de recopilación/análisis de datos remotos. Una fuente de alimentación 308 para el sistema puede comprender, por ejemplo, una batería recargable, 40 opcionalmente alimentada por una fuente de energía renovable tal como energía eólica o solar.

Lugar	Fecha	Hora	Electrodo 1	Electrodo 2	Electrodo 3	Promedio (mV)	Actividad de nitrato (mM)	Temperatura dada	Temperatura centigrados
Agua			270	270	270	270	-0,000523128		
Arena de plata lavada + agua			205	205	205	205	0,049578314		
Arena de plata lavada + NO3 0,1 mM			201	201	201	201	0,059495063		
Linosa (3 puntos) + agua			199	199	199	199	0,065123179		
Linosa (3 puntos) + NO3 0,1 mM			180	180	180	180	0,150958781		
Linosa (3 puntos) + agua			196	196	196	196	0,074516048		
Linosa (3 puntos) + NO3 0,1 mM			196	196	196	196	0,074516048		
Priddu (3 puntos) + agua			173	173	173	173	0,204661734		
Priddu (3 puntos) + NO3 0,1 mM			187	187	187	187	0,111084466		
Linosa (1 punto) + agua			171	171	171	171	0,22317925		
Linosa (1 punto) + NO3 0,1 mM			178	178	178	178	0,164707993		
UC82(1 punto) + agua			141	141	141	141	0,809547861		
UC82 (1 punto) + NO3 0,1 mM			156	156	156	156	0,425885519		

**Otras composiciones de ejemplo**

5 A continuación se dan ejemplos adicionales de composiciones selectivas de iones para fabricar otras membranas selectivas de iones. Preferentemente, se usa poli(cloruro de vinilo) (PVC) de alto peso molecular en todas las membranas.

**Amonio**

10 Un ejemplo de componente sensor de amonio es nonactin, comercializado por Sigma-Aldrich (ionóforo de amonio I). El límite de detección del electrodo es de 11  $\mu\text{M}$  de amonio, pero un alto  $\text{K}^+$  10 puede interferir con la respuesta.

Componente (% en peso)	%
Sensor: nonactin	5 %
éter octílico de 2-nitrofenilo (plastificante)	64 %
Tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio (aditivo)	1 %
Matriz de PVC	30 %

**Calcio**

15 Sigma-Aldrich comercializa un componente sensor de calcio de ejemplo como ionóforo de calcio II (número de producto 21193).

Componente (% en peso)	%
Sensor: ETH 129	1 %
éter octílico de 2-nitrofenilo (plastificante)	65,6 %
Tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio (aditivo)	0,6 %
Matriz de PVC	32,8 %

**Potasio**

20 Un sensor de amonio de ejemplo es el cóctel de ionóforo de potasio al 90 % (p/p) y el polímero de PVC al 10 % (p/p). El cóctel de ionóforo de potasio contiene:

25 5 % en peso de ionóforo de potasio (producto Sigma número 60403) valinomicina.  
93 % en peso de 1,2 dimetil-3-nitrobenzoceno (producto Sigma número 40870).  
2 % en peso de tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio (producto Sigma número 60591).

Componente (% en peso)	%
Sensor: valinomicina	5 %
1,2 dimetil-3-nitrobenzoceno (plastificante)	93 %
Tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio (aditivo)	2 %

**Fosfato**

30 Un componente de sensor de fosfato de ejemplo puede basarse en el sensor de fosfato de Carey CM y Riggan WB Anal Chem. 1994 1 de noviembre; 66 (21): 3587-91, un ionóforo de poliamina cíclica para su uso en un electrodo selectivo de fosfato dibásico. Se pueden encontrar más detalles en el documento EP2376442A, al que se puede hacer referencia. La composición es similar a la usada para nitrato.

35

Componente (% en peso)	%
Sensor: Carey y Riggan 1994	6 %
éter octílico de 2-nitrofenilo (plastificante)	65 %
Metiltripenilfosfonio (aditivo)	1 %
Matriz de PVC	23 %
nitrocelulosa	5 %

Además se puede hacer referencia a Kim et al. 2007 Transacciones de ASABE 50 (2): 415-425 que muestran que se pueden fabricar sensores de cobalto similares.

40

**pH (protones)**

Una molécula de sensor de pH de ejemplo es ETH1907 (ionóforo de hidrógeno II), comercializado en el mercado por Sigma-Aldrich. Al igual que la mezcla del sensor de nitrato, este cóctel de pH se hace con una matriz sólida de PVC y nitrocelulosa, un cóctel de 62 % de pH, 28 % de PVC y un 10 % de transferencia de nitrocelulosa (código de producto Sigma-Aldrich N8267 Sigma).

10

Sigma-Aldrich (código de producto 95297) comercializa una mezcla de cóctel adecuada (como se muestra en la tabla a continuación).

Componente (% en peso)	%
Sensor: ETH1907	6 %
éter octílico de 2-nitrofenilo (plastificante)	93 %
Tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio (aditivo)	1 %

**Sodio**

Puede hacerse referencia para el sodio de Carden et al. 2001 (J. Exp. Bot. 52: 1353) que describe un sensor de sodio mejorado (selectividad de Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> mejorada).

Componente (% en peso)	%
Sensor: ionóforo de sodio*	1 %
Adipato de bis(1-butilpentilo) (plastificante): (número de producto Sigma 02150)	65,9 %
Tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio (aditivo)	0,6 %
Matriz de PVC	33 %

15

**Uso del sensor de química del suelo para detectar la variación química a diferentes profundidades:**

Volviendo ahora a Figuras 4a a 4c, estas ilustran un sistema de columna de suelo 400, de acuerdo con una realización de la invención.

20

Como se muestra en la Figura 4a, el sistema de columna de suelo 400 comprende una columna de suelo 412 que se usa para contener un volumen de suelo 414. Uno o más orificios 410a, b, c se forman en la columna de suelo 412 en diferentes puntos a lo largo de la longitud de la columna. El uno o más orificios 410a, b, c están provistos para uno o más sensores de química del suelo. El sistema de columna de suelo permite la medición de la química del suelo a diferentes profundidades en el suelo 414. Ventajosamente, esto puede permitir determinar cómo se mueven las sustancias químicas a través del suelo (sin plantas) y/o cómo los sistemas de raíces de las plantas absorben las sustancias químicas. Por ejemplo, las raíces cercanas a la parte superior de la columna de suelo 412 pueden absorber sustancias químicas en el suelo 414 a una velocidad diferente a la de las más profundas en la columna de suelo.

25

30

Un sensor de suelo que comprende un electrodo selectivo de nitrato y un electrodo de referencia de doble unión (como se describe anteriormente) se inserta en un orificio 410 para permitir la medición de la química del suelo. En las realizaciones preferentes, la columna de suelo 412 comprende tres orificios 410a, b, c y se inserta un sensor de suelo en cada orificio para permitir que se tomen mediciones de la química del suelo a tres profundidades, por ejemplo, cerca de la parte superior del volumen de suelo 414 (es decir, para raíces poco profundas/superficiales), a medio camino a lo largo de la longitud de la columna de suelo 412 y cerca del fondo del volumen de suelo 414 (es decir, para raíces profundas). Preferentemente, los sensores de química del suelo se colocan a 30 cm, 60 cm y 90 cm debajo de la superficie del suelo. Como se muestra en la Figura 4a, el orificio 410 se adapta a la forma de los electrodos sensores del suelo, de modo que un electrodo se puede insertar en una parte 416a del orificio, y el segundo electrodo se puede insertar en una segunda parte 416b del orificio. Por lo tanto, el orificio 410 coincide sustancialmente con el tamaño del lumen plástico de los electrodos, para ayudar a sellar el orificio y minimizar la pérdida de suelo o agua del suelo del orificio 410.

35

40

La Figura 4b muestra un sistema de columna de suelo 400 que comprende tres sensores de suelo 418a, b, c en tres posiciones diferentes a lo largo de la columna de suelo. La Figura 4c ilustra el sistema de columna de suelo 400 que se usa para medir la química del suelo a diferentes profundidades. Los cables del electrodo de plata/cloruro de plata de cada sensor están conectados a un registrador de datos y un voltímetro 420 de alta impedancia de importación (por ejemplo, un electrómetro diferencial).

45

50

Las Figuras 5a y 5b muestran los datos de nitrato del suelo de las mediciones tomadas con el sistema de columna de suelo (tres sensores) de las Figuras 4a-c. El sistema de la columna de suelo se usó para comparar la captación de

nitrato de dos variedades cultivadas de trigo: *Robigus*, que se sabe que tiene una alta eficiencia de captación de nitrato, y *Maris Widgeon*, que se sabe que tiene una baja eficiencia de captación de nitrato. Las Figuras 5a y 5b respectivamente, representan la variación del agotamiento de nitrato en la columna del suelo a lo largo del tiempo a diferentes profundidades en una columna que contiene la variedad cultivada *Maris Widgeon* y en una columna que

5 contiene la variedad cultivada *Robigus*. En ambos casos, las concentraciones de nitrato del suelo se midieron por el sistema de la columna del suelo a tres profundidades durante un período de 14 horas. El sistema de la columna de suelo no solo verifica la eficiencia conocida de captación de nitrato de las dos variedades cultivadas, sino que también ventajosamente permite una mejor comprensión de cómo se comportan los sistemas de raíces de las dos variedades cultivadas. Por ejemplo, las ubicaciones de los sensores de nitrato del suelo en el sistema de la columna de suelo

10 muestran que las raíces de la variedad de trigo *Robigus* parece absorber los nitratos a través de sus raíces poco profundas (es decir, las que están en la parte superior de la columna del suelo). Esta información puede ser útil para los productores de trigo, ya que indica que para las variedades de trigo en particular, el fertilizante rico en nitrato debe añadirse con frecuencia a la superficie del suelo, mientras que esto puede no ser necesario para otras variedades.

15 Por lo tanto, conocer el nivel de nitrato a diferentes profundidades en el suelo/medio de crecimiento puede ayudar a optimizar la cantidad de fertilizante para añadir al suelo para promover el crecimiento al tiempo que minimiza la lixiviación (es decir, la pérdida de nutrientes solubles en agua del suelo). Por ejemplo, una baja concentración de nitrato medida cerca de la parte superior de la superficie del suelo (por ejemplo, a 30 cm de la superficie del suelo), puede desencadenar la necesidad de añadir más fertilizante. En particular, un desencadenante para añadir más

20 fertilizante puede ser que la concentración de nitrato 30 cm por debajo de la superficie del suelo sea, por ejemplo, 10 veces menor que a 60 cm o 90 cm debajo de la superficie del suelo. Sin embargo, una alta concentración de nitrato (por ejemplo, 5 veces por encima de la concentración esperada de 15 mM) a 90 cm también puede ser indicativa de lixiviación. Por lo tanto, los niveles de nitrato medidos por los sensores químicos del suelo también pueden usarse para tomar decisiones sobre el riego. Por ejemplo, si las mediciones indican que se debe añadir fertilizante a la parte superior del suelo, pero que el suelo es propenso a la lixiviación, entonces un agricultor puede usar la información para decidir cuándo regar después de aplicar fertilizante para minimizar el efecto del lavado con agua de los nitratos

25 cerca de la parte superior de la superficie del suelo.

#### **Uso del sensor de química del suelo para detectar la variación química en un cultivo hidropónico:**

30 El sensor de química del suelo descrito anteriormente se puede usar en realizaciones para medir la captación de nutrientes en un cultivo de crecimiento hidropónico. La Figura 6a muestra datos de agotamiento (captación de nitrato para dos variedades cultivadas diferentes en un cultivo hidropónico, es decir, una solución de nutrientes minerales (a diferencia de en el suelo). En dichas realizaciones, es esencial que el sensor sea impermeable (a excepción de los tapones porosos), y los electrodos de referencia y de detección de iones pueden sellarse dentro de un recinto impermeable (por ejemplo, un recinto fabricado con tubería de retracción en frío).

#### **Uso del sensor de química del suelo para detectar la variación química en un medio de crecimiento artificial:**

40 En las realizaciones, el sistema de columna de suelo 400 que se muestra en la Figura 4a puede adaptarse para un medio de crecimiento de vermiculita y los sensores de la química del suelo se usan para detectar la variación química en la columna de vermiculita a diferentes profundidades. Normalmente, la vermiculita exfoliada (un mineral silicato hidratado), se combina con otros materiales como turba o corteza de pino para formar un medio de crecimiento sin suelo. Se sabe que los medios basados en vermiculita promueven un crecimiento más rápido de las raíces porque la

45 mezcla ayuda a conservar el aire, los alimentos de las plantas y la humedad y los libera a medida que la planta los necesita. Por lo tanto, el sistema de columna de vermiculita se usó para determinar cómo los nitratos se mueven a través del perfil del medio de crecimiento artificial.

La Figura 6b muestra una variación de la concentración de nitrato en una columna de vermiculita a dos profundidades de columna diferentes. Los datos se recopilaron usando una columna sin plantas con el fin de determinar el cambio en la concentración de nitrato debido al movimiento a través del medio de crecimiento solo (es decir, sin el efecto de la captación por parte de una planta). El nitrato se añadió a la parte superior de la columna de vermiculita en el tiempo  $t = 0$ . Los datos indican que los nitratos fluyen con relativa rapidez a través del medio de crecimiento para llegar a la mitad de la columna.

En consecuencia, como se ha descrito anteriormente, el sensor de química del suelo se puede usar para:

- Proporcionar mediciones de la química del suelo rápidamente, en una escala fina y en tiempo real;
- Medir la captación de sustancias químicas/nutrientes directamente en soluciones hidropónicas;
- 60 • Medir el agotamiento químico (por ejemplo nitrato) para predecir la captación química por las plantas directamente en el suelo a una o más profundidades;
- Determinar los efectos de los gradientes de humedad del suelo en la captación química (por ejemplo, nitrato);
- Identificar qué fracción del sistema radicular está activa en la captación química durante las etapas de desarrollo de una planta; y
- 65 • Determinar el movimiento de nitrato a través del suelo o un sustrato sólido (por ejemplo, vermiculita) para determinar el comportamiento de lixiviación.

**Uso del sensor de química del suelo para medir las zonas de agotamiento de la química del suelo alrededor de las raíces de las plantas:**

5 En las realizaciones, el sensor de suelo descrito anteriormente se puede usar para identificar "zonas de agotamiento" alrededor de las raíces de una planta. Una zona de agotamiento de nutrientes se desarrolla alrededor de una raíz cuando los nutrientes se eliminan de la solución del suelo más rápido de lo que pueden ser reemplazados por el movimiento de nutrientes a través de la solución. Por ejemplo, los iones que tienen poca movilidad en la solución pueden producir una zona de agotamiento aguda/estrecha cerca de la raíz.

10 Volviendo ahora a la Figura 7, esta representa un esquema de un sensor de química del suelo para medir el agotamiento químico (captación) alrededor de las raíces de las plantas, es decir, para identificar una zona de agotamiento alrededor de las raíces. El aparato de medición de la zona de agotamiento 700 comprende un recipiente 710 que contiene la solución del suelo o el medio de crecimiento. Se planta una sola planta 714 en el recipiente 710. Para medir la captación de nutrientes por las raíces, las raíces de la planta están contenidas dentro del tubo de visking 712. En la realización ilustrada, se proporcionan dos sensores dentro del tubo de visking 712, para medir los cambios en los niveles de nutrientes cerca de las raíces de la planta, y se proporcionan dos sensores en el recipiente 710 lejos del tubo de visking 712, para medir los cambios en los niveles de nutrientes en el suelo/medio de crecimiento lejos de las raíces de la planta.

20 En una realización de ejemplo, el sensor B se coloca a 2 cm por debajo de la superficie del suelo y el sensor K se coloca a 6 cm por debajo de la superficie del suelo, en la que ambos sensores B y K se proporcionan dentro del tubo de visking 712 (es decir, cerca de las raíces). Más allá del tubo de visking/raíces está el sensor H, colocado 2 cm debajo de la superficie del suelo, y el sensor I, colocado 6 cm debajo de la superficie del suelo. Los cuatro sensores juntos miden los cambios en la química del suelo a dos profundidades diferentes en el recipiente 710 y a dos distancias diferentes de las raíces. El aparato se usó para medir los cambios de la química del suelo y la zona de agotamiento alrededor de las raíces de trigo. El recipiente 710 se llenó con un cultivo de arena con solución nutritiva añadida como medio de crecimiento.

30 Las Figuras 8a y 8b muestran respectivamente, los datos recopilados usando este aparato durante un período de cuatro días y los datos recopilados durante un período de catorce días. La Figura 8b también ilustra los cambios en la luz durante el período de catorce días, que corresponde al ciclo día/noche. Los datos muestran que para esta variedad de trigo en particular, los nitratos son absorbidos por las raíces aproximadamente a la misma velocidad a 2 cm y 6 cm por debajo de la superficie del suelo. También muestra que a medida que los nitratos se están agotando cerca de las raíces, los nutrientes se extraen hacia las raíces a través del tubo visking (es decir, los nutrientes se agotan alrededor de los sensores H e I). Durante catorce días, los nitratos se agotaron en el volumen cercano a las raíces de la planta. La concentración de nitrato en el cultivo superficial más alejado de las raíces también se agotó durante este período. Dichos datos se pueden usar para estimar la zona de agotamiento alrededor de las raíces de las plantas, que en este caso puede estar a unos pocos centímetros (por ejemplo, 1 a 2 cm) de la superficie de las raíces.

40 En consecuencia, el sensor de química del suelo se puede usar para:

- Medir la química completa del suelo/el agotamiento de nutrientes en la superficie de la raíz;
- Identificar la química del suelo/las zonas de agotamiento de nutrientes alrededor de la raíz; y
- 45 • Medir los cambios diurnos en la química del suelo/el agotamiento de nutrientes (captación de nutrientes).

**Diseño del electrodo:**

50 La Figura 9a muestra una variación del sensor de química del suelo de la Figura 1. En esta realización, el sensor de química del suelo 100 comprende además uno o más orificios 926. Los "orificios de ventilación" 926 se forman en el electrodo selectivo de nitrato 102 y el electrodo de referencia de doble unión 104, para igualar la presión dentro de los electrodos 102 y 104 y fuera de los electrodos, en particular cuando se transportan en un entorno presurizado, como en un avión. Los orificios de ventilación 926 pueden tener más de 1 mm de diámetro. Sin embargo, para minimizar el riesgo de que la materia externa (por ejemplo agua/agua del suelo) entre en los sensores a través de los orificios de ventilación 926, los orificios son preferentemente "orificios" y tienen un diámetro inferior <1mm. Como alternativa, los orificios de ventilación 926 pueden reemplazarse con válvulas o tomas para permitir la equalización de la presión y evitar que la materia externa entre en el sensor. La Figura 9a también muestra cómo se sellan los electrodos para evitar que el agua del suelo entre en los electrodos a través de la parte superior del sensor 100. Un tapón 928, que puede estar formado por un material flexible y/o resistente al agua, se inserta en la parte superior de cada electrodo 102 y 104 alrededor de los cables 112, para formar un sello. En esta realización, los extremos de los cables del electrodo 112 no están encerrados en el sellador o los tapones 928, sino que más bien se usa una férula de cable 930, tal como una férula de cordón, para formar una terminación de extremo de cada cable 112. Por lo tanto, la férula de cable 930 no está protegida/aislada contra el agua que pueda filtrarse a través de la parte superior del sensor 100. El acoplamiento entre los cables del electrodo 112 y un voltímetro de alta impedancia de importación (no se muestra) es proporcionado por las conexiones de cable convencional 934.

Volviendo ahora a la Figura 9b, esta muestra una variación adicional del sensor de química del suelo de las Figuras 1 y 9a. El sensor 900 comprende un electrodo selectivo de nitrato 902 y un electrodo de referencia de doble unión 104, en el que el electrodo de referencia de doble unión comprende diferentes soluciones de carga externa 918a e interna 918b. Cada electrodo contiene un cable de electrodo 912. Como se ha mencionado anteriormente, es importante hacer  
 5 que el sensor de química del suelo sea impermeable (excepto los tapones porosos). Por lo tanto, preferentemente, los electrodos de detección de iones y de referencia están sellados dentro de un recinto impermeable. En particular, el sellado superior del sensor es importante para garantizar que el agua del suelo no entre en contacto con los circuitos del sensor. En las realizaciones, el cable conductor de cada electrodo se pasa a través de un tapón 928 provisto para sellar la parte superior de cada electrodo 902 y 904. Preferentemente, el tapón 928 es de plástico y/o está formado de  
 10 un material flexible y resistente al agua, y forma un sello hermético para evitar que el agua del suelo entre en el electrodo a través del extremo superior y protege el cable conductor expuesto 112 de las condiciones ambientales externas. En la realización representada, cada férula de cable 930 está parcialmente encerrada en un tapón 928 y un sellador adicional 932 está dispuesto sobre el tapón 928 para proporcionar un sello adicional y para proteger la férula de cable 930 contra daños por agua. El sellador 932 puede ser un adhesivo repelente al agua similar a una masilla que se puede presionar dentro de cada electrodo para formar un sello sobre el tapón 928. Por lo tanto, ningún metal de cada electrodo está en contacto con el suelo/agua del suelo en el que está colocado el electrodo.

El sensor de química del suelo de la Figura 9b no comprende "orificios de ventilación" como en la realización representada en la Figura 9a. Ventajosamente, la falta de orificios de ventilación minimiza la posibilidad de que las soluciones de los electrodos se mezclen con el agua externa/agua del suelo, lo que también evita la posibilidad de cortocircuito en el sensor 900.  
 20

Se puede usar un sellador adicional (no mostrado), por ejemplo un pegamento o material adhesivo para fortalecer el/los sello/s del electrodo de referencia 904 de doble unión con el fin de evitar que la solución de referencia 918a,b se escape de sus cámaras respectivas. Preferentemente, el manguito de goma 920 se vuelve a colocar en relación con la posición del manguito 120 que se muestra en la Figura 9a, para reforzar aún más el electrodo de doble unión 904.  
 25

Como se describió anteriormente con respecto a la Figura 1, cada electrodo del sensor de química del suelo 100 se fabrica a partir de una punta de pipeta con un orificio en el extremo de la punta para permitir que el líquido entre y salga de la punta de la pipeta. Por lo tanto, el orificio permite que el agua y los nutrientes del suelo entren en contacto con la membrana de referencia/selectiva de iones y sean detectados por el sensor de química del suelo. Sin embargo, insertar el sensor de química del suelo verticalmente en el suelo puede dañar la punta de la pipeta y la membrana. Una realización alternativa se representa en las Figuras 9c y 9d, que muestran un sensor de química del suelo 9000 que comprende membranas 942 a lo largo de un lado de cada punta de pipeta. El sensor de química del suelo 9000 está formado por un electrodo selectivo de iones 902 y un electrodo de referencia de punta única 940, en el que cada electrodo está formado por una punta de pipeta como se describió anteriormente. (Aunque no se muestra, el electrodo de referencia 940 puede ser un electrodo de referencia de doble unión). Los orificios se forman en el lado de la punta de la pipeta de cada electrodo y las membranas de referencia y selectiva y de iones 942 se forman en los orificios. Por  
 30 lo tanto, incluso si el extremo de la punta de la pipeta se daña cuando el sensor de química del suelo se inserta en el suelo, los orificios y las membranas 942 no sufrirán daños y, por lo tanto, no se evitará que los electrodos realicen su función de detección.  
 35

Como se muestra en la Figura 9d, preferentemente, la membrana 942 de cada electrodo está colocada de tal manera que las membranas se enfrentan entre sí. Esto puede requerir que los electrodos 902 y 940 se giren desde una orientación de lado a lado, como se muestra en la Figura 9c, a una orientación cara a cara como se muestra en la Figura 9d. Se prefiere que los electrodos 902 y 940 estén cerca uno del otro (de modo que cada uno mida la química del suelo en aproximadamente la misma posición en la estructura del suelo), pero también estén aislados entre sí para evitar cortocircuitos. Por lo tanto, como se ha descrito anteriormente, los cables de electrodo 912 y cualquier conector (metálico) (por ejemplo, una férula de cable) que mantiene los cables en su lugar están aislados por el tapón 928 y el sellador 932, que también protege el cable y los conectores de la exposición a condiciones externas (por ejemplo, agua del suelo). En particular, la distancia de separación entre las membranas de los electrodos 902 y 940 debe ser mínima, particularmente cuando se toman mediciones in situ, ya que la estructura del suelo y/o la porosidad pueden modificar el agua disponible para ser detectada por cada uno de los electrodos. Por lo tanto, preferentemente, la distancia entre las membranas es de entre 1-2 mm. Más preferentemente, la distancia (A) entre las puntas de cada electrodo es mayor que la distancia (B) entre las membranas 942 cuando las membranas están una al lado de la otra (como en la Figura 9c), y la distancia B es mayor que la distancia (C) cuando las membranas 942 están cara a cara (como en la Figura 9d), es decir,  $A > B > C$ .  
 45  
 50  
 55

Volviendo ahora a las Figuras 9e y 9f, estas representan el lumen plástico 944 del sensor de química de suelo de membrana lateral 9000 de la Figura 9d. Como se ha mencionado anteriormente, normalmente, una punta de pipeta 944 tiene un orificio 946 en un extremo para permitir que el líquido entre y salga de la punta de la pipeta. Para formar las membranas laterales del sensor de química del suelo 9000, el orificio 946 de cada punta de pipeta se sella con un soldador y en su lugar se forman uno o más orificios 942 a lo largo de la longitud de la punta de la pipeta. Los orificios pueden formarse usando una aguja caliente que se inserta en la punta de la pipeta 944 en los lugares deseados. La membrana se forma como se describió anteriormente.  
 60  
 65

En las realizaciones, el sensor de química del suelo 9000 de la Figura 9c y 9d puede cubrirse con un plástico o material resistente al agua para proporcionar una capa aislante e impermeable al agua sobre el sensor 9000. Se pueden usar técnicas como el plastipip para proporcionar la capa. Preferentemente, la capa cubre todas excepto las membranas de los electrodos.

En las realizaciones, el sensor de química del suelo 9000 puede formarse con una cubierta protectora adicional sobre los cables que se extienden desde fuera de los electrodos. Como se muestra en las Figuras 9g y 9h, una punta de pipeta 950 está unida a los electrodos de tal manera que el extremo ancho entra en contacto con el sellador 932 y el cable de conexión 934 pasa a través del extremo/punta estrecha de la punta de la pipeta 950. La punta de la pipeta 950 evita que se dañen las conexiones entre el cable del electrodo y el cable de conexión 934. Se proporciona un manguito de goma protectora 948 sobre la punta de la pipeta 950 para asegurar la pipeta en posición y para proporcionar un grado de flexibilidad a la conexión entre el electrodo y el cable 934. Un recubrimiento de plástico, como se muestra en la Figura 9h, puede proporcionarse sobre la punta de la pipeta 950 para proporcionar una capa aislante e impermeable sobre la conexión. El recubrimiento de plástico puede formarse mediante la técnica de plastipip o de otra manera.

Como se ha descrito anteriormente, cada uno de los electrodos de referencia y selectivos de iones se fabrica a partir de un lumen de plástico, que en las realizaciones está formado por una punta de pipeta desechable a bajo costo. Otra ventaja de usar una punta de pipeta desechable sobre una jeringa de plástico es que la punta de la pipeta pequeña asegura que un área de superficie más pequeña de la membrana selectiva de iones esté en contacto con el agua del suelo y, por lo tanto, se reduzca el riesgo de daño a la membrana.

#### **Medición de la química del suelo in situ a diferentes profundidades con sensores verticales**

Los sensores de química del suelo descritos hasta ahora son capaces de medir la química del suelo in situ a una determinada distancia por debajo de la superficie del suelo, donde la distancia en sí (es decir, la profundidad) está limitada por la longitud de los sensores/electrodos sensores. El sistema de columna de suelo se muestra en la Figura 4a es adecuado para medir la química del suelo dentro de la columna del suelo, es decir, para una planta que crece dentro de la columna, pero no es adecuado para mediciones in situ (por ejemplo, en un campo). Puede ser deseable medir la química del suelo más profundamente en una estructura de suelo en un campo, y/o medir la química del suelo a múltiples profundidades diferentes en una estructura de suelo simultáneamente, y/u obtener datos de química del suelo en tiempo real in situ. Si las mediciones en tiempo real indican que se debe añadir fertilizante a la parte superior del suelo, pero que el suelo es propenso a la lixiviación, entonces un agricultor puede usar la información para decidir cuándo regar después de aplicar fertilizante a sus cultivos para minimizar el efecto del lavado con agua de los nitratos cerca de la parte superior de la superficie del suelo.

La Figura 10a muestra una sonda de longitud variable 1000 que comprende un sensor de química del suelo vertical para medir la química del suelo dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización de la invención. El sensor de química del suelo 1016 es sustancialmente similar al que se muestra en la Figura 9b, y comprende un electrodo selectivo de iones, un electrodo de referencia de doble unión, un tapón 1020 y un sellador 1022 para sellar cada electrodo. La sonda 1000 está formada por tres partes principales: una parte de tubo no porosa 1008, una parte de adaptador 1010 y una parte de tapa porosa 1014. La parte de tubo no porosa 1008 está provista de un tubo o tubería de una longitud requerida para colocar el sensor de química del suelo a una profundidad particular por debajo de la superficie del suelo. Por lo tanto, ventajosamente, la sonda 1000 tiene una longitud ajustable, que se ajusta construyendo la sonda a partir de una parte de tubo no porosa 1008 de la longitud requerida para colocar el sensor a la profundidad requerida. La parte de tubo 1008 puede estar provista de un material aislante e impermeable, por ejemplo, un tubo/tubería de plástico, para proteger la parte superior del sensor de suelo 1016 y el cableado eléctrico 1006 del contacto con el entorno externo (por ejemplo, agua/agua del suelo). La parte de tapa porosa 1014 está formada por un material poroso, por ejemplo, cerámica, para permitir que el agua del suelo entre en la sonda 1000 para su detección por el sensor de química del suelo 1016 contenido en la sonda 1000. Como se muestra con más detalle en la vista ampliada del extremo sensor de la sonda 1000, la parte de tapa porosa 1014 contiene un depósito de líquido (agua) 1018. Los electrolitos/iones en el suelo fuera de la parte de tapa porosa 1014 fluyen hacia el depósito 1018, permitiendo que el sensor de química del suelo 1016 mida la química del suelo a través del depósito 1018 en lugar de por contacto directo con el suelo.

La parte de adaptador 1010 acopla la parte de tubo no poroso 1008 y la parte de tapa porosa 1014. Además, el adaptador 1010 asegura el sensor de química del suelo 1016 en una posición vertical dentro de la parte de tapa 1014. Una junta circular 1012 dentro del adaptador 1010 sostiene el sensor de química del suelo 1016 en su lugar dentro de la parte de la tapa 1014 y forma un sello hermético para evitar que el fluido en el depósito 1018 se filtre de la parte de la tapa 1014 y entre en contacto con el cableado 1006 en la parte del tubo 1008. Preferentemente, la junta 1012 está formado por un material resistente al agua como el caucho.

Como se muestra en Figura 10a, la sonda 1000 se inserta en la estructura del suelo de modo que el extremo del sensor de la sonda se encuentre a la profundidad deseada a la que se tomarán las mediciones. La sonda 1000 está sellada en el extremo superior con un tapón de goma 1004 y una tapa de plástico 1002 para evitar que el agua/material externo entre en la parte del tubo 1008 y se ponga en contacto con el cableado 1006. El cableado 1006 se alimenta a

través del tapón 1004 y la tapa 1002 para conectar los electrodos a un registrador de datos 1024.

Las Figuras 10b y 10c muestran vistas externas de la sonda de la Figura 10a y, en particular, muestran las tres partes principales de la sonda 1000. La parte porosa 1014 puede estar acoplada de manera desmontable a la parte del adaptador 1010, mediante, por ejemplo, una conexión roscada (no mostrada). De forma similar, la parte del adaptador 1010 puede estar acoplada de manera desmontable a la parte del tubo 1008. En consecuencia, como se ha mencionado anteriormente, la longitud de la sonda 1000 puede alterarse seleccionando una parte del tubo 1008 de una longitud particular (o cambiando la longitud de la parte del adaptador 1010 o la parte de tapa porosa 1014). Una ventaja adicional de la sonda 1000 es que el sensor de química del suelo 1016 se puede retirar fácilmente de la sonda 1000 si el sensor no está funcionando y/o para cambiar el electrodo selectivo de iones para medir la presencia de diferentes sustancias químicas en el suelo.

Volviendo ahora a la Figura 10d, esta muestra una sonda 1000a que comprende múltiples sensores de química del suelo verticales, para medir la química del suelo a múltiples profundidades dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización de la invención. En esta realización, la sonda 1000a comprende una o más secciones de sensor 1028 y una sección de sensor de punta 1030. Cada sección de sensor 1028 comprende una parte de tubo no porosa 1008, una parte de adaptador 1010 y una parte porosa 1026. La sección de sensor de punta 1030 comprende una parte de tubo no porosa 1008, una parte de adaptador 1010 y una parte de tapa porosa 1014. La longitud de cada sección de sensor 1028 y la sección de sensor de punta 1030 es alterable (por ejemplo, alterando la longitud de la parte de tubo 1008 como se describió anteriormente), para tomar mediciones de la química del suelo a dos o más profundidades deseadas en la estructura del suelo por debajo de la superficie del suelo. La parte porosa 1026 puede estar acoplada de manera desmontable a la parte del adaptador 1010, alterando, mediante una conexión roscada (no mostrada). De forma similar, la parte del adaptador 1010 puede estar acoplada de manera desmontable a la parte del tubo 1008. En consecuencia, como se ha mencionado anteriormente, la longitud de la sonda 1000 puede alterarse seleccionando una parte del tubo 1008 de una longitud particular (o cambiando la longitud de la parte del adaptador 1010 o la parte de tapa porosa 1026).

Una o más secciones de sensor 1028 pueden acoplarse de manera desmontable para formar la sonda 1000a, de manera que la parte porosa 1026 de una sección de sensor 1028 se acopla a la parte de tubo 1008 de una sección de sensor adyacente 1028. Por ejemplo, la sonda 1000a ilustrada en la Figura 10d es capaz de medir la química del suelo a tres profundidades diferentes debajo de la superficie del suelo. Por lo tanto, la sonda está formada por dos secciones de sensor 1028a,b y una sección de sensor de punta 1030. La primera sección de sensor 1028a se usa para detectar la química del suelo a una profundidad A en la estructura del suelo. Como se muestra, la porción de tubo 1008 de la primera sección del sensor 1028a se sella con un tapón de goma 1004 y una tapa de plástico 1002 para evitar que el agua/agua del suelo entre en la sonda 1000a desde la parte superior de la sonda. La parte porosa 1026 de la primera sección de sensor 1028a está acoplada a la parte de tubo 1008 de la segunda sección de sensor 1028b. La segunda sección del sensor 1028b es capaz de medir la química del suelo a una profundidad B en la estructura del suelo. La parte porosa 1026 de la segunda sección del sensor 1028b está acoplada a la parte de tubo 1008 de la sección del sensor de punta 1030. La sección del sensor de punta 1030 es capaz de medir la química del suelo a una profundidad C en la estructura del suelo. La parte de tapa porosa 1014 de la sección de sensor de punta 1030 forma la punta de la sonda 1000a (es decir, no se pueden acoplar secciones de sensor a la parte de tapa porosa 1014).

Como se describió anteriormente con referencia a la Figura 10a, cada sensor de química del suelo 1016 de cada sección de sensor 1028, 1030 se sujeta mediante un adaptador 1010, de manera que las membranas de referencia y selectivas de iones se sumergen en un depósito de líquido contenido dentro de cada parte porosa 1026 y 1014. Cada parte porosa 1026 se fabrica de manera que los cables eléctricos de cada sensor 1016 pueden pasar a través de la parte porosa 1026 y extenderse a través de la parte superior del sensor 1000a. Además, cada parte porosa 1026 se fabrica para minimizar el riesgo de que el depósito de líquido dentro de cada parte porosa 1026 se filtre hacia las secciones adyacentes del sensor. En consecuencia, los cables eléctricos pueden cubrirse con un material aislante e impermeable para evitar cortocircuitos.

#### **Medición de la química del suelo in situ a diferentes profundidades con sensores horizontales**

La Figura 11a muestra una sonda 1100 que comprende múltiples sensores de química del suelo horizontales para medir la química del suelo in situ a múltiples profundidades dentro de una estructura de suelo, de acuerdo con una realización alternativa de la invención.

En esta realización, la sonda 1100 comprende una o más secciones de sensor 1152 y una sección de sensor de punta 1154. Cada sección de sensor 1152 comprende una parte de tubo no porosa 1108 y una parte de sensor 1148 o 1150. La sección de sensor de punta 1154 comprende una parte de tubo no porosa 1008, una parte de adaptador 1110 y una punta puntiaguda 1122. La longitud de cada sección de sensor 1152 y la sección de sensor de punta 1154 es ajustable (por ejemplo, seleccionando la parte de tubo 1108 con diferentes longitudes como se describió anteriormente), para tomar mediciones de la química del suelo a dos o más profundidades deseadas en la estructura del suelo por debajo de la superficie del suelo. La parte del sensor 1148 o 1150 puede acoplarse de manera desmontable a la parte del tubo 1108 mediante, por ejemplo, una conexión roscada (no mostrada).

Una o más secciones de sensor 1152 pueden estar acoplada de manera desmontable para formar la sonda 1100, de manera que la parte porosa de una sección de sensor 1152 se acopla a la parte de tubo 1108 de una sección de sensor adyacente 1152. Por ejemplo, la sonda 1100 ilustrada en la Figura 11a es capaz de medir la química del suelo a tres profundidades diferentes debajo de la superficie del suelo. Por lo tanto, la sonda 1100 está formada por dos secciones de sensor 1152a,b y una sección de sensor de punta 1154. La primera sección de sensor 1152a se usa para detectar la química del suelo a una profundidad A en la estructura del suelo. Como se muestra, la porción de tubo 1108 de la primera sección del sensor 1154a se sella con un tapón de goma (no mostrado) y una tapa de plástico 1102 para evitar que el agua/agua del suelo entre en la sonda 1100 desde la parte superior. La parte del sensor 1148 o 1150 (descrita con más detalle a continuación) de la primera sección de sensor 1152a está acoplada a la parte de tubo 1108 de la segunda sección de sensor 1152b. La segunda sección del sensor 1152b es capaz de medir la química del suelo a una profundidad B en la estructura del suelo. La parte del sensor 1150 o 1148 de la segunda sección del sensor 1152b está acoplada a la parte de tubo 1108 de la sección del sensor de punta 1154. La sección del sensor de punta 1154 es capaz de medir la química del suelo a una profundidad C en la estructura del suelo. La punta puntiaguda 1122 de la sección del sensor de punta 1154 forma la punta de la sonda 1100. La punta puntiaguda 1122 es preferentemente una punta metálica afilada que ayuda a la inserción de la sonda 1100 en una estructura de suelo, y minimiza el daño al extremo de la sonda 1100 y a los sensores dentro de la sonda.

Como se muestra en la Figura 11a, un sensor de química del suelo 1124 está ubicado dentro de cada parte del sensor en una orientación sustancialmente horizontal/lateral. Volviendo ahora a las Figuras 11b y 11c, estas representan más detalladamente dos disposiciones diferentes para los sensores horizontales de química del suelo 1124. La sonda 1100 puede formarse usando una o cada una de las partes del sensor 1148, 1150 descritas a continuación.

La Figura 11b muestra la parte del sensor 1148, que comprende una membrana porosa 1136 y un sensor de química del suelo 1124. La parte del sensor 1148 contiene un depósito de líquido (agua) 1138. Los electrolitos/iones en el suelo directamente fuera de la membrana 1136 fluyen hacia el depósito 1138 a través de la membrana porosa 1136, lo que permite al sensor de química del suelo 1124 medir la química del suelo a través del depósito en lugar de por contacto directo con el suelo. La parte del sensor 1148 está sellada herméticamente para evitar que el líquido en el depósito 1138 se filtre a una sección del sensor adyacente. El cableado 1106 de cada electrodo selectivo de iones 1126 y el electrodo de referencia 1128 sale de cada parte del sensor 1148 a través de un sello hermético (no mostrado) para evitar filtración. En las realizaciones, la parte del sensor 1148 (y 1150) no puede extenderse a lo largo de todo el ancho o sección transversal de la sonda 1100, de manera que el cableado 1106 de cada electrodo puede pasar por la sonda 1100 en un espacio no ocupado por las partes del sensor.

La Figura 11c muestra la parte del sensor 1150 con más detalle, que comprende una membrana "en forma de botón" 1142 en el electrodo de referencia 1128 y una membrana "en forma de botón" 1144 en el electrodo 1126 selectivo de iones. En este caso, los electrodos 1128 y 1126 no pueden formarse fabricados usando puntas de pipeta como se ha descrito anteriormente. Las membranas 1142 y 1144 están al ras o sustancialmente al ras de la superficie de la sonda 1100. En esta disposición, la parte del sensor 1150 no requiere un depósito de líquido, ya que las membranas de los electrodos están en contacto directo con el ambiente externo (por ejemplo, suelo o agua). Por lo tanto, ventajosamente, las membranas de detección 1142 y 1144 detectan concentraciones químicas en el suelo adyacente a cada membrana, en lugar de simplemente las sustancias químicas que fluyen hacia un depósito de líquido. Esto puede ser particularmente preferente cuando la sonda 1100 se usa para medir la química del agua del suelo, que fluye lentamente a través de la estructura del suelo. La realización mostrada en la Figura 11b puede ser preferente al medir concentraciones químicas en agua (por ejemplo, medios de crecimiento hidropónicos o ríos). Al igual que en el caso anterior, la parte del sensor 1150 puede no extenderse a través del ancho completo o la sección transversal de la sonda 1100, de manera que el cableado 1106 que conecta los electrodos a un registrador de datos (no mostrado) puede pasar por la sonda 1100 en un espacio no ocupado por las partes del sensor.

#### **Medición de la química del suelo in situ a diferentes profundidades con sensores "estilo botón"**

Las sondas descritas anteriormente usan sensores de química del suelo en una disposición vertical o lateral dentro de la sonda. En una realización alternativa adicional de la sonda, los sensores de suelo se parecen a un botón a lo largo de la longitud de la sonda. La Figura 12a ilustra una sonda 1200 que comprende múltiples sensores de química del suelo "estilo botón" para medir la química del suelo a múltiples profundidades dentro de una estructura de suelo.

La sonda 1200 comprende una parte de tubo 1204 y múltiples sensores 1206 "estilo botón" dispuestos a lo largo de la longitud de la sonda. Las membranas de cada sensor 1206 están al ras o sustancialmente al ras de la superficie externa de la sonda 1200. Los sensores 1206 están colocados en puntos fijos a lo largo de la sonda, de manera que el primer sensor mide la química del suelo a una profundidad A debajo de la superficie del suelo, el segundo sensor mide la química del suelo a una profundidad B y así sucesivamente. Por lo tanto, la sonda está configurada para medir la química del suelo a estas profundidades fijas debajo de la superficie del suelo. Se pueden fabricar sondas de diferentes longitudes y/o diferentes posiciones de sensor para tomar medidas a profundidades alternativas. En el extremo inferior de la sonda 1200 hay una parte de punta puntiaguda 1212. La punta puntiaguda 1212 es preferentemente una punta metálica afilada que ayuda a la inserción de la sonda 1200 en una estructura de suelo, y minimiza el daño al extremo de la sonda 1200 y los sensores en el interior. El extremo superior de la sonda 1200 está sellado por una tapa de plástico 1202 para evitar que el agua/agua del suelo entre en la sonda 1200 desde la parte

superior.

5 Como se muestra en la Figura 12a y en la vista ampliada de la Figura 12b, el sensor 1206 es un sensor de estilo de  
 10 doble botón, ya que cada membrana está provista de un sensor con forma de botón separado. La membrana de  
 referencia 1208 y la membrana selectiva de iones 1210 tienen forma de botón. Las membranas 1208 y 1210 están  
 colocadas una al lado de la otra para que estén lo más cerca posible y midan la química del suelo en sustancialmente  
 la misma posición en la estructura del suelo. Si bien en la Figura 12a las membranas 1208 y 1210 están colocadas  
 una encima de la otra, en las realizaciones pueden colocarse una al lado de la otra. Cada membrana 1208, 1210 está  
 acoplada a un elemento de contacto conductor (por ejemplo, plata) 1216 a través de un gel conductor 1214. Cada  
 contacto 1216 está acoplado a cables 1220 a través de un punto de soldadura 1218. Los cables 1220 pueden  
 envolverse en un material aislante 1222 para su conexión a un registrador de datos (no mostrado).

15 Volviendo ahora a las Figuras 12c y 12d, estas ilustran una disposición alternativa de la sonda 1200, que también  
 comprende múltiples sensores de química del suelo "estilo botón" para medir la química del suelo a múltiples  
 profundidades dentro de una estructura de suelo. En este caso, la sonda 1200 comprende una parte de tubo 1204 y  
 múltiples sensores de estilo de un solo botón 1224. Un solo sensor con forma de botón 1224 proporciona tanto la  
 referencia como las membranas selectivas de iones. Ambas membranas están fundidas en un solo sensor con forma  
 de botón. Como se muestra con más detalle en la Figura 12d, el sensor 1224 comprende dos porciones, en el que una  
 20 porción proporciona una membrana de referencia 1226 y la segunda porción proporciona una membrana 1228  
 selectiva de iones. Si bien las dos porciones se muestran una encima de la otra, en las realizaciones pueden colocarse  
 una al lado de la otra (es decir, el sensor de botón 1224 puede girarse 90°). Cada membrana 1226, 1228 está acoplada  
 a un elemento de contacto conductor (por ejemplo, plata) 1216 a través de un gel conductor 1214. Cada contacto 1216  
 está acoplado a cables 1220 a través de un punto de soldadura 1218. Los cables 1220 pueden envolverse en un  
 material aislante 1222 para su conexión a un registrador de datos (no mostrado).

25 Un sensor con forma de botón simple o doble se "enchufa" de manera desmontable a una abertura provista a lo largo  
 de la parte del tubo 1204. Ventajosamente, esto permite que los sensores se desprendan y se reemplacen si están  
 defectuosos o si se va a medir un ion diferente. Además, cada membrana del sensor con forma de doble botón se  
 puede quitar por separado.

30 Sin duda muchas otras alternativas efectivas se le ocurrirán a la persona experta. Por ejemplo, una realización del  
 sensor se puede usar no in situ en el suelo sino para medir los niveles de nitrato en el suelo en el sitio. En este caso,  
 una muestra de núcleo puede ser desenterrada y agitada con agua para obtener una medición en el lugar. De forma  
 similar, se puede usar se puede emplear una realización del sensor para medir los niveles de nitrato en las hojas  
 35 (nuevamente agitadas con agua), lo que tiene valor en la investigación y el mejoramiento, así como en las pruebas de  
 cultivos agrícolas.

## REIVINDICACIONES

1. Un sensor de química del suelo (100) para la detección de la química del suelo in situ, comprendiendo el sensor una sonda (1000) que incorpora un primer electrodo selectivo de iones (102), en donde dicho electrodo selectivo de iones (102) comprende una carcasa de un primer electrodo que define un primer lumen (106) que tiene un tapón/membrana poroso selectivo de iones (108) hacia un extremo distal del primer lumen (106), incluyendo dicho primer electrodo (102) un primer conductor (112) en un primer electrolito (110), caracterizado por que la sonda (1000) comprende además un segundo electrodo de referencia (104), en donde dicho electrodo de referencia (104) comprende una segunda carcasa de electrodo que define un segundo lumen (114a,b) que tiene un tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b) hacia un extremo distal del segundo lumen (114a,b), incluyendo dicho segundo electrodo (104) un segundo conductor (112) en un segundo electrolito (118a,b), en donde dicho tapón/membrana selectivo de iones poroso (108) y dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b) están a una distancia de 10 mm uno de otro, y en donde dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a, b) y dicho tapón/membrana selectivo de iones (108) comprenden cada uno un polímero fundido con disolvente.
2. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b) y dicho tapón/membrana selectivo de iones poroso (108) comprenden cada uno el mismo dicho polímero; y/o en donde dicho polímero es PVC.
3. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho polímero de dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b) incluye uno o más aditivos para disminuir la resistencia eléctrica de dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b).
4. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos primer y segundo electrodos (102, 104) están sellados dentro de un recinto impermeable, en particular, en el que dicho recinto impermeable comprende un tubo de retracción en frío (122).
5. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho segundo electrodo de referencia (104) comprende un electrodo de doble unión que incluye una segunda cámara de electrodo que se conecta con dicho segundo lumen (114b) a través de un segundo tapón/membrana poroso (116a,b), conteniendo dicha segunda cámara de electrodo interna dicho segundo conductor (112) en dicho segundo electrolito (118b), en particular, en donde dicho tapón/membrana poroso (116a,b) comprende dicho polímero.
6. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha carcasa del primer electrodo y dicha carcasa del segundo electrodo comprenden cada una plástico; y/o en el que dicho tapón/membrana selectivo de iones poroso (108) es un tapón/membrana selectivo de nitrato.
7. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además medios de sujeción (120) alrededor de dichos extremos distales de dichos primer y segundo electrodos (102, 104) para evitar que dichos extremos distales se separen, en particular en donde dicho tapón/membrana selectivo de iones poroso (108) y dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (106a,b) están a 10 mm, 5 mm, más preferentemente 3 mm, lo más preferentemente 2 mm uno de otro.
8. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un medio de detección de humedad.
9. Un sensor de química del suelo (100) como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un sensor de voltaje acoplado a dichos primer y segundo conductores (112), y un transmisor de red inalámbrica acoplado a dicho sensor de voltaje para permitir la recopilación inalámbrica de datos de química del suelo desde dicho sensor de química del suelo.
10. Una pluralidad de sensores de química del suelo (100) cada uno como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, acoplados a uno o más sensores de voltaje, en donde dichos uno o más sensores de voltaje están acoplados a uno o ambos de i) un registrador de datos compartido (304) y ii) un transmisor de red inalámbrica compartido (310) para permitir la recopilación inalámbrica de datos de química del suelo desde dichos sensores de química del suelo (100).
11. Un método de recopilación de datos de la química del suelo in situ, comprendiendo el método insertar en el suelo (414) el sensor de química del suelo (100, 418a,b,c) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para medirlo in situ.
12. Un método como se reivindica en la reivindicación 11, que comprende además uno o ambos de:
- i) medir uno o ambos de un contenido de mezcla de dicho suelo (414) y una fuerza iónica de agua en dicho suelo, usando dicho sensor de química del suelo (100, 418a,b,c), y compensar una señal de dicho sensor de química del suelo (100, 418a,b,c), sensible a una resultado de dicha medición; y

ii) proporcionar una pluralidad de dichos sensores de química del suelo (100, 418a,b,c) a diferentes profundidades dentro de dicho suelo (414).

5 13. Uso de un sensor de química del suelo (100, 418a,b,c), como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para determinar datos de química de una muestra de material vegetal o para identificar una zona de agotamiento de la química del suelo alrededor de la raíz de una planta.

10 14. Uso de una pluralidad de sensores de química del suelo (100, 418a,b,c) como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para determinar los datos de química del suelo a una pluralidad de profundidades en una muestra de suelo.

15 15. Un método de fabricación de un sensor de química del suelo (100) para la detección de la química del suelo in situ, comprendiendo el sensor una sonda (1000) que incorpora un primer electrodo selectivo de iones (102) y un segundo electrodo de referencia (104), en donde dicho electrodo selectivo de iones (102) comprende una carcasa de un primer electrodo que define un primer lumen (106) que tiene un tapón/membrana poroso selectivo de iones (108) hacia un extremo distal del primer lumen (106), incluyendo dicho primer electrodo (102) un primer conductor (112) en un primer electrolito (110), en donde dicho electrodo de referencia (104) comprende una segunda carcasa de electrodo que define un segundo lumen (114a,b) que tiene un tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b) hacia un extremo distal del segundo lumen (114a,b), incluyendo dicho segundo electrodo (104) un segundo conductor (112) en un segundo electrolito (118b) en donde dicho tapón/membrana selectivo de iones poroso (108) y dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b) están a una distancia de 10 mm uno de otro, y en donde dicho tapón/membrana de electrodo de referencia poroso (116a,b) y dicho tapón/membrana selectivo de iones (108) comprenden cada uno un polímero; comprendiendo el método fabricar dichos tapones/membranas de electrodo porosos mediante fundición con disolvente de dicho polímero.

25

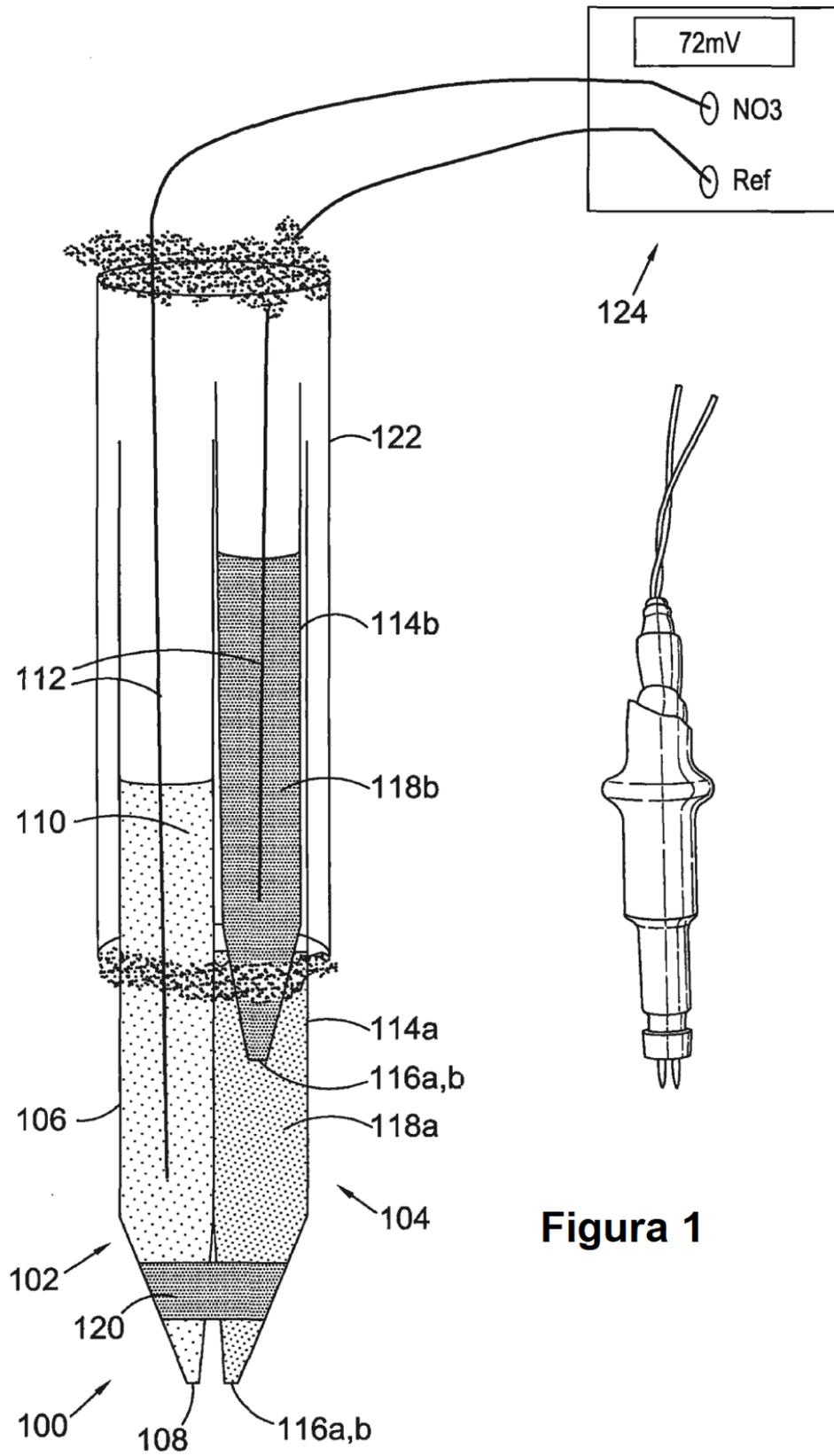


Figura 1

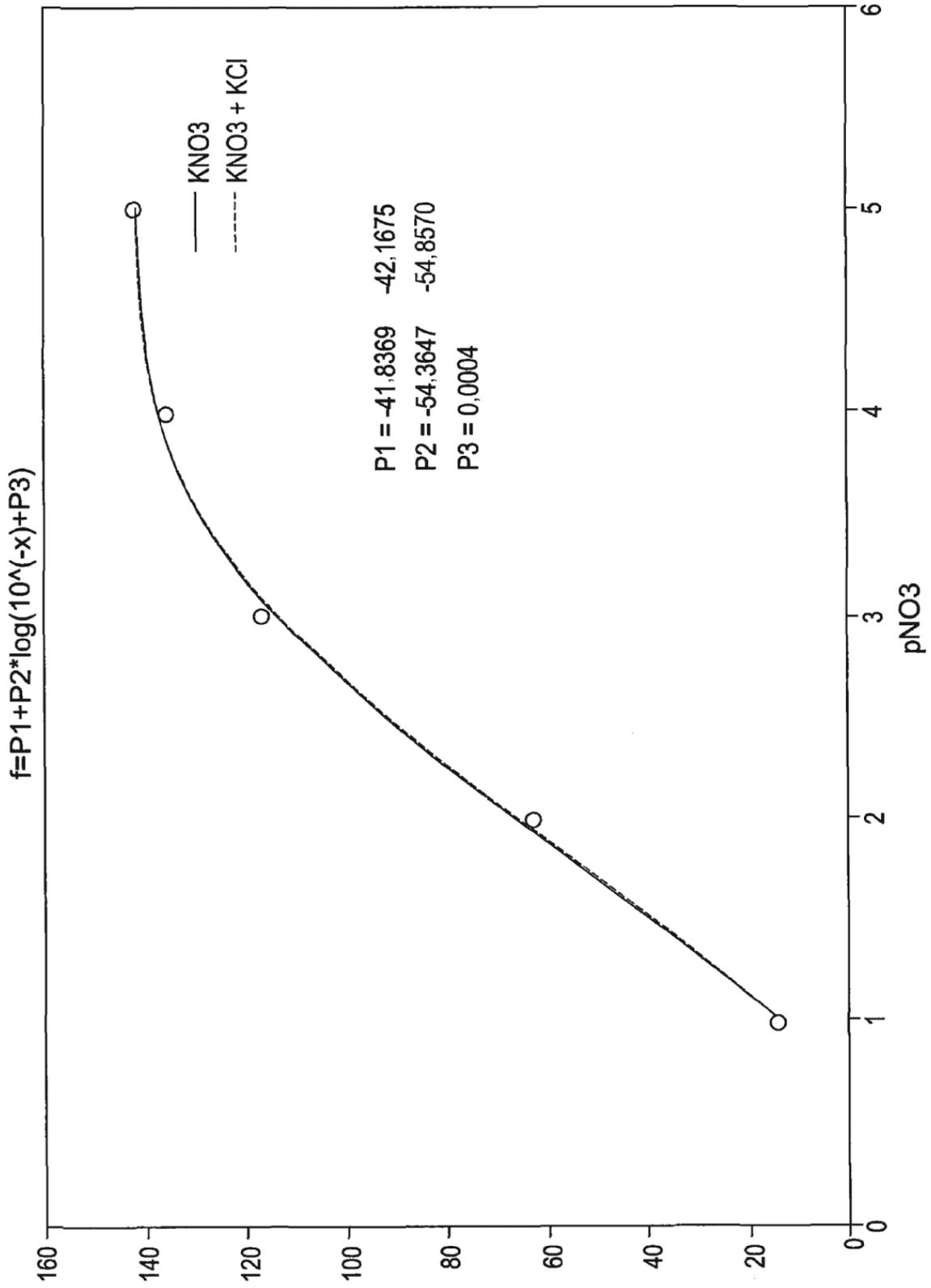


Figure 2

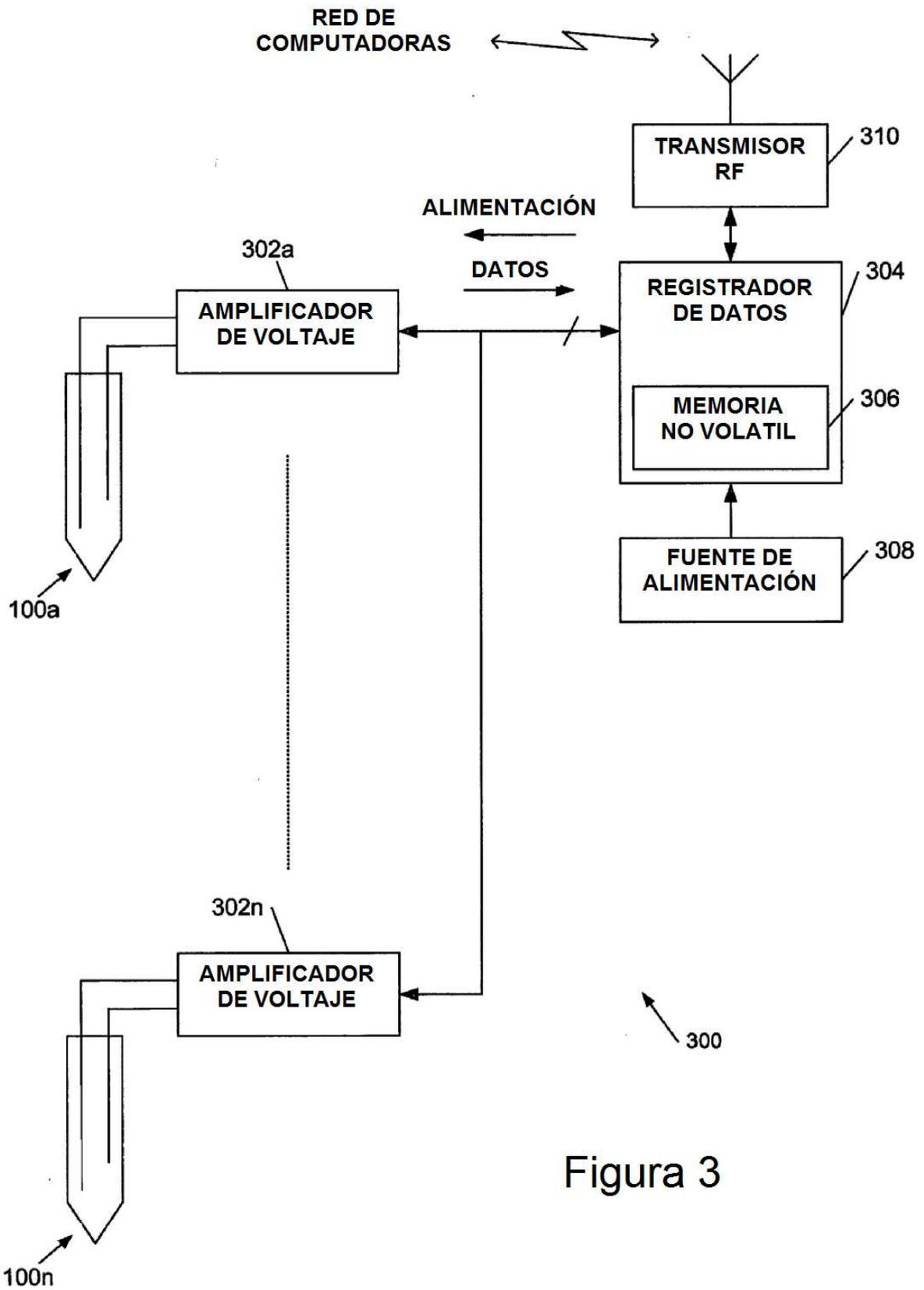
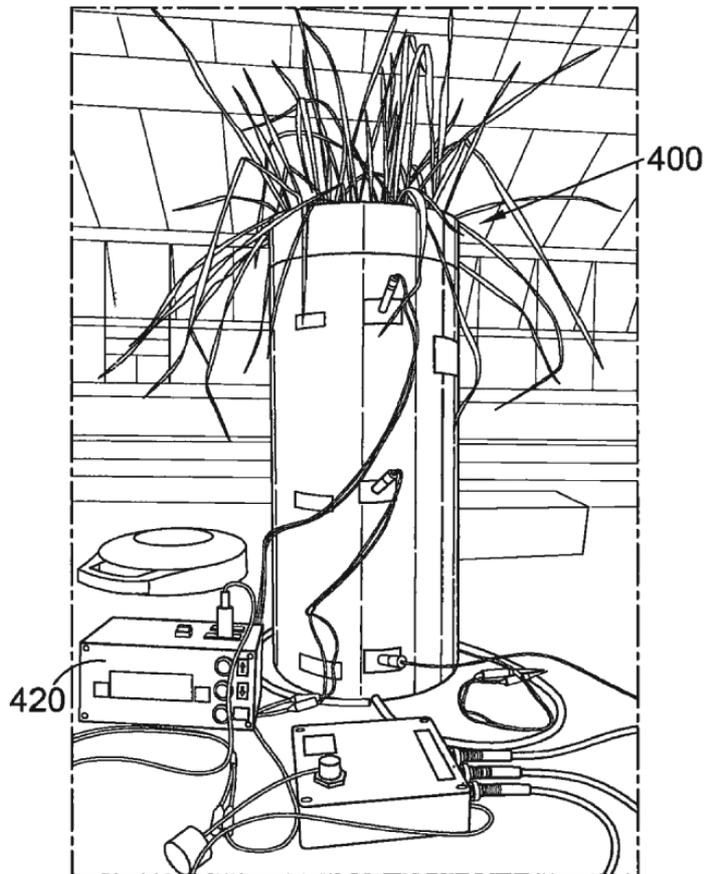
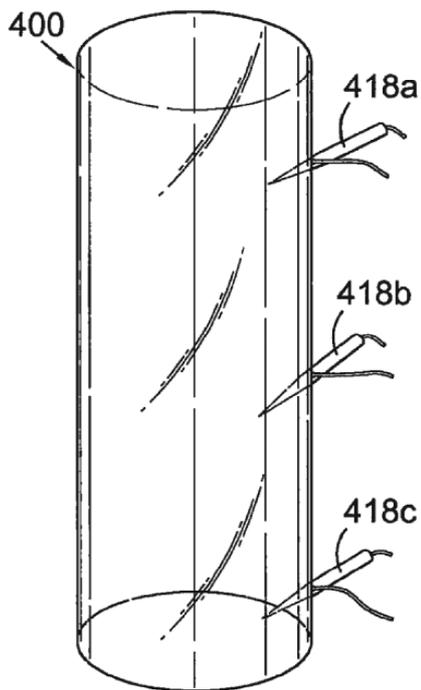
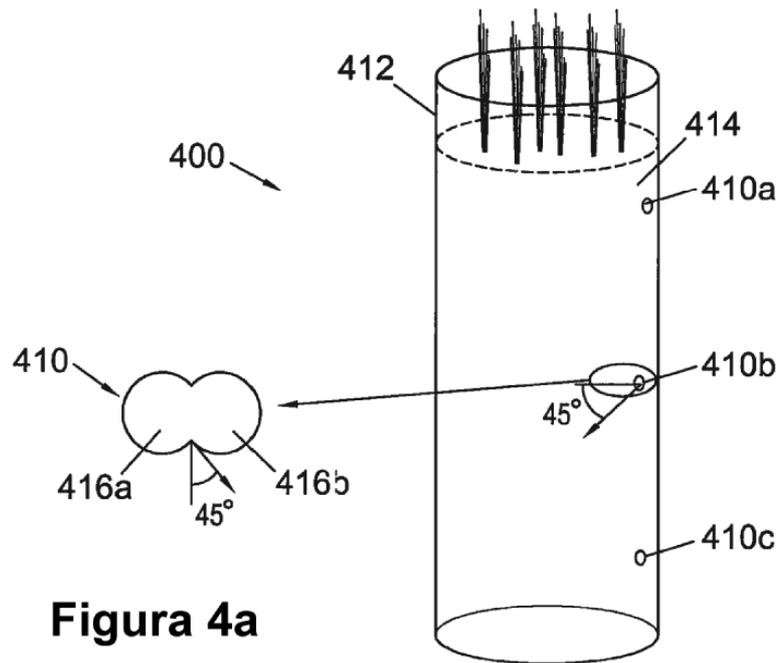
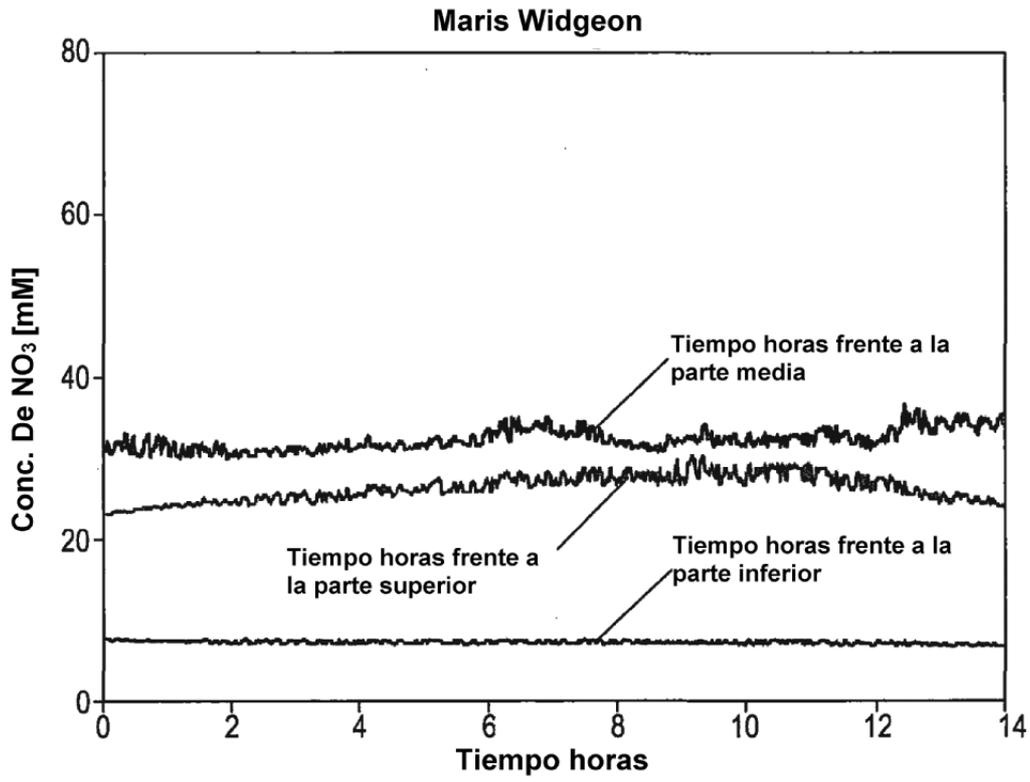
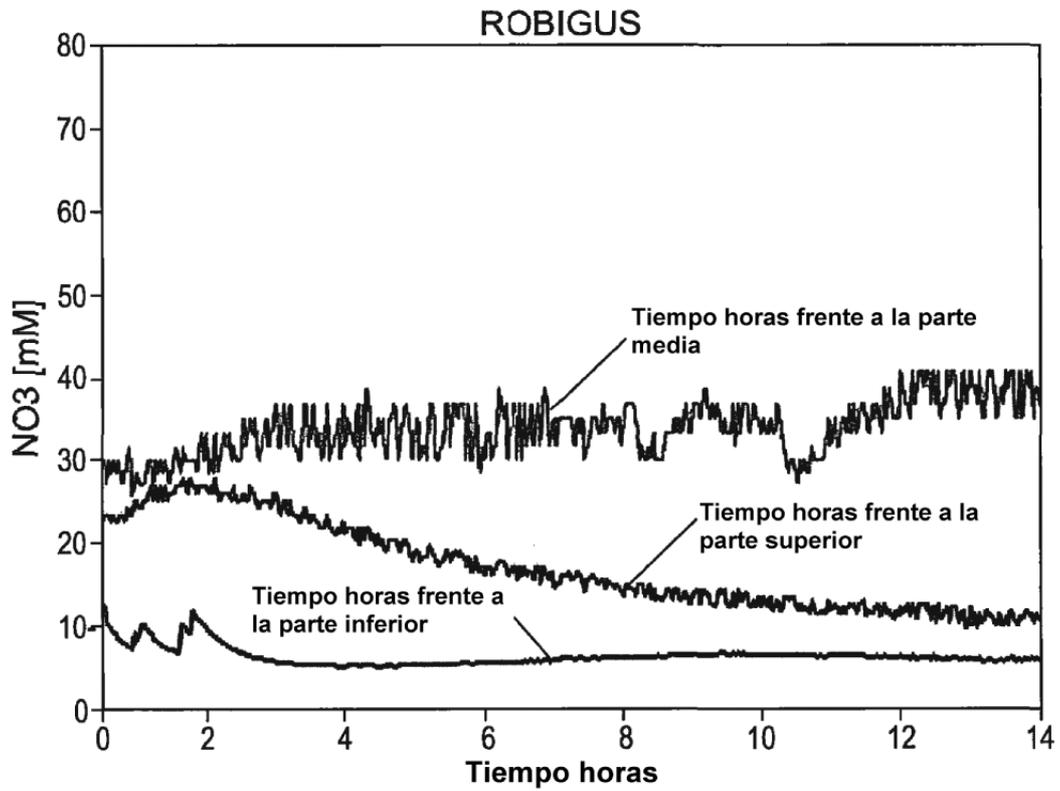


Figura 3

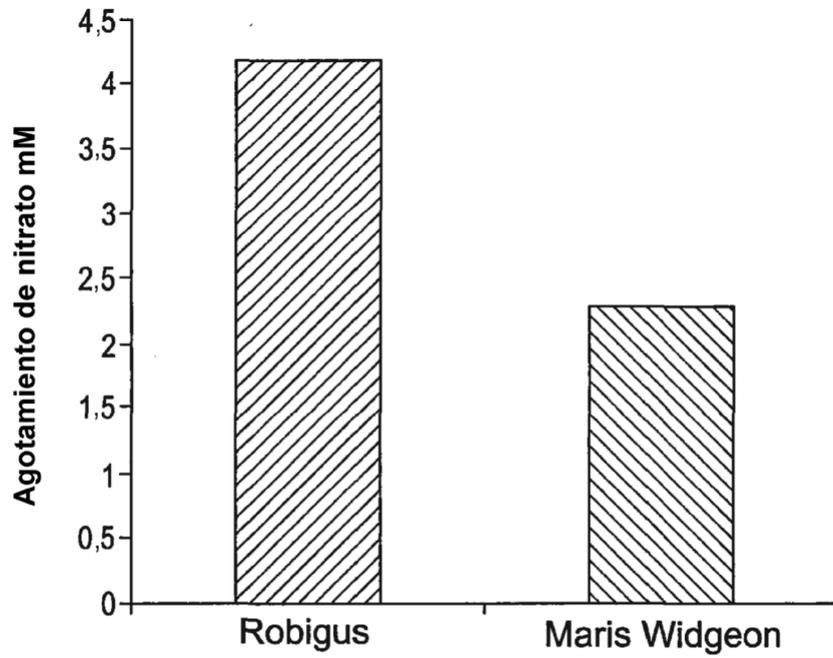




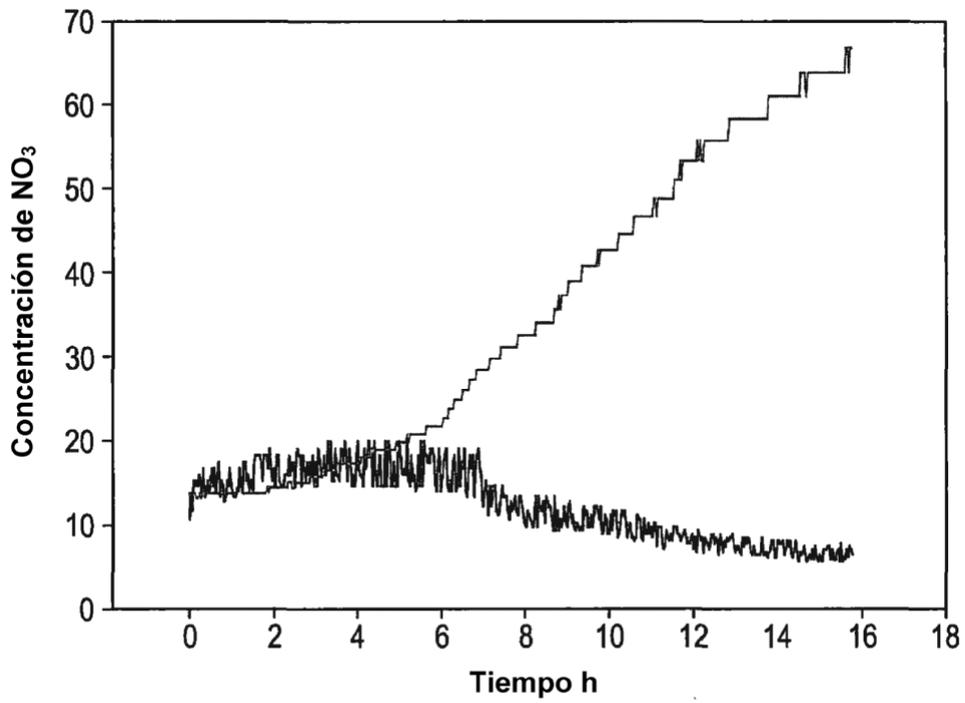
**Figura 5a**



**Figura 5b**



**Figura 6a**



**Figura 6b**

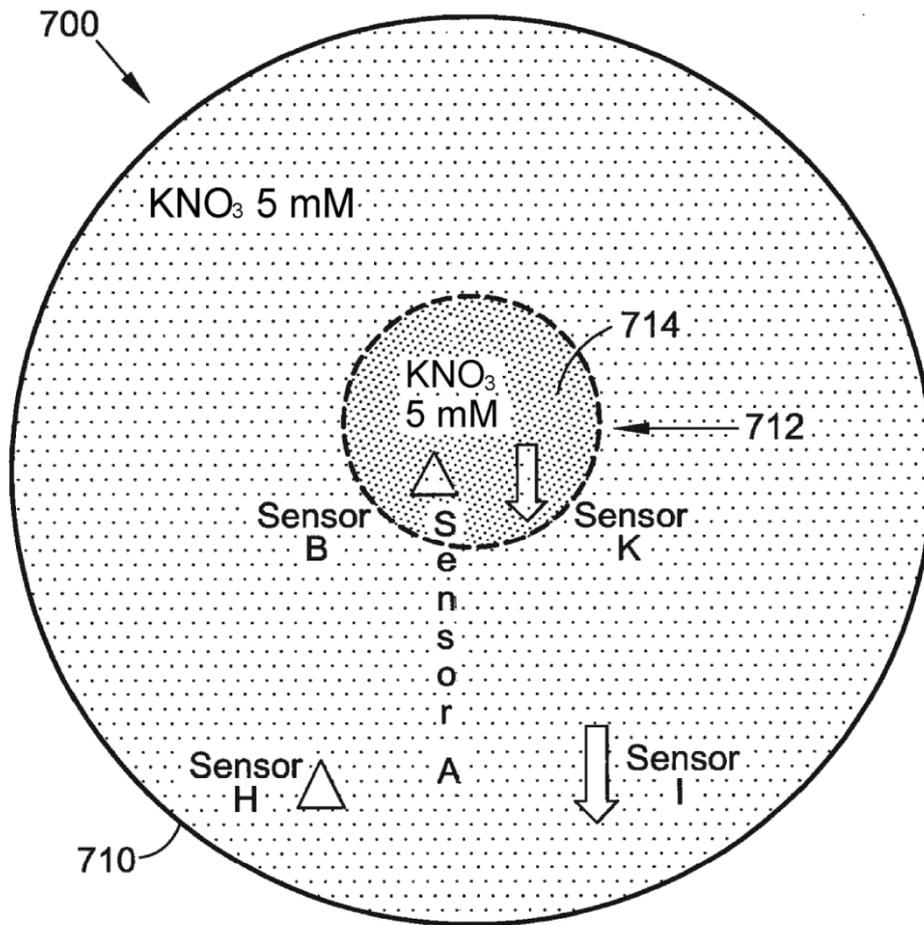


Figura 7

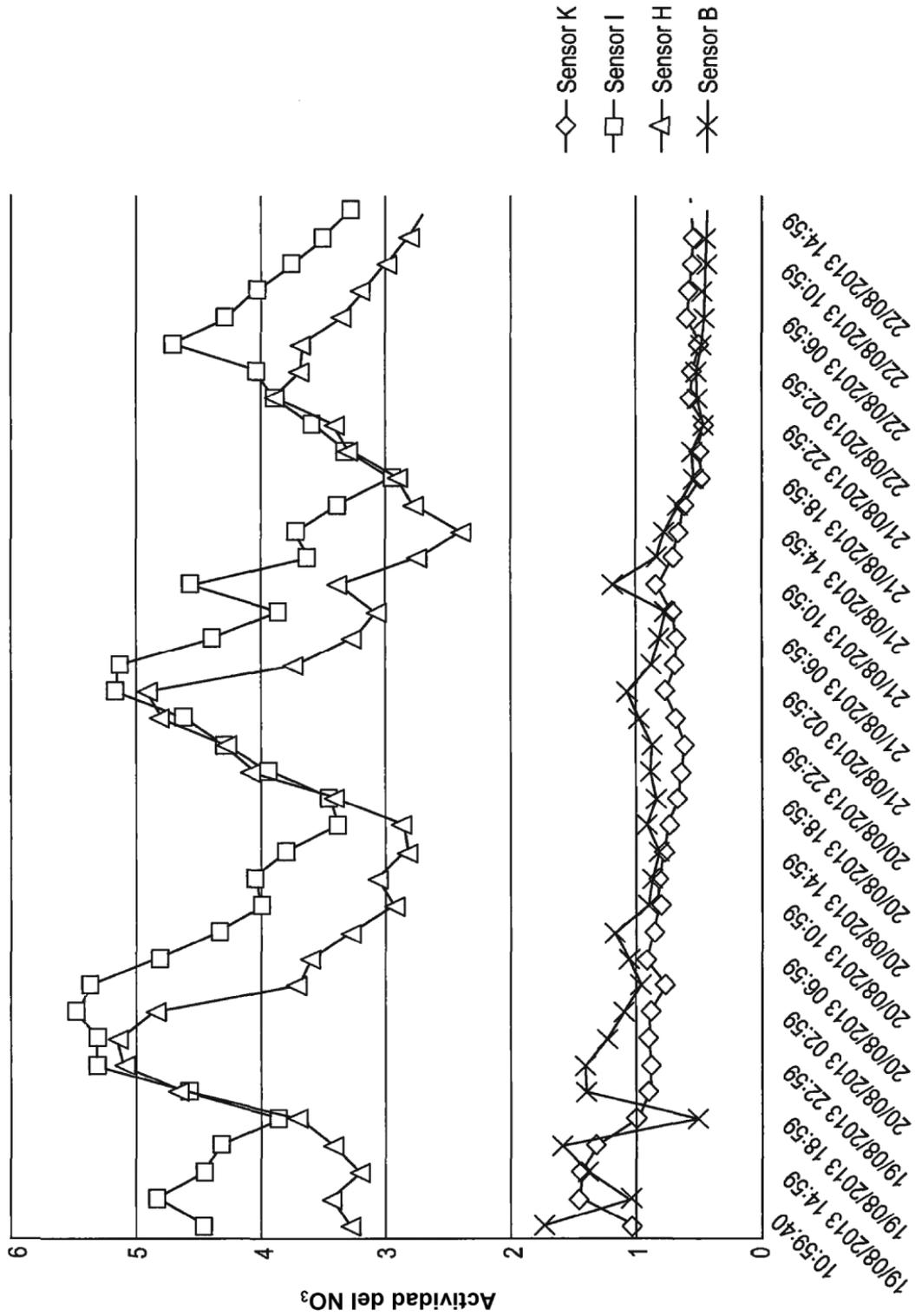


Figura 8a

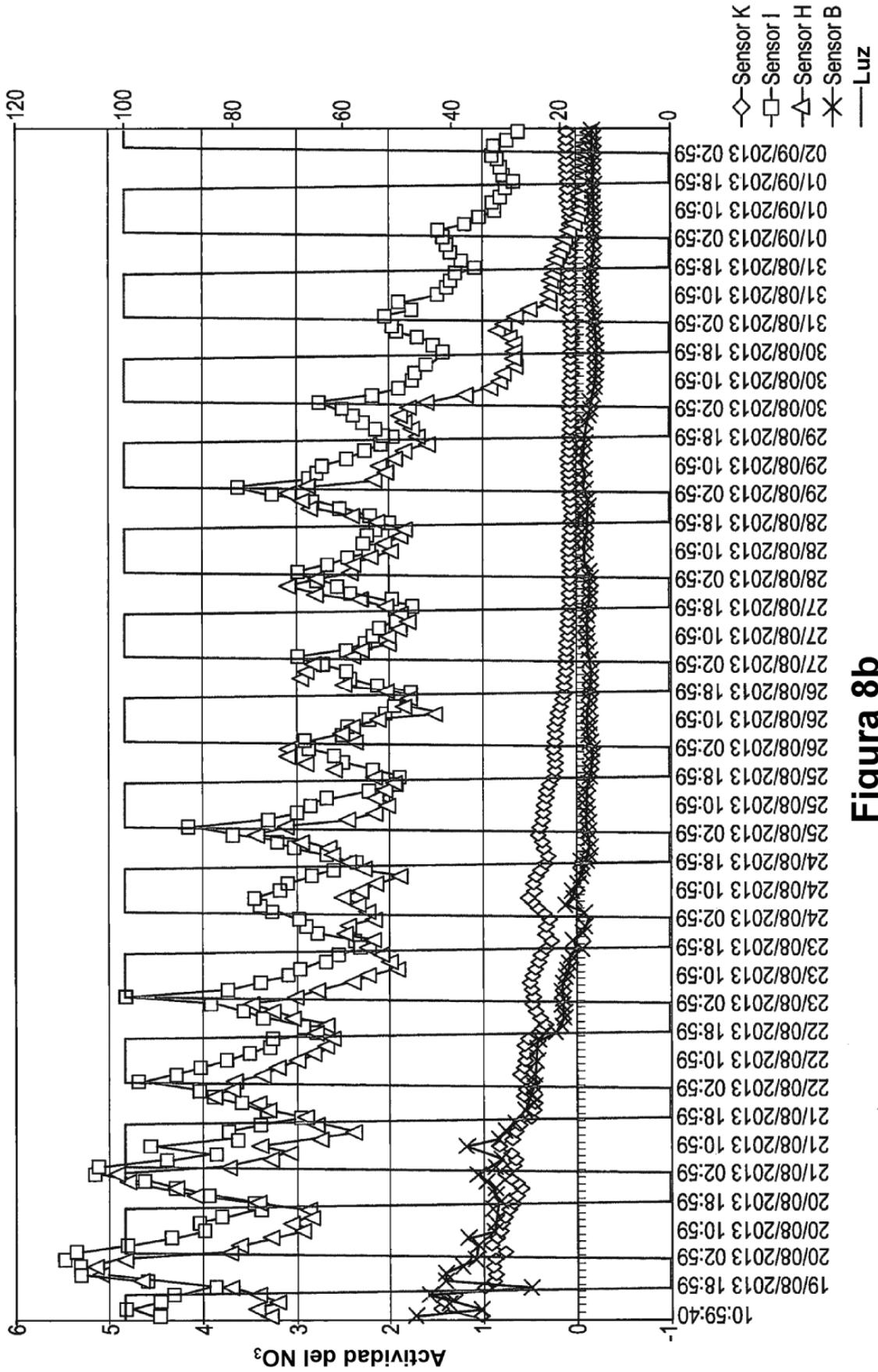
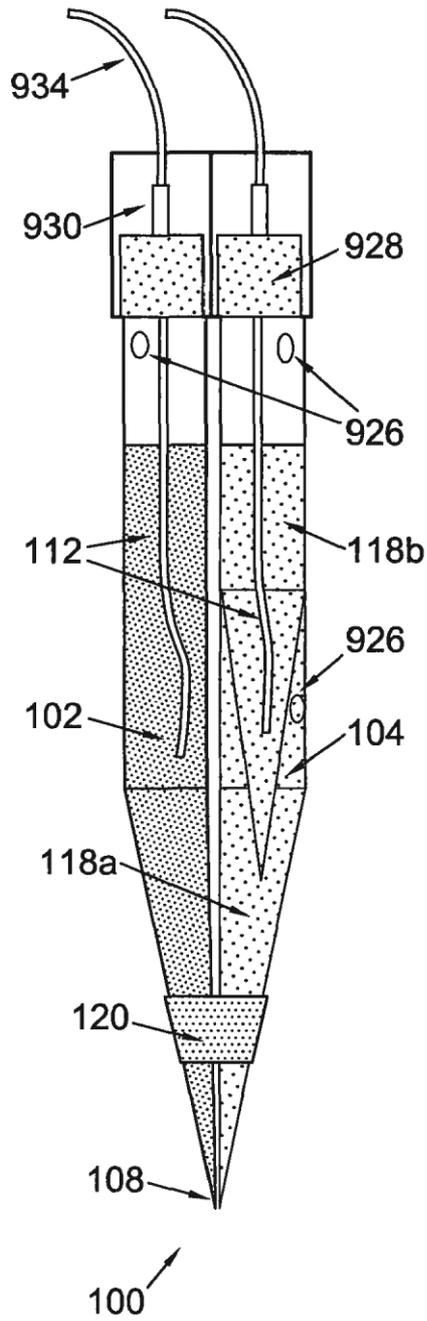
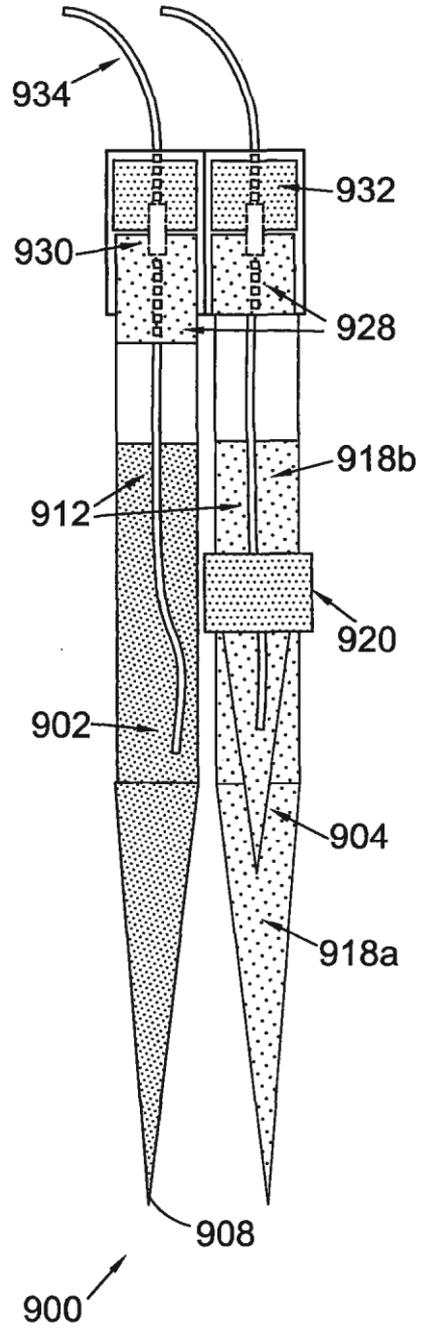


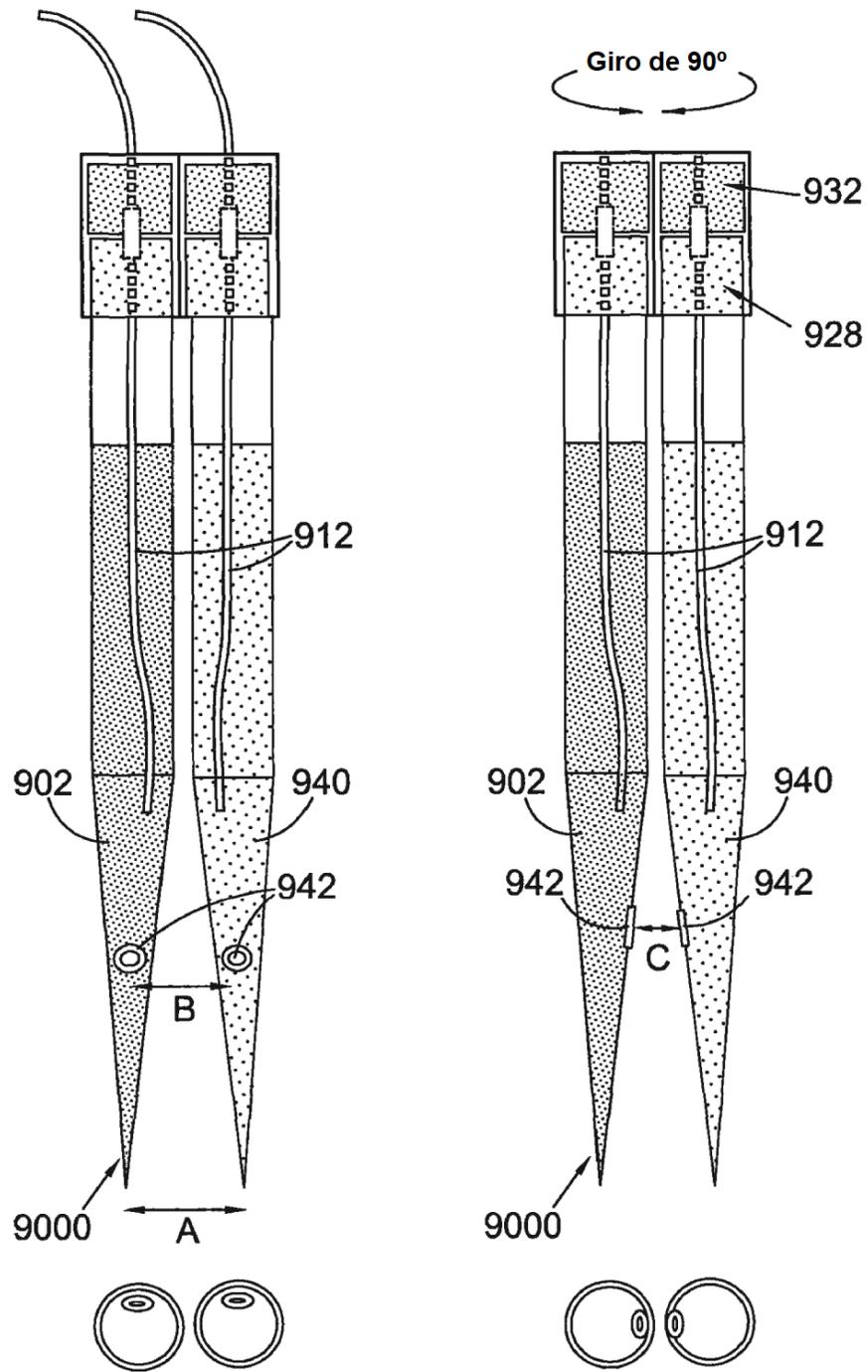
Figura 8b



**Figura 9a**

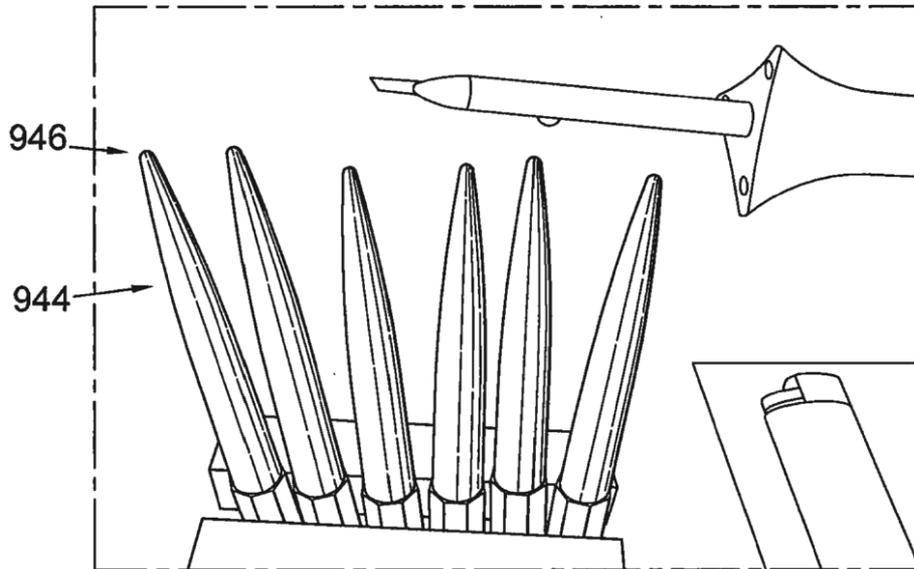


**Figura 9b**

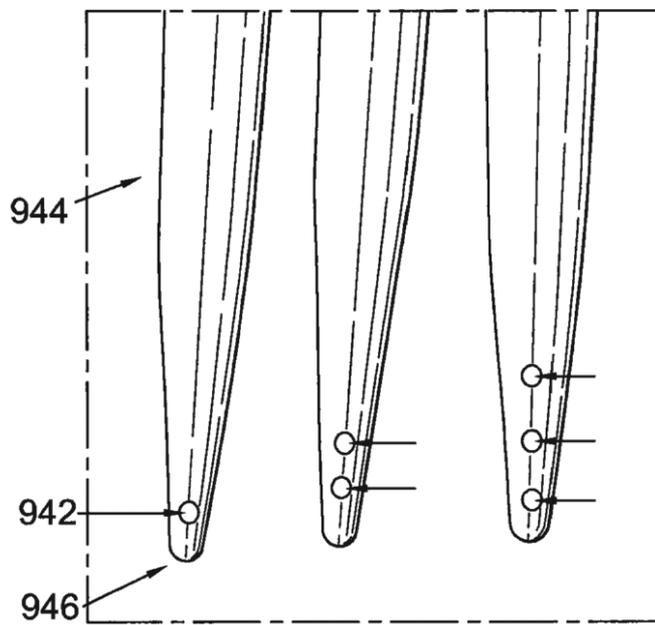


**Figura 9c**

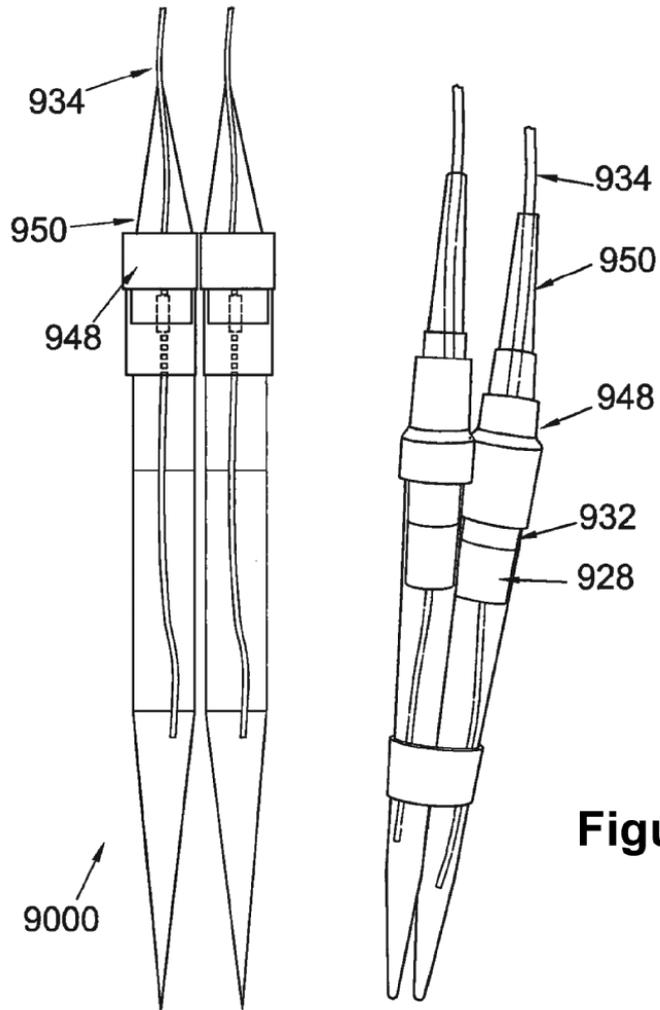
**Figura 9d**



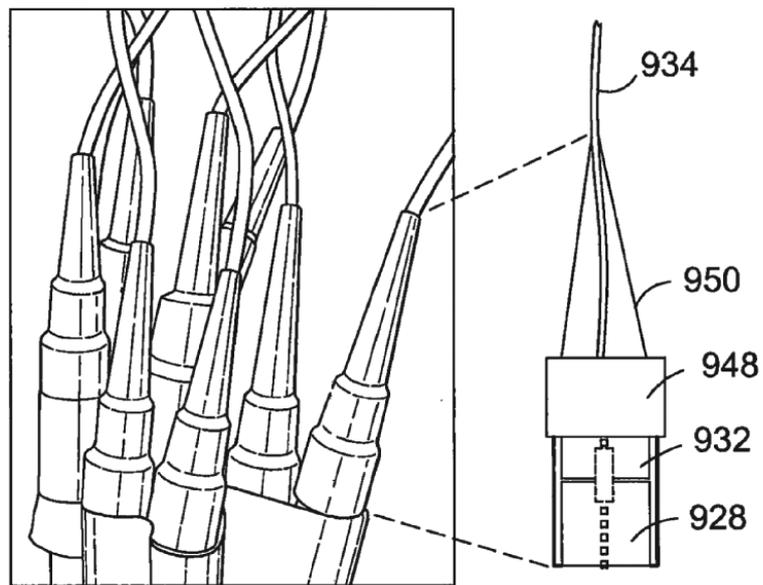
**Figura 9e**



**Figura 9f**



**Figura 9g**



**Figura 9h**

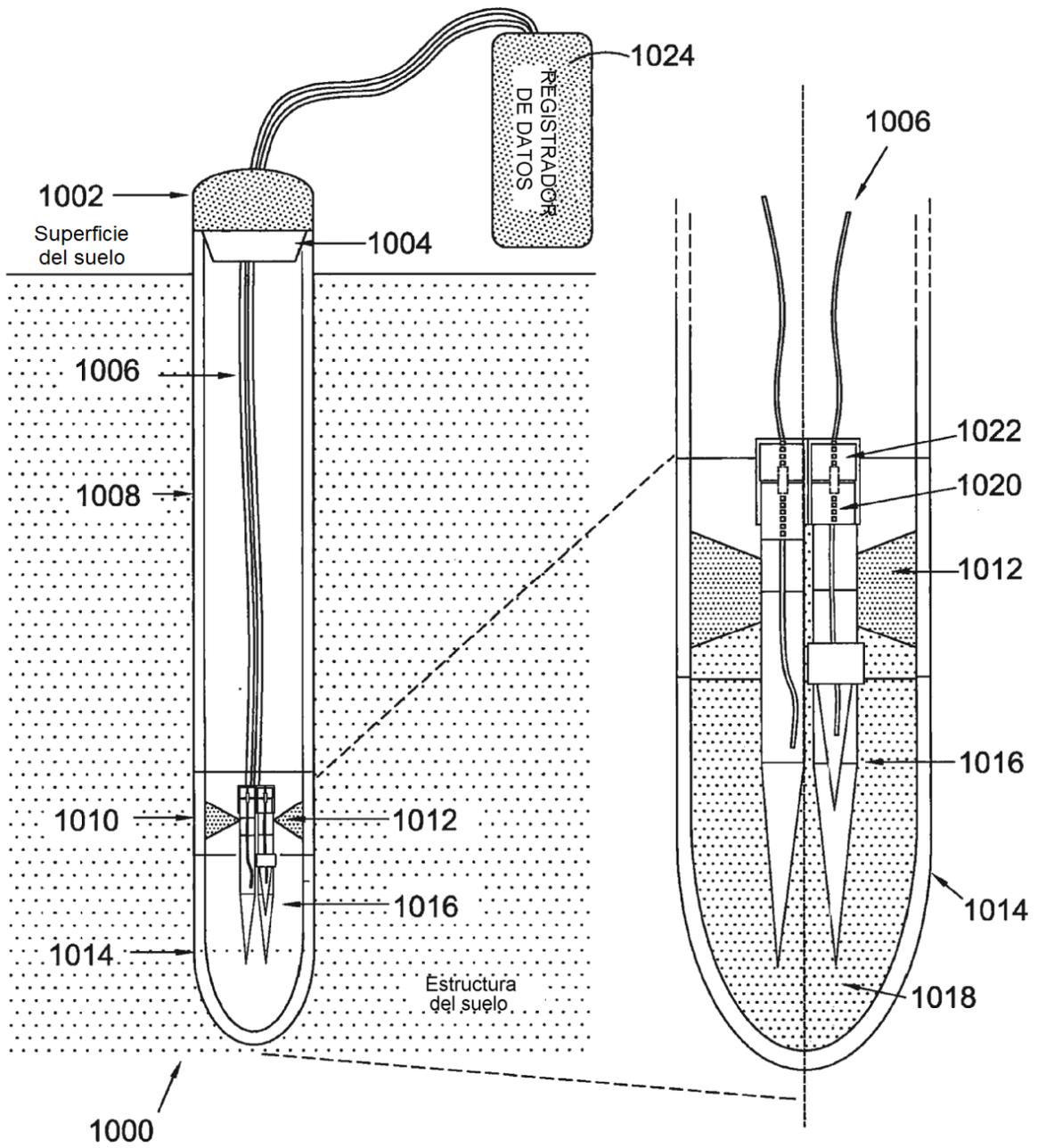
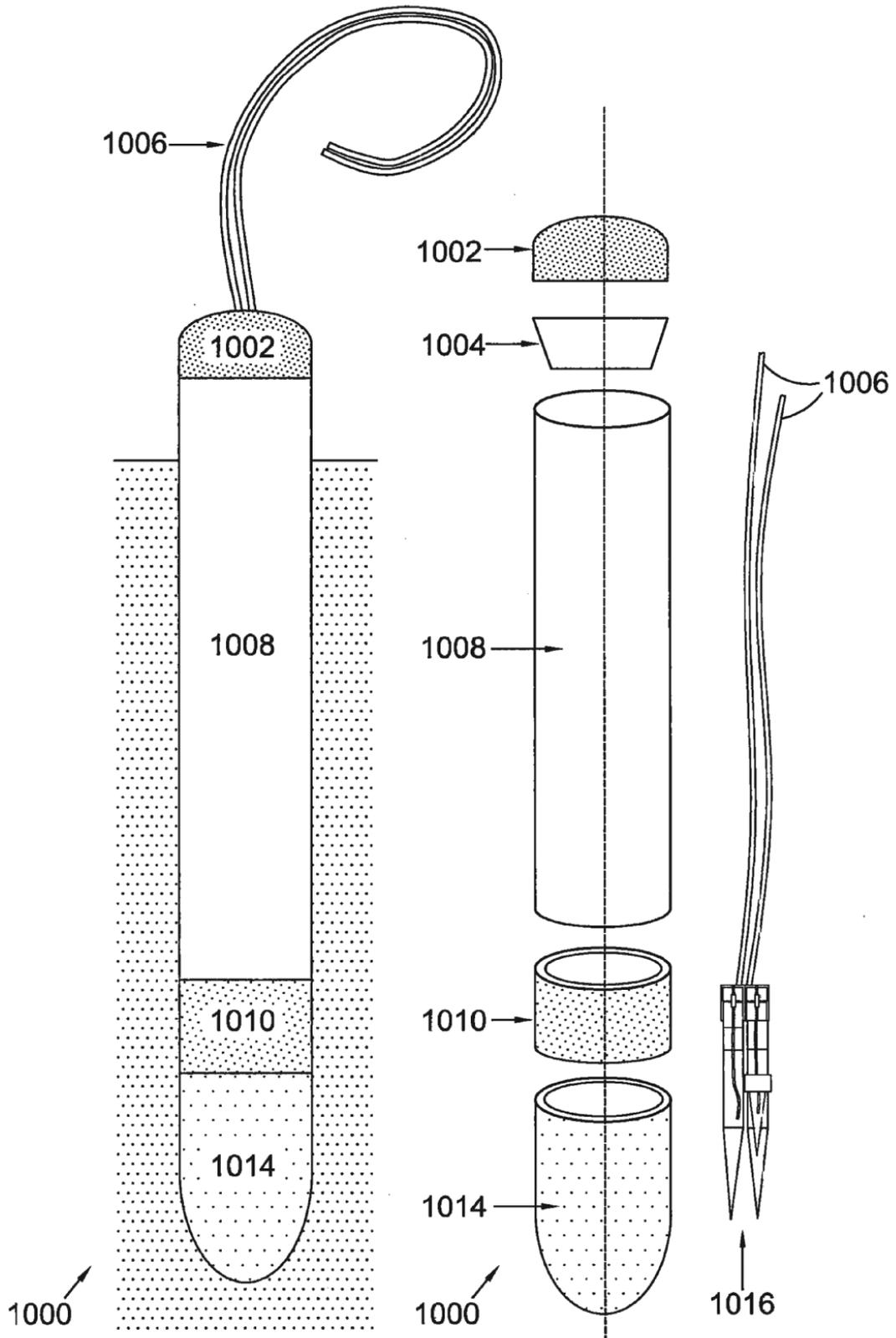


Figura 10a



**Figura 10b**

**Figura 10c**

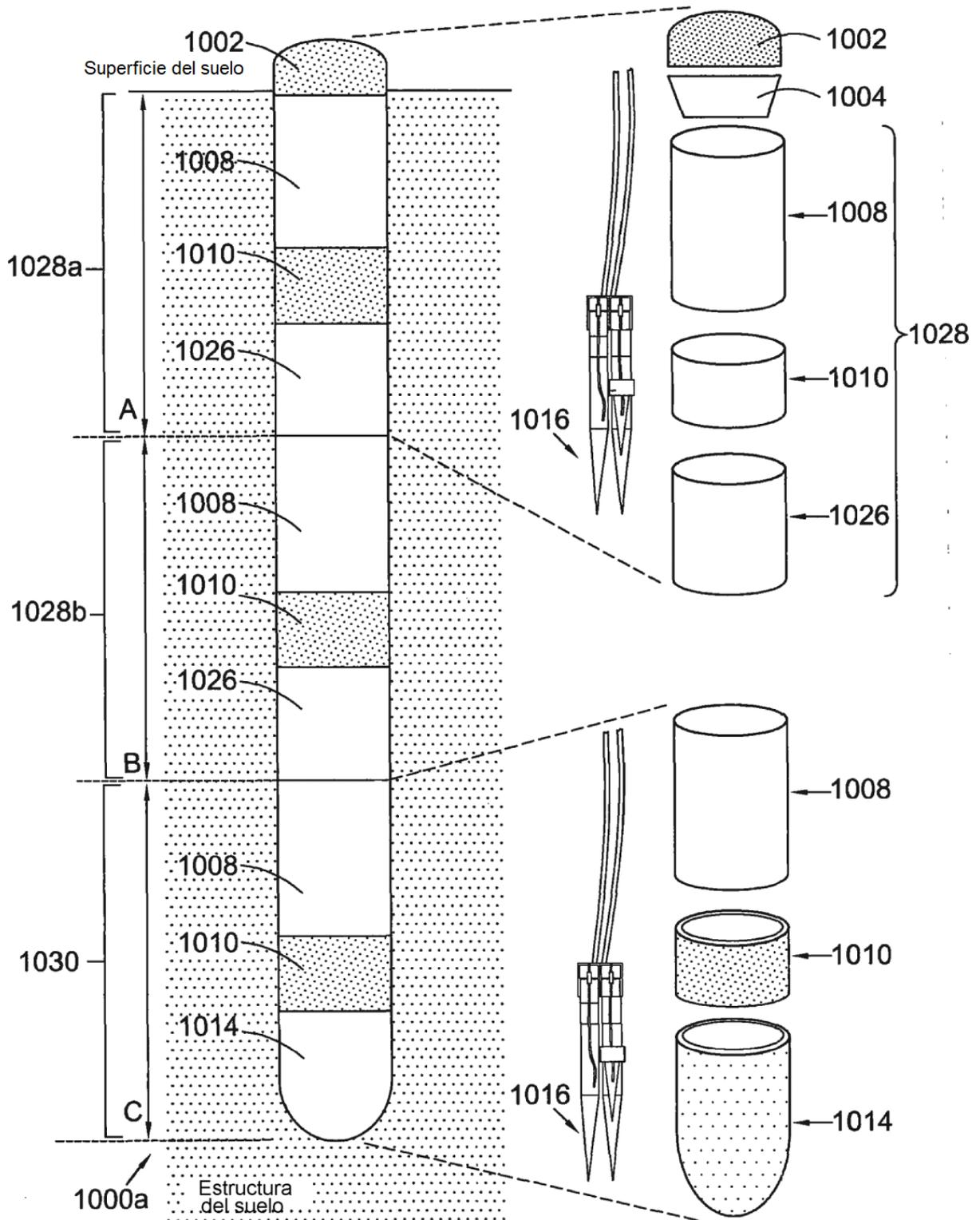


Figura 10d

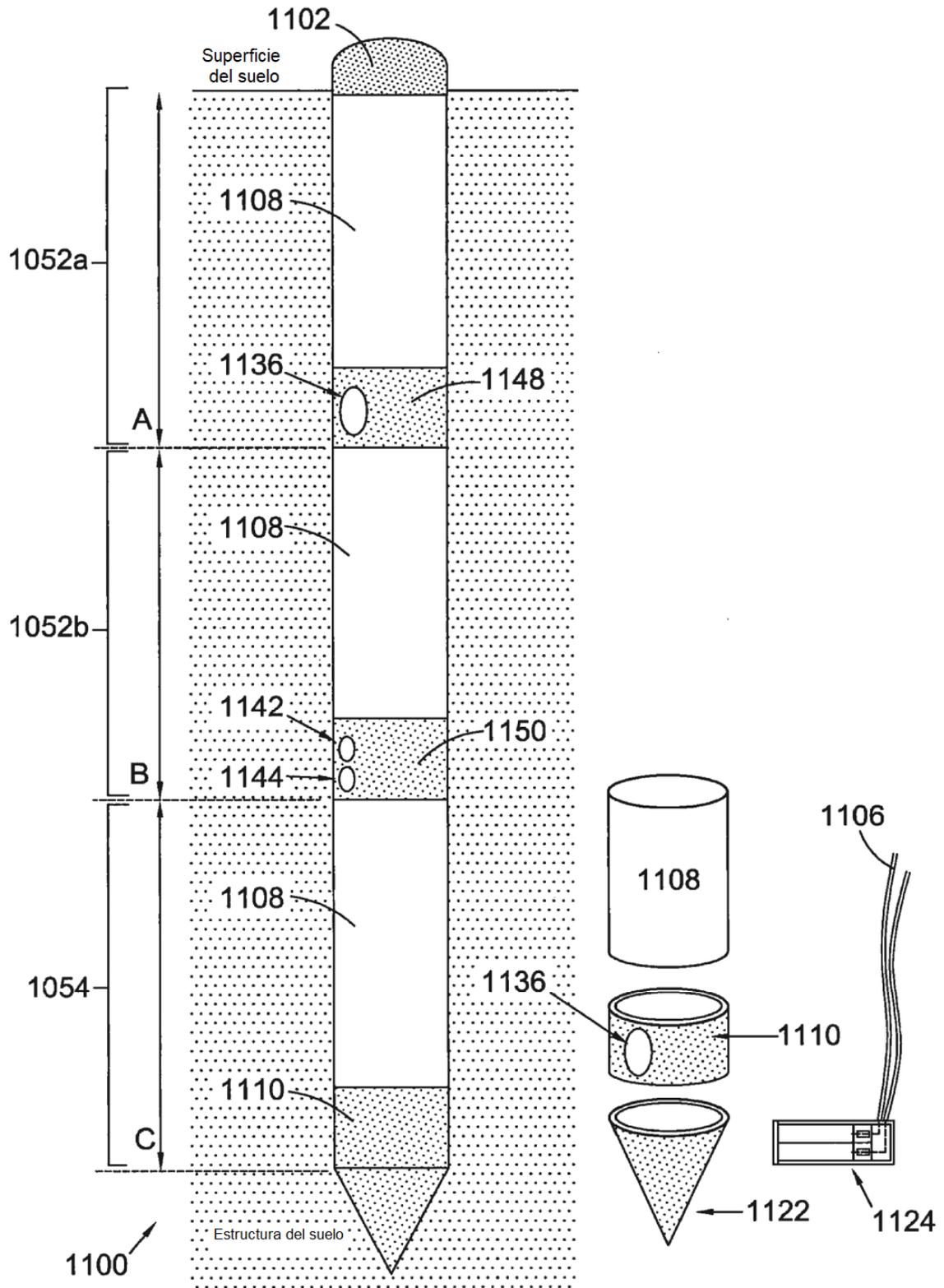


Figura 11a

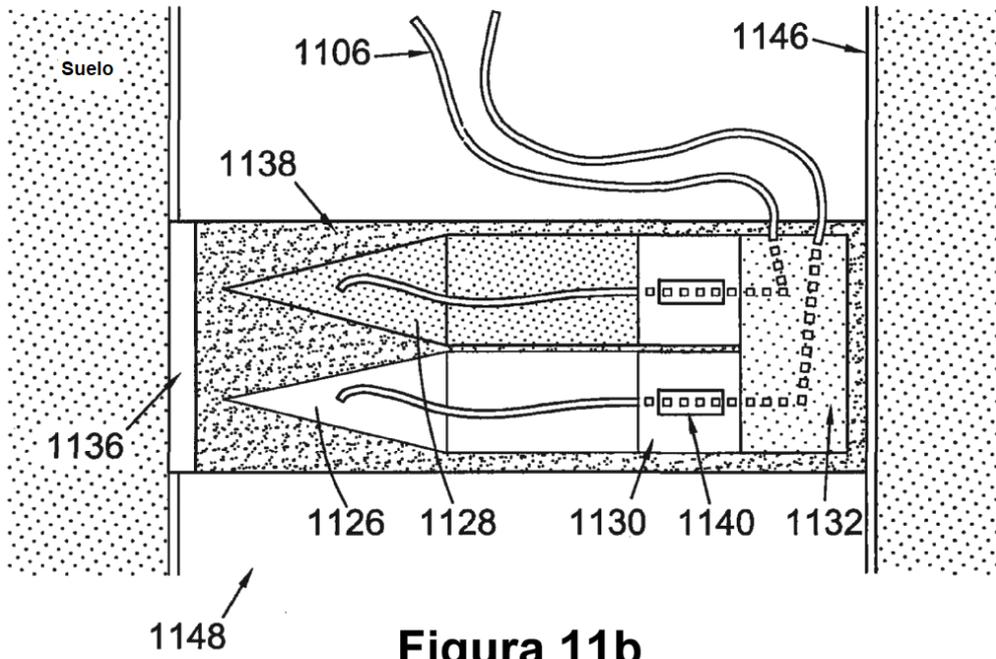


Figura 11b

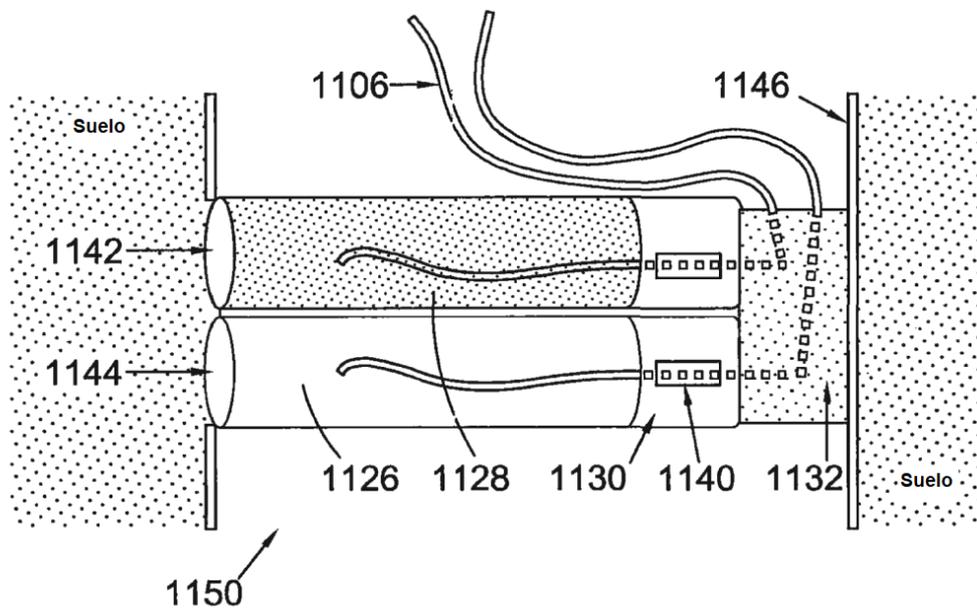


Figura 11c

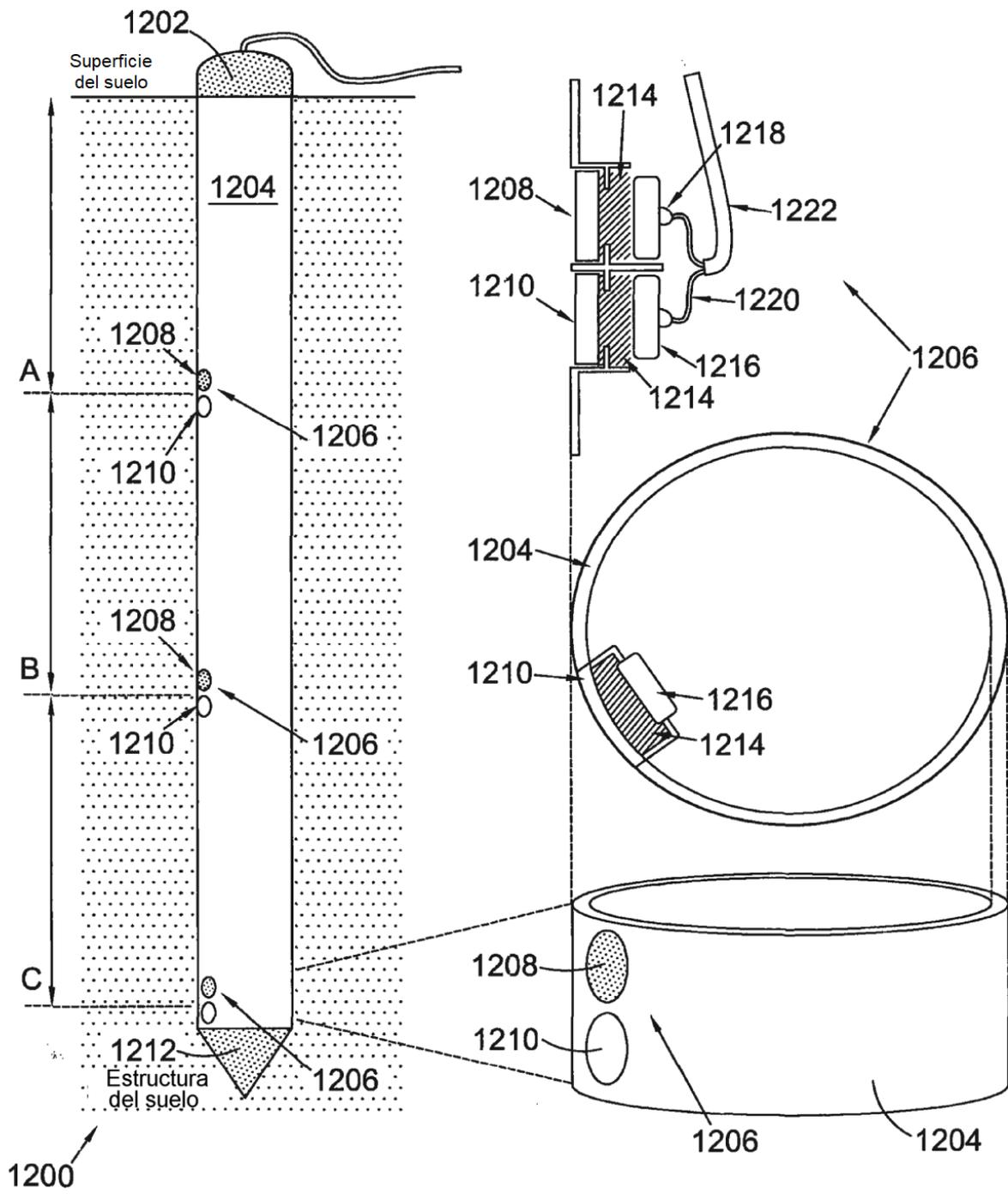
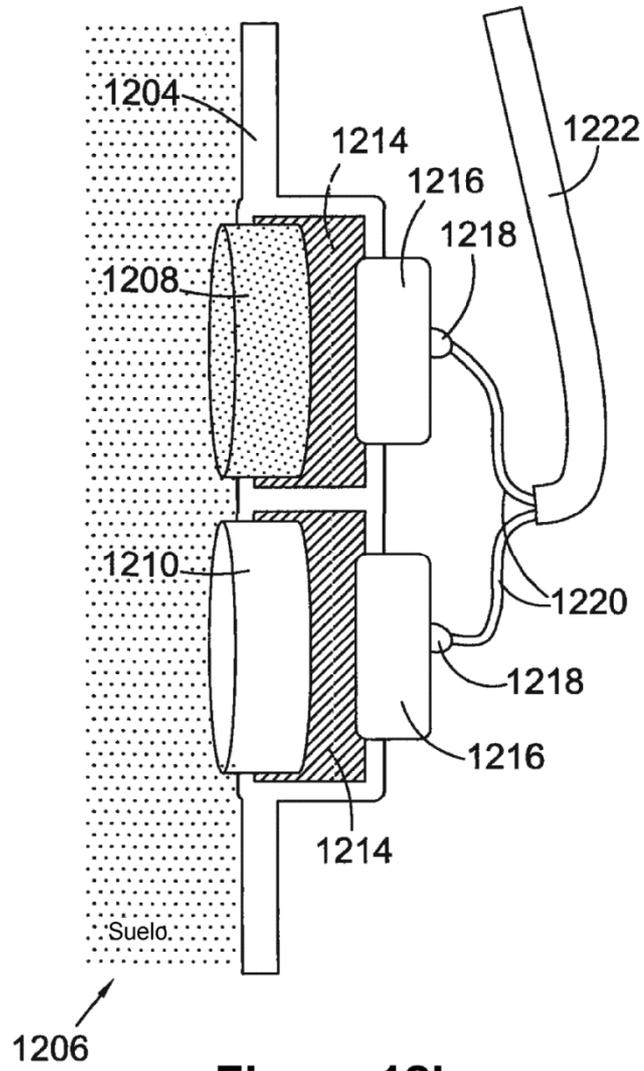


Figura 12a



**Figura 12b**

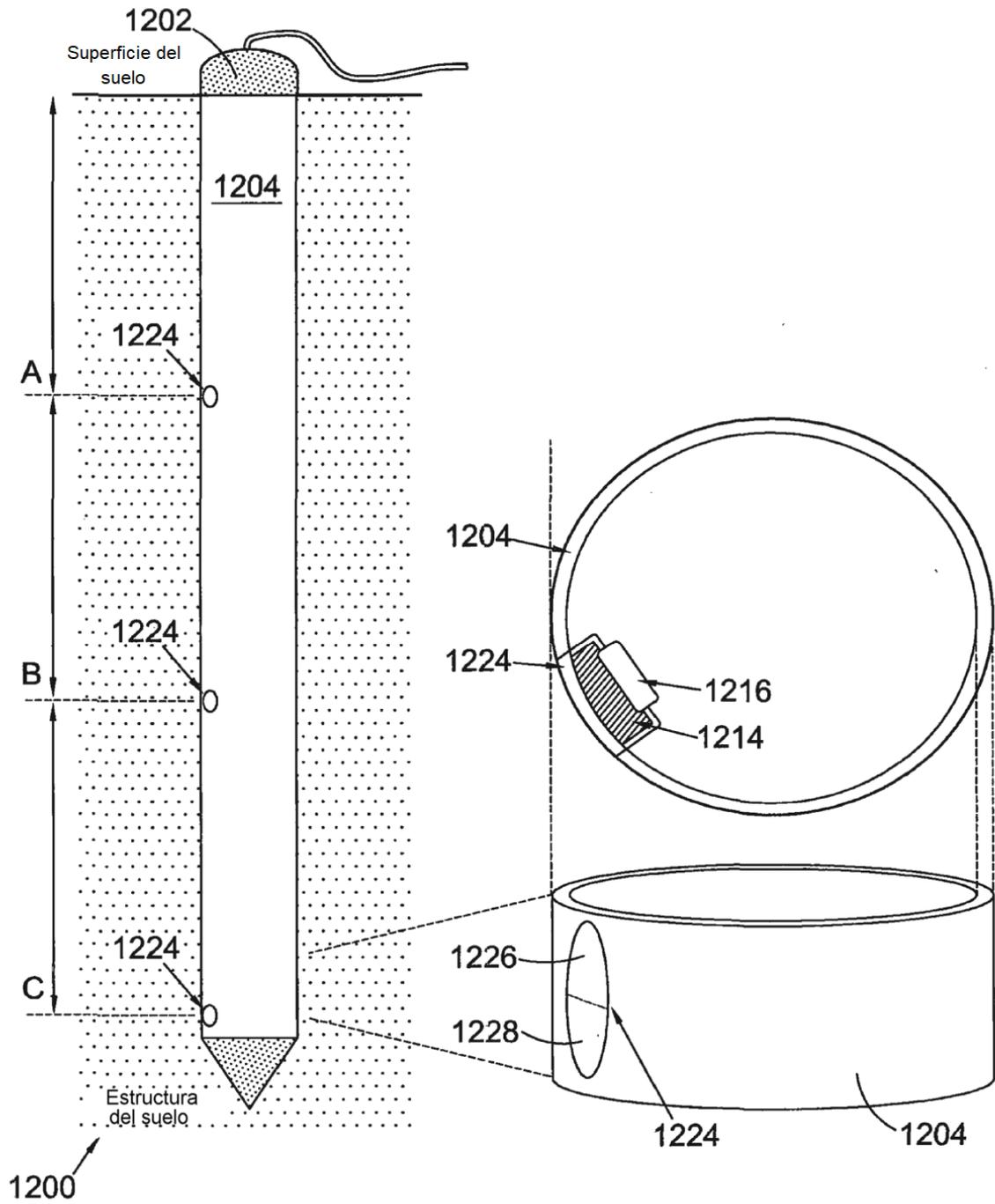
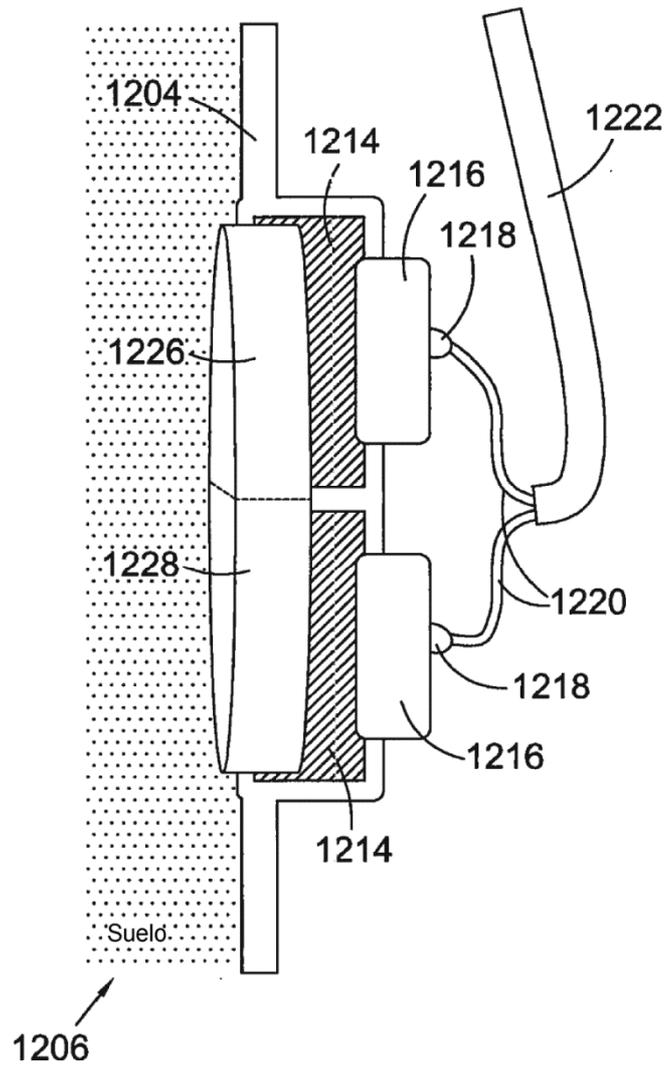


Figura 12c



**Figura 12d**