

양액의 영양분 분석을 위한 Strip형 이온선택성전극
센서의 응용
— NO₃ 이온 분석 —

Application of a Strip Ion-Selective Electrode Sensor for
Hydroponic Nutrient Solution Analysis
— NO₃ Analysis —

김기영
정회원
G. Kim

ABSTRACT

A simple disposable thick-film potentiometric strip has been developed and evaluated for hydroponics application. The strip consisted of four ion-selective electrodes (ISE) fabricated by screen-printing technology. The electrochemical responses of ion sensors for nitrate, ammonium, potassium, and magnesium were measured with specially designed 16-channel low voltage signal transducers. The analytical characteristics of the sensors were comparable with those of conventional ISE sensors. The thick-film sensors exhibit linear relationships over five concentration decades. The concentration of NO₃⁻ ion in standard solution can be determined by direct potentiometric measurements without any conditioning before measurements. However, measurement of K⁺, NH₄⁺, and Mg²⁺ ionic concentrations in nutrient solutions seems not feasible.

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

1. 서 론

국민소득 향상으로 인한 소비자의 고품질 청정채소 및 화훼류에 대한 수요가 증가하면서 시설재배와 수경재배 면적이 급속히 증가하고 있다. 수경재배는 기존 농법의 문제점인 농작물의 중금속 축적, 연작장애, 지력 약화, 농약 및 화학비료의 남용으로 인한 토양생산성 및 농산물 안전성 저하 등을 해결 할 수 있는 작물 재배방식이지만 그에 상응하는 기계화 및 자동화는 매우 미흡한 실정이다.

현재 농가에서 사용되고 있는 양액조제 및 공급 시스템은 대부분 비순환방식으로 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 주변환경으로 배출되는 양액을 철저히 규제하고 있으며, 앞으로 우리나라 수경재배 농가의 수경재배 시스템도 점차 순환시스템(recycling system)으로 변경될 전망이다.

This article was submitted for publication in March 2003, reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in June 2003. The corresponding author is Giyoung Kim, Researcher, National Agricultural Mechanization of Research Institute, 249 Seodun-dong, Suwon, Korea 441-100. E-mail : <giyoung@rda.go.kr>

순환식 수경재배시스템은 양액 이용을 극대화 및 환경문제 해결을 위하여 많은 관심을 받고 있으나, 재배 후 재활용되는 양액 내의 성분이온별 농도 측정 어려움으로 인하여 실용화가 늦어지고 있다. 수경재배시 작물에 공급되는 배양액의 비료성분은 작물이 생육환경과 생장단계에 따라 흡수하는 이온의 양이 다르기 때문에 완전히 흡수 이용되기는 어렵다. 현재까지 국내외적으로 개발되어 시판되고 있는 양액 자동조제 공급 시스템은 대부분이 비순환 방식이고, 순환 방식이라 할지라도 배양액의 전기 전도도를 측정한 뒤 기준 농도에 맞도록 농축배양액을 첨가하여 전체적인 배양액 농도를 보정해 주는 방식에 불과했다.

수경재배 시스템에서 전기전도도로만 배양액의 농도가 제어될 경우 나타나는 무기이온간의 불균형을 제거하고, 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 방법중 이온선택성 전극 센서는 사용이 쉽고 제작이 용이하여 의료용, 생리학, 공장제어, 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 (Zhu 등, 2000; Uhlig 등, 1996), 생체분석(Perez-Olmos 등, 2001; Legin, 1999), 공정제어(Hauser, 1995)를 위한 화학물 분석 등에 사용되던 이온선택성 전극이 농업분야(Hummel, 1996)에도 응용되고 있다. 하지만 센서 내부에 전해용액을 사용하는 기존의 이온선택성 센서는 가격이 비쌀뿐만 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 연구가 활발히 수행되고 있다. 이를 센서는 두꺼운 절연필름에 이온선택성 물질과 신호연결선을 스크린인쇄(screen printing) 기술을 이용하여 도포하는 방법으로 제작되었으며, 단일 측정 이온전극만을 설치(Koncki 등, 1999)한 것, 측정하고자 하는 이온전극과 기준전극

을 한 쌍으로 설치(Roß 등, 1995)한 것, 여러 개의 이온전극을 한꺼번에 설치(Legin 등, 1999; Lee 등, 2000; Mourzina 등, 2001)한 것 등이 있다. 이를 이온센서의 특성은 측정한계나 선택성 등에서 내부 전해용액을 필요로 하는 기존의 이온센서의 특성에 크게 뒤떨어지지 않는 것으로 보고되었다. 하지만 이러한 이온센서들은 의료진단용 또는 생물의 추출물 분석을 목적으로 제작되어 토양이나 양액의 분석을 위하여는 이온선택성 전극물질의 선정과 전극의 특성 분석을 하여야만 한다. 따라서 본 연구는 수경재배에 사용될 수 있는 저가의 교체가능한 이온선택성 전극(ion selective electrode) 센서를 제작하고, 이 센서를 이용한 배양액의 이온 성분별 농도 측정가능성을 구명하고자 수행되었다.

2. 재료 및 방법

이온선택성 전극 센서를 이용한 배양액의 이온 농도 측정가능성을 알아보기 위해 식물 생장에 필요한 다량원소를 중심으로 이온선택성 전극 센서를 제작한 다음 전기화학센서의 일반적인 성능평가 방법을 이용하여 이온농도 측정 가능성을 조사하였다. 조사항목은 배양액 조성에 필요한 이온농도 범위에서의 센서의 반응특성, 방해이온의 영향에 따른 센서의 선택성, 배양액 내 특정이온의 농도 예측 성능이었다. 성능평가를 위한 이온선택성 전극 센서의 이온농도 변화에 따른 반응은 시료조성에 관계없이 일정한 전위를 보유하는 기준전극과 이온선택성 전극을 조합하여 화학전지를 형성하고 이를 사이의 기전력을 측정함으로써 구하였다.

가. 이온선택성 전극 (ISE : Ion Selective Electrode)

여러 가지 형태의 이온선택성 전극중 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 종합체에 가소제를 첨가하여 막의 지지체를 형성하고 이온선택성 전극물질(ionophore)을 첨가하여 이온에 대한 선택성을 갖도록 한 PVC 막전극을 사용하였다. NO_3^- , NH_4^+ , K^+ ,

양액의 영양분 분석을 위한 Strip형 이온선택성전극 센서의 응용

Table 1 Compositions of ISE membranes

ISE	Matrix (wt.%)	Ionophore (wt.%)	Plasticizer (wt.%)	Additives (wt.%)
NO_3^-	PVC (31.2)	TDMANO3 (1)	NPOE (66)	
NH_4^+	PVC (33)	Nonactin (1)	DOA (66)	
K^+	PVC (31.8)	Valinomycin (1)	DOA (66)	
Mg^{2+}	PVC (33)	Fluka Mg-IV (0.9)	NPOE (53)	KTpCIPB (0.75)

Mg^{2+} 이온을 위한 전극물질로는 TDMANO3, nonactin, valinomycin, Fluka Mg-IV를 각각 사용하였으며, PVC 중합체와 dioctyl adipate(DOA) 및 2-Nitrophenyl octyl ether(NPOE) 가소제에 섞은 뒤 실크스크린 인쇄 방법을 이용하여 제작된 실리콘 기판의 노출 전극위에 도포하여 전극막을 형성하였다. 이온선택성 전극 센서 제작에 이용된 실리콘 기판은 은을 전극 및 회로의 전도층으로 하고, 그 위에 염화은을 절연층으로 입힌 것을 구입(McScience, Korea)하여 사용하였으며, 도포된 각 이온의 ISE 전극막은 Fluka 사(St. Gallen, Switzerland)의 권장조성비를 참조하여 표 1과 같은 화학물질들을 혼합하여 제작하였다.

농도변화에 따른 센서의 반응은 Ag/AgCl을 전극물질로 하는 외부 기준전극 (model 90-02, Orion, USA)과 ISE 센서가 이루는 화학전지의 전위차를 측정하여 분석하였다. 전위차의 측정은 맷분석용으로 개발된 상용의 16채널 A/D 변환기 및 증폭기 (MC5001E16, McScience, Korea)를 이용하여 수행하였다. 전위차 측정은 각 실험에 대하여 3회 반복 수행하였으며, 측정시 전극을 증류수에 넣어 안정화 시킨 다음 시료에 담그고 100초간의 신호를 측정하였다. 그림 1에 교환이 가능한 ISE센서 모듈과 전위차 측정장치를 나타내었다.

나. 이온선택성전극 센서의 성능분석

(1) 각 표준용액에 대한 센서의 반응특성

이온선택성 전극의 반응특성을 알아보기 위하여 NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} 이온의 농도 변화에 대한 이온선택성 전극들의 기전력 변화를 조사하였다. 이들 이온들은 작물의 생장에 필요한 다양한 원소로서 작물에 의해 흡수되는 양이 많아 수경재배시 결핍 현상이 자주 발생하여 그 농도를 측정하여 신속히 부족한 양을 공급해 줄 필요가 있다. 전극의 반응

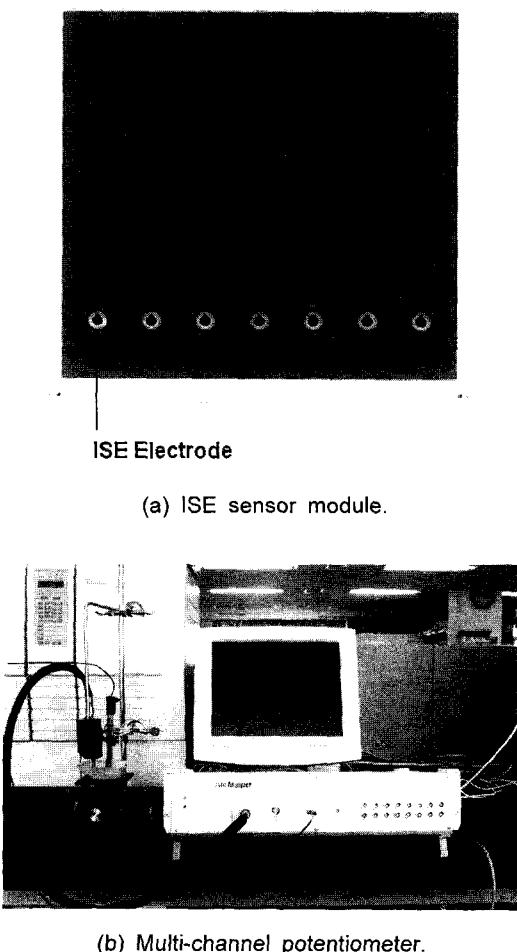


Fig. 1 ISE sensor module (a) and multi-channel potentiometer (b).

특성 실험을 위한 개별 이온을 포함하는 표준용액은 수경재배시 사용되는 고순도 비료염을 증류수에

용해시켜 조제하였다. 표준용액 조제를 위해 NH_4NO_3 , KNO_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 염을 각각 증류수 200 ml에 녹여 10^{-1} M 용액으로 만든 다음, 그 용액중 일부분을 증류수에 10배씩 희석시켜 10^{-5} M 용액까지 조제하여 전국 바울 측정에 사용하였다.

(2) 이온 선택성계수

배양액에 들어있는 각종 음이온 및 양이온들이 이온선택성 전극의 측정 성능에 방해 이온으로서 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 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ M로 변화시키면서 구해진 그래프에서 방해이온의 영향이 상쇄되는 측정이온의 농도를 찾은 뒤 분석화학서적(Harvey, 2000)에 기술된 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E}{[I]_{Z_A}} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

여기서 $K_{A,I}$ = 선택성계수

[A] = 분석이온 농도(M)

[I] = 방해이온 농도(M)

Z_A = 분석이온 원자가

Z_I = 방해이온 원자가

(3) 이온농도 예측성능 시험

배양액의 이온농도에 대한 예측성능을 시험하기 위하여 일본야채시험장 권장 배양액을 조제한 뒤 이온농도 측정 가능성을 조사하였다. 농도측정 실험시 pH에 의한 영향을 받을 수 있으나 적정을 위해 첨가되는 Na^+ 나 H^+ 이온의 변화로 인한 측정 변 이를 줄이기 위하여 pH의 영향분석을 고려하지 않았으며, NO_3^- 이온의 경우 농도를 권장 농도의 1/2로(8 mM) 조성하고, 나머지 다량원소와 미량원소는 권장농도로 조성한 뒤 50 mL의 시료에 대하여 표준 물첨가법을 이용하여 이온 농도를 예측하였다. 즉 1 M의 NO_3^- 용액을 1 mL 씩 첨가하면서 전위차를 측정한 다음 Harvey(2000)에 의해 기술된 식 (2)를

이용하여, 시료속의 NO_3^- 농도를 계산하였다. K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 이온들도 농도가 각각 4, 4, 2 mM이 되도록 배양액을 조성한 다음 NO_3^- 이온과 마찬가지의 방법으로 이온 농도를 예측하였다.

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

연기성 C = 불설의 온 농도 (M)

C_1 = 표준이온 농도 (M)

V_1 = 분석용액 부피 (mL)

V_1 = 표준용액 부피 (mL)

E_x = 분석용액 전위 (mV)

$E_{\text{rest}} =$ 표준용액 첨가후 전위 (mV)

3 결과 및 고찰

가 각 표준용액에 대한 셋터의 반응률성

NO_3^- 이온선택성 전극의 반응특성은 그림 2와 같이 농도의 변화에 따라 이온전극의 전위차가 빠르게 응답하고 안정화하였으며 이온농도의 로그값과 전위차 사이에는 그림 3과 같은 높은 결정계수를 갖는 선형관계를 나타내었다. K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 이온선택성 전극의 반응도 NO_3^- 이온선택성 전극과 유사하게 나타나 단일이온만으로 조성된 표준용액에 대하여 우수한 성능을 가지는 것으로 조사되었다.

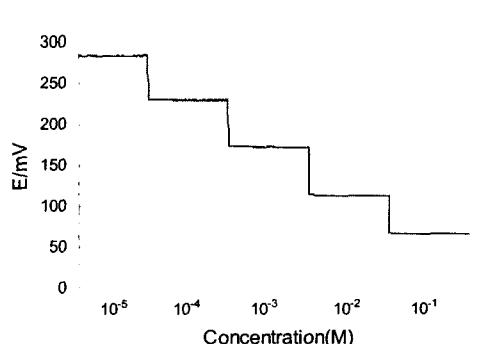


Fig. 2 Response of a NO_3^- electrode in various concentrations of KNO_3 .

양액의 영양분 분석을 위한 Strip형 이온선택성전극 센서의 응용

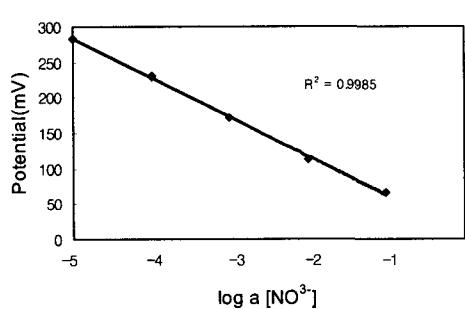


Fig. 3 A calibration curve of the NO_3^- electrode in KNO_3 solution.

각 이온에 대한 농도의 로그값과 전위차 사이의 관계식은 표 2와 같으며 네 가지 이온 모두에 대하여 높은 선형관계($R^2 > 0.99$)를 나타내었다. 이온농

도변화와 전위차 사이의 선형관계를 나타내는 범위는 10^{-5} mM 까지로 수경재배시 공급해주는 측정원소의 최소농도를 포함하고 있어 만족할 만한 반응 특성을 갖는 것으로 판단되었다.

나. 이온 선택성계수

방해이온이 존재할 때 이온센서의 측정성능을 배양액 조성시 많이 사용되는 염에 들어있는 여러 종류의 이온을 방해이온으로 한 선택성계수를 이용하여 분석하였다. 표 3에 NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 이온 전극의 특정 방해이온에 대한 선택성계수를 나타내었다.

NO_3^- 의 방해이온으로 PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} 이 배양액에 존재할 때 선택성계수는 표 3에 나타낸 것처럼 1보다 훨씬 작은 값을 가지고 있어 NO_3^- 이온

Table 2 Potentiometric characteristics of ion-selective electrodes

ISE	R^2	Slope (mV/decade)	Linear range (-log C)	Response time (s)
NO_3^-	0.9985	-23.96	1 ~ 5	< 20
NH_4^+	0.9983	20.73	1 ~ 5	< 20
K^+	0.9986	22.2	1 ~ 5	< 30
Mg^{2+}	0.9932	8.5	1 ~ 5	< 30

Table 3. Potentiometric selectivity coefficients of the nitrate, potassium, ammonium, and magnesium ISE

ISE	Interferent ion	Selectivity coefficient
NO_3^-	PO_4^{3-}	4.72×10^{-5}
	Cl^-	1.88×10^{-5}
	SO_4^{2-}	7.87×10^{-5}
K^+	NH_4^+	2.144
	Mg^{2+}	3.02×10^{-4}
	Ca^{2+}	1.64×10^{-3}
NH_4^+	K^+	9.68×10^{-3}
	Mg^{2+}	4.18×10^{-6}
	Ca^{2+}	3.16×10^{-6}
Mg^{2+}	NH_4^+	very high
	K^+	1.45×10^{-5}
	Ca^{2+}	5.2×10^{-5}

전극이 이들 방해이온의 존재하에서도 이온농도 측정에 있어서 좋은 감도를 나타냄을 알 수 있었다. K^+ 이온전극은 Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온이 용액 속에 들어있어도 높은 감도로 이온농도의 측정이 가능하였으나 NH_4^+ 이온은 K^+ 측정시 큰 영향을 미치는 방해이온으로 작용하였다. NH_4^+ 이온전극은 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 등의 이온이 용액 내에 존재하여도 높은 감도로 암모늄 이온의 농도를 측정할 수 있었다. Mg^{2+} 이온 전극의 경우도 K^+ 이온전극의 경우와 마찬가지로 NH_4^+ 이온이 방해이온으로 작용하여 마그네슘의 농도변화를 전혀 감지하지 못하였다. 1가 이온인 NH_4^+ 과 K^+ 이온전극의 상대이온에 대한 선택성계수가 크게 다른 것은 전극막 제조에 사용된 nonactin과 valinomycin의 화학적 친화성 차이 때문인 것으로 보이며, 선택성을 향상시키기 위하여 bis(2-ethylhexyl) sebacate와 같은 다른 가소제의 사용을 고려해야 할 것으로 판단된다.

다. 이온농도 예측성능 시험

실제 배양액에서의 개별 이온의 농도 측정을 위한 가능성을 조사하기 위해서 배양액을 조성하는 여러 가지 비료성분이 포함된 용액에서 NO_3^- 이온 전극의 이온농도 예측 결과를 표 4에 나타내었다.

계산에 의해 구해진 조제 배양액의 NO_3^- 농도는 8 mM 였으나 표준물첨가법에 의해서 구해진 NO_3^- 농도는 8.8 mM로 측정 상대오차는 10%였다.

NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 이온의 화학적인 계산에 의한 농도와 이온전극 및 표준물첨가법을 이용해 측정한 농도를 표 5에 나타내었다. 이온전극중에서

음이온인 NO_3^- 이온전극만이 낮은 상대오차로 농도를 예측할 수 있었고 양이온인 K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 이온들의 예측농도는 큰 오차를 보였다.

특히 Mg^{2+} 이온전극은 NH_4^+ 이온이 용액속에 들어 있을 때 측정이 거의 불가능하여 이온선택성 물질을 다시 선정하거나 ISE센서를 대체하는 다른 센서를 사용하여 이온농도를 측정하여야 할 것으로 판단되었다. NH_4^+ 이온전극의 경우 K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온이 방해이온으로 작용할 때 높은 선택성을 나타내었지만 배양액의 농도 예측시 높은 상대오차를 나타내어 이온전극물질의 보완을 통한 성능 개선이나 배양액에 들어 있는 다른 양이온들에 의한 선택성 저하 가능성 등에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

이들 이온의 이론농도와 예측농도가 큰 차이를 나타내는 이유로는 측정용액 내의 여러 이온들이 이온전극의 특정이온 농도 측정을 어렵게 한 것 이외에도 시료 조제시 사용되는 약품의 순도, 약품 계량시의 오차, 표준물첨가법에서의 표준시료 첨가시의 부피오차 등을 들 수 있다. 측정오차의 또 다른 주요 원인으로는 전극의 전도성 물질인 은의 불완전한 절연을 들 수 있다. Koncki 등(1999)에 의하면 내부용액을 사용하지 않는 이온선택성 전극의 경우 얇은 전극막이 막 아래의 전극접점을 분석용액으로부터 충분히 절연해 주지 못할 때 방해이온의 영향을 많이 받는다고 분석하였다. 이와 같은 이유로 발생하는 방해이온의 영향을 줄이기 위해서는 전극막과 전극접점 사이에 탄소막 등을 추가하여 전극접점의 절연성을 높여야 할 것으로 판단된다.

Table 4 Estimation of nitrate concentration with nitrate ISE using standard addition method

Stepwise addition of the standard (mL)	Potential (mV)	ΔE (mV)	Concentration (M)
0	239.017	0	
1	208.342	30.675	0.0084
2	196.175	42.842	0.0089
3	188.358	50.659	0.0091
Average			0.0088

양액의 영양분 분석을 위한 Strip형 이온선택성전극 센서의 응용

Table 5 Comparison between analytically calculated concentration and estimated concentration of several ions in hydroponic nutrient solutions

Ions	Analytically Calculated Concentration (mM)	Estimated Concentration (mM)	Relative Error (%)
NO ₃ ⁻	8	8.8	10
K ⁺	4	1.2	70
NH ₄ ⁺	4	8.3	107
Mg ²⁺	2	42	1100

4. 요약 및 결론

본 연구는 양액 이용률의 극대화 및 환경문제 해결을 위하여 많은 관심을 받고 있는 순환식 수경재배시스템의 보급을 저해하는 양액 내의 성분이온별 농도 측정 어려움을 해결하고자, 이온선택성 전극 센서를 이용한 이온 성분별 농도 측정 가능성을 구명하기 위하여 수행되었다. 작물 생장에 필요한 다양한 원소인 NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ 이온의 농도 변화에 따른 이온선택성 전극의 반응 특성을 다채널 A/D변환기와 전위차계를 이용하여 측정 및 분석하였다.

실험 결과 NO₃⁻ 측정용 이온 선택성 전극은 반응 특성이 우수하여 내부용액을 사용하는 기존의 ISE 센서를 대신해서 사용할 수 있는 것으로 판단되었다. 배양액내의 이온 제어농도 범위가 비교적 큰 것을 감안하면 10%의 오차가 발생하더라도 기존 ISE센서의 1/30 정도의 가격으로 수경재배의 이온농도 측정에 이용될 수 있을 것으로 보인다. NH₄⁺용 이온전극은 다른 방해 이온들에 대해 높은 선택성을 나타내었지만 배양액의 이온농도 예측시 높은 상대오차가 발생하였고, K⁺, Mg²⁺용 이온전극의 경우 NH₄⁺ 이온에 대한 낮은 선택성으로 인해 내부용액을 사용하지 않는 ISE 센서를 이용한 배양액의 해당 이온농도 측정은 힘들 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

- Harvey, D. 2000. Modern analytical chemistry. McGraw-Hill Co. Inc. p. 816.
- 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.
- 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.
- Koncki, R., S. Glab, J. Dziwulska, I. Palchetti and M. Mascini. 1999. Disposable strip potentiometric electrodes with solvent-polymeric ion-selective membranes fabricated using screen-printing technology. *Anal. Chim. Acta* 385:451-459.
- Lee, D. K., H. J. Lee, G. S. Cha, H. Nam and K. J. Paeng. 2000. Ion chromatography detector based on solid-state ion-selective electrode array. *J. Chromatogr. A* 902:337-343.
- Legin, A., A. Smirnova, A. Rudnitskaya, L. Lvova, E. Suglobova and Y. Vlasov. 1999. Chemical sensor array for multicomponent analysis of biological liquids. *Anal. Chim. Acta* 385:131-135.
- Mourzina, Yu. G., J. Schubert, W. Zander, A. Legin, Yu. G. Vlasov, H. Luth and M. J. Schoning. 2001. Development of multisensor systems based on chalcogenide thin film chemical sensors for the simultaneous multicomponent analysis of metal ions in complex solutions. *Electrochimica Acta* 47:251-258.
- 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.
9. 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.
10. Sigma-Aldrich Homepage. 29. May. 2002. Sigma-Aldrich Inc. <<http://www.sigmapelrich.com/img/assets/5100>> .
11. 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.
12. 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.