

수경재배용 배양액의 이온성분 분석을 위한 고체형 센서 모듈 개발

김기영 이상봉 장영창

Development of a Solid State Ion Sensor Module for Analysis of Hydroponic Nutrients

G. Kim S. B. Lee Y. C. Chang

Abstract

A solid state ion sensor module has been developed and evaluated for hydroponic nutrients analysis. The sensor module consisted of five ion-selective electrodes (ISE) fabricated by screen-printing technology. The electrochemical responses of ion sensors for nitrate, ammonium, potassium, calcium, and pH were measured with specially designed 7-channel low voltage signal transducers. The analytical characteristics of the sensors were comparable with those of conventional ISE sensors. The solid state ion sensors exhibit linear relationships over five concentration decades. Detection limit of the sensors were $5.6 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-7}$ M depends on ions. Performance test results showed that relative errors of measured ion concentrations were less than 5% for NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} ion, and pH. The concentration of NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , and pH ion in standard solution and nutrient solutions could be determined by direct potentiometric measurements without any conditioning before measurements.

Keywords : Hydroponics, Ion-selective electrode, Ion sensor, Nutrient solution

1. 서론

소비자의 고품질 청정채소 및 화훼류에 대한 관심과 수요가 증가하면서 시설재배와 수경재배 면적이 급속히 증가하고 있다. 수경재배는 기존 농업의 문제점인 농작물의 중금속 축적, 연작 장애, 지력 약화, 농약 및 화학비료의 남용으로 인한 토양 생산성 및 농산물 안전성 저하 등을 해결할 수 있는 작물 재배방식이지만 그에 상응하는 기계화 및 자동화는 매우 미흡한 실정이다.

현재 농가에서 사용되고 있는 양액조제 및 공급시스템은 대부분 비순환 방식으로 배출양액의 잔여 비료성분으로 인한 환경오염 및 비료의 불필요한 과다사용의 문제점을 안고 있다. 수경재배 선진국인 유럽과 일본의 경우, 하천 및 호수의

부영양화와 토양 및 지하수의 오염을 막기 위하여 수경재배 시 주변 환경으로 배출되는 양액을 철저히 규제하고 있으며, 앞으로 우리나라 수경재배 농가의 수경재배 시스템도 점차 순환시스템(recycling system)으로 변경될 전망이다.

순환식 수경재배시스템은 양액 이용률의 극대화 및 환경문제의 해결을 위하여 많은 관심을 받고 있으나, 재배 후 재활용되는 양액 내의 성분이온별 농도 측정이 어려워 실용화가 늦어지고 있다. 수경재배시 작물에 공급되는 배양액의 비료 성분은 작물이 생육환경과 성장단계에 따라 흡수하는 이온의 양이 다르기 때문에 완전히 흡수 이용되기는 어렵다. 현재까지 국내외적으로 개발되어 시판되고 있는 양액 자동조제 공급 시스템은 대부분이 비순환방식이고, 순환 방식이라 할지라도 배양액의 전기전도도를 측정된 뒤 기준 농도에 맞도록

The article was submitted for publication in September 2007, reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in October 2007. The authors are Giyoung Kim, Sangbong Lee, Junior Researchers, KSAM Members, National Institute of Agricultural Engineering, RDA, and Young Chang Chang, Professor, KSAM Member, Konkuk University. Corresponding author: Y. C. Chang, Professor, Dept. of Biosystems Engineering, Konkuk University, Chungju, Chungbuk, 380-701, Korea. Tel: +82-43-840-3557; E-mail: <ycchang@kku.ac.kr>.

농축배양액을 첨가하여 전체적인 배양액 농도를 보정해 주는 방식에 불과했다.

수경재배 시스템에서 전기전도도로만 배양액의 농도가 제어될 경우 무기이온 간의 불균형이 나타난다. 따라서 부족한 비료성분을 알맞게 넣어주어 투입되는 비료량을 줄이면서 배출되는 오염원을 극소화하기 위해서는 배양액의 이온별 농도를 측정할 수 있는 계측시스템의 개발이 필요하다. 용액내의 이온별 농도 측정을 위한 여러 가지 방법 중 이온선택성 전극 센서는 사용이 쉽고 제작이 용이하여 의료용, 생리학, 공장 제어, 환경분석 등 다양한 분야에서 널리 활용되고 있다.

이온선택성 전극은, 하나의 이온에 대하여 선택적으로 반응하는 이온선택성 막과 내부 보충용액 사이의 농도 변화로 인해 발생하는 전위차에 의해 용액속의 특정이온의 농도를 측정한다. 의료진단(Uhlig 등, 1996; Zhu 등, 2000), 생체분석(Legin 등, 1999; Perez-Olmos 등, 2001), 공정제어(Hausser 등, 1995)를 위한 화학물 분석 등에 사용되던 이온선택성 전극이 농업분야(Hummel 등, 1996)에도 응용되고 있다. 하지만 센서 내부에 전해용액을 사용하는 기존의 이온선택성 센서는 가격이 비쌀 뿐만 아니라 사용 후 보관 및 관리의 어려움 등으로 인하여 개선 필요성이 증가하여 왔다.

기존 이온선택성 센서의 단점을 개선하기 위하여 내부 전해용액을 사용하지 않는, 교체 가능한 이온선택성 센서 모듈 개발에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 이들 센서는 두꺼운 절연필름에 이온선택성 물질과 신호연결선을 스크린인쇄(screen printing) 기술을 이용하여 도포하는 방법으로 제작되었으며, 단일측정 이온전극만을 설치한 것, 측정하고자 하는 이온전극과 기준전극을 한 쌍으로 설치(Roß 등, 1995)한 것, 여러 개의 이온전극을 한꺼번에 설치(Legin 등, 1999)한 것 등이 있다. 의료 진단용 또는 생물의 추출물 분석을 목적으로 제작된 이들 이온센서의 특성은 측정한계나 선택성 등에서 내부 전해용액을 필요로 하는 기존의 이온센서의 특성에 크게 뒤떨어지지 않는 것으로 보고되었다. 수경재배용 양액의 분석을 위한 이온선택성 전극센서 응용연구(Kim, 2003)가 수행된 바 있으나, 암모늄 이온 측정용 센서 개발만을 중심으로 하여 다른 이온 측정용 센서 개발을 위한 보완 연구의 필요성이 제기되어 왔다.

본 연구는 수경재배에 사용될 수 있는 저가의 교체 가능한 이온선택성 전극(ion selective electrode) 센서와 센서로부터의 신호를 측정하는 검출시스템을 제작하고, 이를 이용하여 배양액의 이온 성분을 분석하는 기술을 개발하기 위한 목적으로 수행되었다.

2. 재료 및 방법

가. 이온선택성 전극(ISE: Ion Selective Electrode)

배양액의 이온 농도를 측정하기 위해 식물 생장에 필요한 다량원소를 중심으로 이온선택성 전극센서를 제작하였다. 여러 가지 형태의 이온선택성 전극 중 PVC 막전극은 선택성이 우수하고, 감응속도가 빠르며, 제조와 소형화가 용이하여 생체 전해질 시료에 포함된 알칼리(Na^+ , K^+) 및 알칼리토금속(Ca^{2+}) 그리고 음이온(Cl^-)의 자동분석장치 등에 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 PVC 중합체에 가소제를 첨가하여 막의 지지체를 형성하고 이온선택성 전극물질(ionophore)을 첨가하여 이온에 대한 선택성을 갖도록 한 PVC 막전극을 사용하였다.

측정대상 성분인 pH, NH_4^+ , NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} 전극막의 개발에 필요한 전극물질들은 관련문헌들의 조사를 통하여 선정된 다음, 이들 물질들을 합성하여 pH, NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} 이온을 대상으로 한 전극센서를 개발하였다.

나. 이온선택성 전극센서 모듈

여러 이온센서의 다변량 신호를 동시에 측정할 수 있도록, 개개의 이온 성분을 분석할 수 있는 전극센서를 알루미늄 재질의 기판위에 하나의 모듈로 설치하였다. 전극 제작시 전극막 용액 20 μL 를 도포하였을 때 이 용액이 흘러 인접한 전극과 서로 맞닿지 않도록 전극 사이의 간격을 5 mm로 제작하였다.

이온선택성 전극센서 모듈은 실크스크린 인쇄 방법을 이용하여 제작된 알루미늄 기판의 노출 전극위에 PVC 중합체, dioctyl adipate(DOA) 및 2-Nitrophenyl octyl ether(NPOE) 가소제, 그리고 전극물질의 혼합용액을 도포하여 전극막을 형성시키는 방법으로 제작하였다. 센서모듈의 바탕이 되는 실리콘 기판은 은을 전극 및 회로의 전도층으로 하고, 그 위에 절연페인트를 입혀 전극막 만이 시료용액과 전기적인 접촉하도록 하였다. 그림 1에 센서의 구성도를 나타내었다.

각 이온의 ISE 전극막은 몇 차례의 성능 보완 시험을 거쳐 표 1과 같은 화학물질들의 조성비를 갖도록 개발하였다.

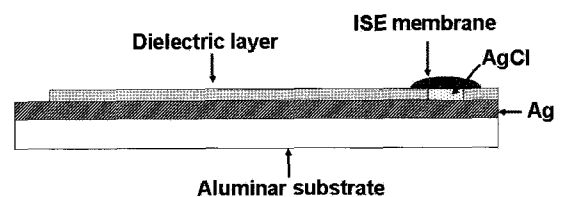


Fig. 1 Schematic diagram of the ion selective sensor.

Table 1 Chemical compositions of ion-selective-electrode membranes

ISE	Matrix	Ionophore	Plasticizer	Lipophilic Additive ^a
K ⁺	PVC ^b	Valinomycin	DOS ^c	-
	33.0 wt%	1.0 wt%	66.0 wt%	-
Ca ²⁺	PVC	ETH1001 ^d	NPOE ^e	KTpClPB ^f
	33.0 wt%	1.0 wt%	66.0 wt%	50 mol.%
NH ₄ ⁺	PVC	Nonactin	DOS	-
	33.0 wt%	1.0 wt%	66.0 wt%	-
H ⁺	PVC	TDDA ^g	NPOE	KTpClPB
	32.7 wt%	2.0 wt%	65.3 wt%	50 mol.%
NO ₃ ⁻	PVC	TDMANO ₃ ^h	DBPi	-
	33.0 wt%	1.0 wt%	66.0 wt%	-

- a. In mol.% relative to the ionophore,
- b. Poly (vinyl chloride),
- c. Bis (2-ethylhexyl) sebacate
- d. Tetradodecylammonium tetrakis (4-chlorophenyl) borate,
- e. 2-Nitrophenyl octyl ether,
- f. Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate,
- g. Tridodecylamine,
- h. Tridodecylmethylammonium nitrate,
- i. Dibutyl phthalate

다. 이온 검출시스템

센서모듈로부터의 전기적 신호를 측정하기 위한 이온 검출 시스템은 이온선택성 센서의 특성인 고저항 신호를 받아들일 수 있도록 고저항 입력증폭 전용 OP앰프 IC(CA3160, Intersil, CA, USA)를 이용하여 고저항 입력부 회로로 설계하였다. 또

한, 전원 공급부의 분리 및 용량증가를 통한 인접 채널 신호의 간섭현상을 제거하였고, 고주파 잡음감소 회로를 채택하여 입력신호의 감도를 높였다. 고주파 잡음감소 회로의 설계는 IC제작사 권장 표준회로를 참조하여 기본 회로를 설계하였다(Fig. 2).

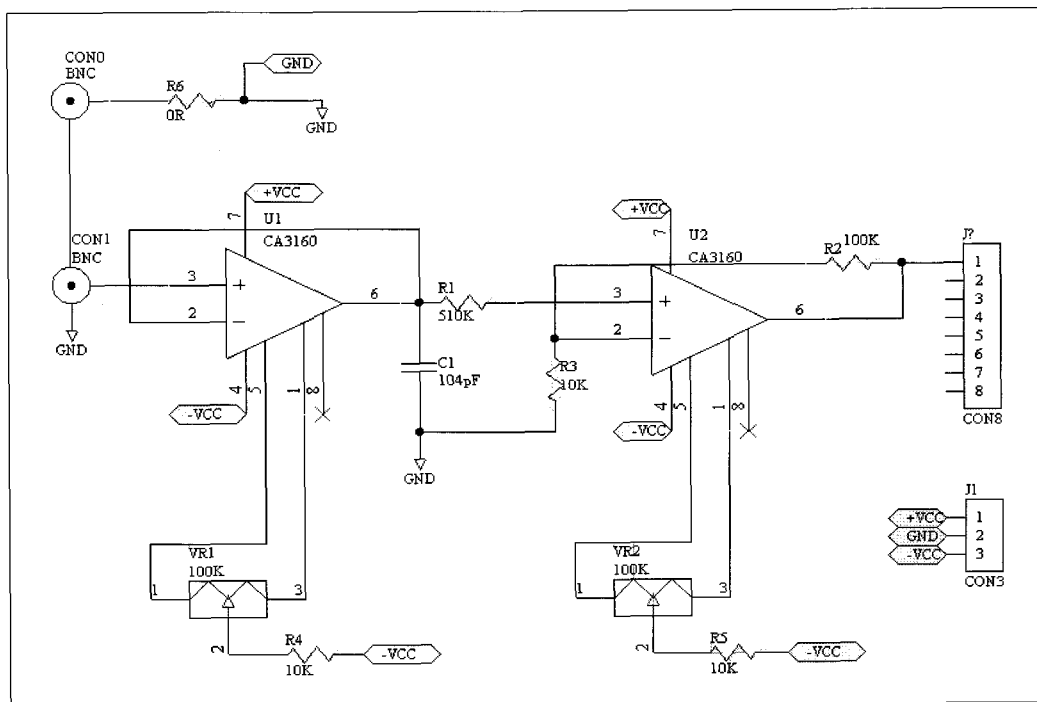


Fig. 2 Circuit diagram of potentiometer for the ion sensor.

이온 검출시스템의 기관 설계시 고저항 입력단의 잡음 유입을 감소시키기 위하여 Guarding 회로를 설치하였고, 전원 처리부, 7-Channel A/D 변환기, 마이크로프로세서, 미세전압 증폭기, RS232C PC통신부를 포함한 시작기 회로를 설계 제작하여 전극 센서모듈의 신호측정에 사용하였다.

개발된 이온 검출시스템은 정밀계측기기인 Calibrator를 이용하여 가해진 기준신호와 표준용액을 이용한 이온선택성전극의 신호를 이용하여 전기적 측정성능을 평가하였다.

라. 이온선택성전극 센서의 성능분석

1) 표준용액에 대한 센서의 반응특성

이온선택성 전극의 반응특성을 알아보기 위하여 NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, pH이온의 농도 변화에 대한 이온 선택성 전극들의 기전력 변화를 조사하였다. 이러한 이온들은 작물의 생장에 필요한 다량 원소로서 작물에 의해 흡수되는 양이 많고, 수경 재배시 결핍현상이 자주 발생하므로 그 농도를 측정하여 신속히 부족한 양을 공급해 줄 필요가 있다. 전극의 반응특성 실험을 위해 개별 이온을 포함하는 표준용액은 수경재배시 사용되는 고순도 비료염을 이용하여 10⁻⁶~10⁻¹ M의 농도로 조제하였다. 전극센서의 성능평가를 위하여 전기화학적 반응 특성으로 감응성(Slope), 직선성(Linearity), 측정 해상도와 관련 있는 검출한계(Detection limit), 반응시간 등이었다.

2) 방해이온의 간섭영향 평가 - 이온 선택성계수

배양액에 들어있는 각종 음이온 및 양이온들이 이온선택성 전극의 측정성능에 방해이온으로서 미치는 영향을 분석하기 위하여 고정간섭법(fixed interference method)을 이용하여 이온 선택성계수(selectivity)를 측정하였다. 선택성계수는 방해이온들이 0.1 M로 고정되어 있을 때 측정이온의 농도를 10⁻⁶~10⁻¹ M으로 변화시키면서 구해진 그래프에서 방해이온의 영향이 상쇄되는 측정이온의 농도를 찾은 뒤, 분석화학(Harvey, 2000)에 기술된 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E \cdot Z_I}{[I] \cdot Z_A} \tag{1}$$

- 여기서, $K_{A,I}$ = 선택성계수
- $[A]$ = 분석이온 농도(M)
- $[I]$ = 방해이온 농도(M)
- Z_I = 방해이온 원자가

3) 양액성분 분석 시험

양액의 이온농도에 대한 예측성능을 시험하기 위하여 일반 야채시험장 권장 배양액을 조제한 뒤 이온농도의 측정가능성을 조사하였다. 이온 농도는 50 mL의 시료에 대하여 표준물 첨가법을 이용하여 측정하였는데, 1 M의 표준용액을 1 mL 씩 첨가하면서 전위차를 측정한 다음 Harvey(2000)에 의해 기술된 식 (2)를 이용하여 시료속의 NO₃⁻ 농도를 계산하였다. 다른 이온들도 NO₃⁻ 이온과 마찬가지로의 방법으로 이온 농도를 예측하였다.

$$C_x = \frac{C_s V_s}{10^{(E_x - E_{x+s})/0.05916V} \times (V_x + V_s) - V_x} \tag{2}$$

- 여기서, C_x = 분석이온 농도(M)
- C_s = 표준이온 농도(M)
- V_s = 표준용액 부피(mL)
- E_x = 분석용액 전위(mV)
- E_{x+s} = 표준용액 첨가후 전위(mV)

3. 결과 및 고찰

가. 이온 검출시스템

개발된 이온 검출시스템의 신호측정성능을 조사하기 위하여 일반적인 이온센서 신호범위에서 기준전압 입력신호를 가해주면서 측정되는 신호를 분석하였다. 검출시스템에 입력신호를 50 mV씩 변화시키면서 가해주었을 때 빠른 응답성을 보였고, 입력신호 150 mV의 입력일 때 최대 1.15 mV의 표준편차를 나타내 높은 측정감도를 가진 것으로 분석되었으며 상용 신호변환기의 측정해상도 2 mV와 유사한 성능을 나타내었다.

나. 이온선택성전극 센서의 성능분석

1) 표준용액에 대한 센서의 반응특성

NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, pH 이온선택성 전극 센서의 반응특성은 농도의 변화에 따라 이온전극의 전위차가 빠르게 응답하였고 곧 안정화하였다. 이온농도의 로그값과 전위차 사이에는 높은 결정계수를 갖는 선형관계를 나타내었다. 이온선택성 전극은 단일이온만으로 조성된 표준용액에 대하여 우수한 성능을 가지는 것으로 조사되었다.

대상 이온의 농도를 변화시키면서 분석한 각 전극센서의 감응성(Slope), 직선성(Linearity), 검출한계(Detection Limit),

Table 2 Potentiometric characteristics of the ion-selective-electrode sensors

Ion	Slope (mV/dec.)	Detection limit (log C)	Linear range (-log C)	Response time (s)
NO ₃ ⁻	-60.58	-4.25	1~4.3	< 5
NH ₄ ⁺	57.29	-6.37	1~6.4	< 5
K ⁺	57.17	-5.90	1~5.9	< 5
Ca ²⁺	28.69	-6.80	1~6.8	< 5
H ⁺	57.2	-12.5	1~12.5	< 5

선택성(Selectivity) 등을 표 2에 나타내었다. 전극막의 감응성은 이론적인 Nernst slope에 근접한 기울기(59.6 mV/decade)를 갖는 것으로 나타났다. 농도에 따른 이온선택성 전극막의 반응은 각 이온 전극막 모두 결정계수 0.99 이상의 높은 선형성을 나타내었다. 검출한계는 이온에 따라 $5.6 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-7}$ M이고 10^{-1} M까지 전극반응이 선형성을 나타내어, 일반적인 재배 양액에 포함된 대상이온들의 제어 농도범위($10^{-4} \sim 10^{-3}$ M)를 충분히 포함하였다.

2) 방해이온의 간섭영향 평가 - 이온 선택성계수

방해이온이 존재할 때 이온센서의 측정성능은 배양액 조성 시 많이 사용되는 염에 들어있는 여러 종류의 이온을 방해이온으로 구성된 선택성계수를 이용하여 분석하였다. 이온선택성 막의 분석이온(Target Ion) 및 방해이온(Interference Ion)에 대한 감응곡선은 바탕전해질(0.1 M Tris-H₂SO₄, pH 7.4)에서 100초 마다 목적이온 및 방해이온 종의 농도를 10^{-6} M에서 10^{-1} M까지 단계적으로 변화시키면서 다변량 반응신호를 측정하여 작성하였고, 분석이온과 방해이온의 반응신호를 이용하여 선택성계수를 계산하였다. 표 3에 다른 방해이온에 영향을 받지 않는 pH를 제외한 NO₃⁻, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 이온센서의 특정 방해이온에 대한 선택성계수를 나타내었다.

선택성 분석결과 K⁺ 이온센서는 NH₄⁺ 이온의 농도가 K⁺ 이온보다 100배 이상 있을 때 영향을 받는 것으로 나타났고 (선택성계수, -1.90), 그 외의 방해이온에는 영향을 거의 받지 않았다. Ca²⁺ 이온센서는 주요 방해이온에 거의 영향을 받지 않았으나, NH₄⁺ 이온센서는 분석 용액 중에 Ca²⁺ 이온이 다량 들어있을 때 측정에 영향을 받는 것으로 조사되었다. 또한 NO₃⁻ 이온센서는 NO₂⁻ 이온과 Br⁻ 이온이 다량 들어있을 때 측정에 영향을 받는 것으로 나타났다.

3) 양액성분 분석 시험

실제 배양액에서의 개별 이온의 농도측정 가능성을 조사하기 위해서 배양액을 조성하는 여러 가지 비료성분이 포함된 용액에서 각 이온전극의 이온농도를 측정된 결과를 표 4에 나타내었다. 배양액을 이용하여 표준물 첨가법으로 ISE 센서 모듈의 측정성능을 분석한 결과 각 이온센서 모두 우수한 반복성을 나타냈으며, K⁺, Ca²⁺, NO₃⁻ 이온센서는 5% 이내의 높은 측정 정확성을 나타내었다. NH₄⁺ 이온센서의 경우도 다른 이온과 비교하여 배양액 내에 상대적으로 낮은 농도로 존재한다는 점을 감안한다면 비교적 정확하게 이온농도를 측정하는 것을 알 수 있었다.

또한 표 5에서 보는 바와 같이 개발된 전극센서의 내구성

Table 3 Selectivity coefficients of the ion-selective-electrode sensors when an interference ion is in the nutrient solution

Ion	Interference ion						
	Selectivity, $\log K_{K^+}^{pot}$						
K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Li ⁺		
	-4.60	-1.94	-4.89	-4.73	-5.47		
Ca ²⁺	Selectivity, $\log K_{Ca^{2+}}^{pot}$						
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺		
	-4.75	-5.27	-5.09	-5.56	-4.84		
NH ₄ ⁺	Selectivity, $\log K_{NH_4^+}^{pot}$						
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Li ⁺		
	-2.16	-3.56	-3.88	-1.35	-2.98		
NO ₃ ⁻	Selectivity, $\log K_{NO_3^-}^{pot}$						
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	AcO ⁻	Br ⁻
	-2.16	-3.56	-3.88	-1.35	-2.98	-2.02	-0.91

Table 4 Estimation of ion concentrations with ion-selective-electrode sensors using standard addition method

Ion	Estimated (mM)		Analytically Calculated (mM)	Relative Error (%)
	Mean	Standard Deviation		
K ⁺	5.00	0.085	5.00	0.0
Ca ²⁺	1.94	0.057	2.00	-2.9
NH ₄ ⁺	0.60	0.038	0.66	-10.6
NO ₃ ⁻	9.08	0.192	8.99	1.0
pH	5.03	0.01	5.04	-0.2

Table 5 Durability of ion-selective-electrode sensors

ISE	Difference between Day 1 and Day 15 (%)
K ⁺	4.83
Ca ²⁺	-2.00
NH ₄ ⁺	-3.03
NO ₃ ⁻	-5.49
pH	-0.20

을 조사하기 위하여 ISE센서로 이온농도를 측정된 다음 동일 센서로 15일 후 재측정 했을 때 시간경과에 따라 5% 내외의 작은 신호차이가 발생하여, 동일센서로 여러 번의 측정이 가능함을 확인하였다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 수경재배시 양액 관리의 최적화 및 양액 남용에 따른 환경문제를 해결하고, 양액 이온성분 분석의 효율을 증대하고자, 주요 이온의 농도를 현장에서 신속하게 측정할 수 있는 이온선택성 전극센서를 이용한 검출시스템을 개발하였다. 개발된 이온선택성 이온센서와 검출시스템을 이용하여 성능평가를 수행한 결과, 각 이온센서의 전기화학적 감응특성은 각 이온 전극막 모두 결정계수 0.99 이상의 높은 선형성을 나타내었다. 검출한계는 이온에 따라 $5.6 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-7}$ M이고 10^{-1} M까지 전극반응이 선형성을 나타내어, 일반적인 재배 양액에 포함된 대상이온들의 제어 농도범위($10^{-4} \sim 10^{-3}$ M)를 충분히 포함하였다. 이온선택성 막의 분석이온 및 방해이온에 대한 선택성계수를 분석한 결과 K⁺ 이온센서는 NH₄⁺ 이온, NH₄⁺ 이온센서는 Ca²⁺ 이온, 그리고 NO₃⁻ 이온센서는 NO₂⁻ 이온과 Br⁻ 이온이 다량 들어있을 때 측정에 영향을 받는 것으로 나타났다. 배양액을 이용하여 표준물 첨가법으로 ISE 센서모듈의 측정성능을 분석한 결과 각 이온센서 모두 우수한 반복성을 나타냈으며, K⁺, Ca²⁺, NO₃⁻ 이온센서는 5% 이내의 높은 측정 정확성을 나타내었다. NH₄⁺ 이온센서의 경우도 다른 이온과 비교하여 배양액내에 상대적으로 낮은 농도로 존재한다는 점을 감안한다면 검출시스템은 비교

적 정확하게 이온농도를 측정하였다. 전극센서의 내구성을 조사하기 위하여 ISE센서로 이온농도를 측정된 다음 동일 센서로 15일 후 재측정 했을 때 시간경과에 따라 5% 내외의 작은 신호차이가 발생하여, 그 기간 내에 동일센서로 여러 번의 측정이 가능한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. Harvey, D. 2000. Modern analytical chemistry. McGraw-Hill Co. Inc. p. 816.
2. Hauser, P. C, D. W. L. Chiang and G. A. Wright. 1995. A potassium-ion selective electrode with valinomycin based poly (vinyl chloride) membrane and a poly (vinyl ferrocene) solid contact. Anal. Chim. Acta 302:241-248.
3. Hummel, J. W., L. D. Gaultney and K. A. Sudduth. 1996. Soil property sensing for site-specific crop management. Computers and Electronics in Agriculture 14:121-136.
4. Kim, G. 2003. Application of a strip ion-selective electrode sensor for hydroponic nutrient solution analysis-No3- Analysis, Journal of KSAE 28(4):335-342.
5. Legin, A., A. Smirnova, A. Rudnitskaya, L. Lvova, E. Suglobova and Y. Vlasov. 1999. Chemical sensor array for multi-component analysis of biological liquids. Anal. Chim. Acta 385:131-135.
6. Perez-Olmos, R., A. Rios, J. R. Fernandez, R. A. S. Lapa and J. L. F. C. Lima. 2001. Construction and evaluation of ion selective electrodes for nitrate with a summing operational amplifier. Application to tobacco analysis. Talanta 53:741-748.
7. Roß, B., G. Steiner, M. Kiesshauer, M. Bradter and K. Cammann. 1995. Instrument with integrated sensors for a rapid determination of inorganic ions. Sensors and Actuators B 26:380-383.
8. Uhlig, A., F. Dietrich, E. Lindner, U. Schnakenberg and R. Hintsche. 1996. Miniaturised ion-selective sensor chip for potassium measurement in a biomedical application. Sensors and Actuators B 34:252-257.
9. Zhu, J. Z., J. F. Xie, D. R. Lu, G. X. Zhang and Z. R. Zhang. 2000. Micromachined glucose sensor and K⁺ ISE based on containment array. Sensors and Actuators B 65:157-159.