

집적형 이온선택성 미세전극 센서에 적합한 토양화학 분석용 침출액 종 개발

신국식^{1,*} · 임우진¹ · 이상은¹ · 이재선² · 차근식²

¹한경대학교 농업생명과학대학, ²광운대학교 자연과학대학

Development of Extracting Solution for Soil Chemical Analysis Suitable to Integrated Ion-selective Micro-electrodes

Kook-Sik Shin^{1,*}, Woo-Jin Lim¹, Sang Eun Lee¹, Jae Seon Lee², and Geun Sig Cha²

¹College of Agriculture & Life Sciences at Hankyong Nat'l Univ. Country Anseong, 456-749, Republic of Korea

²Department of Chemistry Kwangwoon Univ. 447-1 Wolgye-dong, Nowon-ku, Seoul 139-701, Republic of Korea

The primary goal of this research was to develop an optimized analytical procedure for soil analysis based on ion-selective microelectrodes for agricultural purposes, which can perform on-site measurement of various ions in soil easily and rapidly. For the simple and rapid on-site diagnosis, an analysis of soil chemicals was performed employing a multicomponent-in-situ-extractant and an evaluation of ion-selective microelectrodes were conducted through the regressive correlation method with a standard analytical approach widely employed in this area. Examination of sensor responses between various soil nutrient extractants revealed that 0.01M HCl and 1M LiCl provided the most ideal Nernstian response. However, 1M LiCl deteriorated the selective response for analytes due to high concentration (1M) of lithium cation. Thus, employing either 0.1M HCl as an extractant followed by 10 times dilution, or 0.01M HCl as an extractant without further dilution was chosen as the optimal extractant composition. A study of regressive correlation between results from ion-selective microelectrodes and those from the standard analytical procedure showed that analyses of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , and NO_3^- showed the excellent consistency between two methods. However, the response for NH_4^+ suffered the severe interference from K^+ . In addition, the selectivity for Mg^{2+} over Ca^{2+} was not sufficient enough since available ionophores developed so far do not provide such a high selectivity for Mg^{2+} . Therefore, as an agricultural on-site diagnostic instrument, the device in development requires further research on NH_4^+ analysis in the soil sample, development of Mg^{2+} -selective ionophore, and more detailed study focused on potassium, one of the most important plant nutrients.

Key words: ISE, Ion selective electrode, Soil chemical analysis, Extractant, Nitrate

서 언

환경에 대한 중요성이 인식되어짐에 따라 농업에서도 과도한 화학비료의 사용으로 인한 토양오염을 방지하고, 작물에 적절한 양분을 공급하며, 환경으로의 양분유출을 감소시키기 위한 토양 관리방안이 요구되는 상황이다. 이를 위해서는 토양검정이 선결 과제이며, 요즘 농민들의 관심 대상인 친환경 인증제도와 우수농산물 관리제도(GAP)의 정착을 위해서는 토양검정과 농작물의 양분진단이 필수적 요건이라 볼 수

있다.

우리나라에서는 과학적 영농의 일환으로 시비추천을 위하여 오랜 기간 토양검정을 시행하여 왔고, 기타 농업직불제시행, 토양개량제 공급 및 토양환경 모니터링을 위하여 토양검정을 실시하고 있다. 시·군 농업기술센터의 토양 검정량이 과거 10년 전보다 무려 13배, BB비료 생산량도 최근 5년 사이에 14배가 증가하고 있어, 신속 정확한 토양검정 기술 개발이 절실히 요구되는 실정이다(김 등, 2004).

표준 토양화학성 분석 방법은 분석 항목에 따라 다르지만, 일반적으로 침출용액에 의한 토양 침출, 여과, 희석 또는 발색 등의 전처리 후, 유도결합 플라즈마 발광광도계(ICP), 원자흡광광도계(AAS) 및 자외선/

접수 : 2009. 10. 19 수리 : 2009. 12. 2

*연락처 : Phone: +82316705087,

E-mail: sks999@empal.com

가시광선 분광광도계 등 고가의 분석 장비들로 측정한다. 분석방법이 복잡하고 분석에 시간이 걸리며, 분석 기기들을 휴대하기 곤란하므로 현장에서 직접 사용하기 어렵다.

신속한 토양검정과 시비처방을 위해서는 현장에서 신속하게 측정할 수 있는 방법이 요구된다. 이 목적에 가장 적합한 방법 중의 하나가 전기화학센서(electrochemical sensor)를 이용하는 방법이다. 전기화학센서에는 전위차측정 센서(potentiometric sensor), 전해전량측정 센서(voltametric sensor) 및 전기화학생물 센서(electrochemical biosensor) 등이 있다(Bakker and Qin, 2006). 그 중에서 K^+ , Ca^{2+} 및 NO_3^- 등의 시비추천에 필요한 토양양분 분석을 위해서는 이온선택성 전극(ion selective electrode, ISE)으로 이루어진 전위차 측정 센서가 이용된다. 이온선택성 전극은 가장 오래 전에 개발되었고 그 기작이 잘 밝혀진 화학센서이다(Bakker 등, 2000). ISE는 특정이온에만 감응하는 고분자 막에 의해서 발생하는 전위차를 측정하는 원리를 이용한 것으로, 최초의 ISE는 1950년대 후반 Eisenman 등이 개발하기 시작하여 1966년 Ross 등이 우수한 균일 고체막 형 전극을 개발함으로써 실용화가 가능해지게 되었다(Lee, 1986). 이온선택성 전극은 진화하여 여러 종류의 소형 이온선택성 전극들을 플라스틱이나 실리카 판 위에 집적화 시킴으로써 여러 성분을 동시에 분석할 수 있는 시스템으로까지 발전되었다(Morf, 1981; Wang, 2002; Lee, 2006). 우리나라의 ISE 개발 기술은 상당한 수준으로 Shim 등(2004)는 탄산, 칼슘, 은 및 다른 이온들을 인식할 수 있는 분자 족집게 형태의 이온투과담체(ionophore)를 만드는 방법에 대하여 고찰한 바 있다. 효과적인 이온투과담체의 개발 여부가 ISE에 의한 특정 이온의 측정 가부를 결정하게 되는데, 특정한 성분들(Mg 이나 P)은 그 이온에만 고도의 선택성이 있는 이온 투과담체가 개발되지 않아 분석하기 어려운 단점도 있다.

일반적으로 우리나라 토양학자들은 ISE의 분석능에 대한 의구심이 많아 실험실 정밀분석 방법으로 채택하지 않는 경향이다. 그러나 Hong & Park(2000)은 토양 NO_3^- 의 분석방법으로 이온전극(ISE)법, Kjeldahl 증류법, Test strip 간이법 및 Hanna 비색법을 서로 비교한 결과, 측정치의 신뢰도와 회수율에 있어서 이온전극법이 가장 좋았다고 보고하였다. 우리나라에서 표준 분석방법으로 사용하는 Kjeldahl 증류법보다 더 나았다는 것이므로 ISE의 분석능에 대한 새로운 인식이 필요할 것으로 생각된다.

분석기기의 상용화는 경제적인 면에서 수요가 큰 곳으로부터 시작되므로, ISE의 상용화는 의료용으로

부터 시작되어 환경용으로 전파되었으며, 농업용으로는 크게 상용화 되어 있지 않다. 토양과 식물체 즙액의 NO_3^- 나 K^+ 이온의 현장 분석용으로 ISE를 기반으로 하는 기기가 상용화 되고 있다. 수경재배의 양액 중 K^+ , Ca^{2+} 및 NO_3^- 를 장기간 분석하면서 관찰할 수 있는 ISE가 개발된 바 있다(김 등, 2007). 최근에는 주행 중(on-the-go) 토양센서를 기반으로 하는 정밀 농업에서 양분분석용으로 이온선택성 전극이나 이온선택성전극과 반도체 기역소자 기술을 결합한 센서인 이온선택성 장 효과 트랜지스터(ion-selective field effect transistor, ISFET)를 이용하는 방법이 개발되고 있다(Adamchuk 등, 2004; Artigas 등, 2001; Kim 등, 2006).

소형화와 집적화가 가능하여 다성분을 동시에 측정할 수 있는 미세 이온선택성 전극은 휴대가 용이하고, 여과와 회석 등의 전처리가 필요 없으며, 신속한 측정이 가능하므로 현장에서 즉시 토양화학성분을 통한 시비추천을 할 수 있는 장점을 보유하고 있다. 그러나 이 장점이 최대로 발휘되기 위해서는 미세이온 선택성 전극용 침출액의 개발이 선행되어야 한다. 본 실험에서 ISE를 이용한 토양의 분석대상은 교환성 양이온들(K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 Na^+)과 무기태 질소이온들(NH_4^+ 와 NO_3^-)이다. 우리나라 토양표준분석 방법에서 침출액은 교환성 양이온과 무기태 질소 각각 1M CH_3COONH_4 와 2M KCl이다. 이들을 동시에 침출해 ISE로 분석하려면 침출액 속에 분석대상 성분이 포함되어 있지 말아야 한다.

따라서 본 연구는 이온선택성 전극을 토양화학 분석에 활용하기 위하여 토양화학성 중 교환성 양이온들과 무기태질소를 동시에 분석할 수 있는 미세 집적형 전극센서용 최적 토양침출 용액을 개발하는데 목적을 두었다.

재료 및 방법

이온선택성 미세 전극용 실험대상 침출액 종류 분석대상 토양 화학성분은 치환성양이온 4종(K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 Na^+)과 무기태질소 2종(NH_4^+ , NO_3^-)으로 하였으며, 공시토양은 우리나라 농지(논과 밭)에 분포하는 다양한 모재들의 표토들 이었고, 채취한 토양은 풍건 후 2mm 체를 통과시켜 실험에 사용하였다.

침출액 종류로는 농도와 조성이 서로 다른 9종의 용액을 사용하였다(Table 1).

교환성 양이온용으로 실험에 사용할 침출액 선정은 분석대상 토양성분이 들어 있지 않은 양이온들(Li^+ , Ba^+ , H^+)의 acetate와 chloride염으로 하였다. NaOAc는 Na^+ 가 분석대상 성분임에도 불구하고, 식물 영양상 필수원소가 아니므로 분석 하지 않을 수도 있다

Table 1. Composition and concentration of various soil extracting solutions used in this experiment for multi-elements analysis to be able to apply to integrated micro-ISEs.

No.	Extraction solutions	Composition and concentration
1	LiCl	1M
2	LiOAc	1M
3	NaOAc	1M
4	HCl	0.1M
5	Mehlich I	0.05N-HCl + 0.025N-H ₂ SO ₄
6	Mehlich II	0.2N-HOAc + 0.015N-NH ₄ F + 0.012N-HCl + 0.2N-NH ₄ Cl
7	Mehlich III	0.2N-HOAc + 0.25N-NH ₄ NO ₃ + 0.015N-NH ₄ F + 0.013N-HNO ₃ + 0.001M-EDTA
8	BaCl ₂	0.5M
9	BaOAc	0.5M

는 전제하에 첨가 하였다. Mehlich I, II 및 III용액은 세계적으로 공인된 다중 침출액이므로 첨가하였다 (Mehlich, 1953; 1978; 1984). 한편, 침출액종의 농도는 우리나라 양이온 표준분석법(농업과학기술원, 2000)의 침출액이 1M NH₄OAc인 점을 감안하여 양이온의 당량이 1M이 되도록 설정하였다. HCl의 경우에는 Mehlich I 용액의 H⁺이온 농도와 동일하도록 0.1M을 사용하였다. 양이온 당량이 1M이 되도록 하였다는 것은 1가 양이온을 함유한 염의 경우에는 1M을, 2가 양이온을 함유한 염의 경우에는 0.5M이 되도록 하였다는 것을 말 한다.

한편 무기태 질소 분석용 선발대상 침출액종은 4종으로 국한시켰다. 그 이유는 앞서 양이온 침출액종으로 사용했던 용액 중 Mehlich II와 III은 침출액 내에 NH₄⁺이온을 함유하고 있으므로 제외시켰다. 또한 1M LiOAc, 1M NaOAc, 0.5M BaOAc 등의 acetate염들은 약산염이 지니는 용액 자체의 완충능(buffer capacity)으로 인하여, 비교 대상 표준분석법인 켈달 증류법에서 pH 중화의 부적합성 때문에 역시 제외시켰다. 따라서 1M LiCl, 0.1M HCl, Mehlich I 및 0.5M BaCl₂만 대상 침출액종으로 사용되었다.

침출액종별 교환성 양이온 및 무기태질소의 침출능력 침출액종별 침출 능력 평가를 위한 기준은 우리나라 교환성 양이온 표준분석법(농업과학기술원, 2000)으로 하였다. 공시토양 5g을 취하여 1M NH₄OAc용액 50ml를 가하고 30분 진탕한 후 여과하여 유도결합 플라즈마 분광 광도법(ICP)로 측정하는 방법이다. 한편 표 1의 각 침출액 종을 사용하여 표준 분석법과 동일한 회석배수와 진탕시간으로 공시토양들을 침출한 후 여과하여 ICP로 분석하였다. 표준 분석법에 의한 분석결과와 각 침출액 종으로 부터 얻은 분석 결과 사이의 직선회귀를 구하였으며, 직선회기 기울기와 결정계수(R²)로 각 침출액종의 분석능을 해석하였다.

침출액종별 무기태질소 침출능력 평가를 위한 기준은 우리나라 무기태질소 표준분석법(농업과학기술원, 2000)으로 하였다. 공시토양 10g을 취하여 2M KCl용액 50ml를 가하고 30분 진탕한 후 여과하여 Kjeldahl증류법으로 분석하는 방법이다. 공시토양 10g을 취하여 각 침출액 종(표 1) 50ml를 가하고 30분 진탕 후 여과하여 Kjeldahl증류법으로 분석 하였으며, 앞서 양이온과 동일한 방법으로 직선회귀를 구하여 해석하였다.

집적형 미세 이온선택성 전극의 제작 본 실험에 사용된 집적형 미세 이온선택성 전극의 측정 대상 이온별 최적화 막 조성은 표 2와 같았다.

침출액종류가 이온선택성 전극의 분석능에 미치는 영향 침출액 종류가 미세 이온선택성 전극의 분석능에 미치는 영향을 알아보기 위해 표 1의 각 침출액에 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ 농도가 각각 10⁻¹M, 10⁻²M, 10⁻³M, 10⁻⁴M 이 되도록 Cl 염 시약으로 조절하였다. 미세 이온선택성 전극으로 각 이온의 농도별 전위차를 측정하여 분석능을 판단하였다. 최소 농도를 10⁻⁴M로 한 것은 이 농도가 토양분석시 분석 가능하여야만 하는 한계 농도에 해당하기 때문이었으며,

Table 2. Composition of Ion-Selective Membrane for each ion in integrated micro-ISE sensor used in the experiment.

Ion	support, wt%		plasticizer, wt%		hydrophobic property additive, wt%	Ion-selective material, wt%
	PVC [†]	NPOE [‡]	DOA [§]	KTpCIPB [¶]		
Na ⁺	33		33	0.1	1 mg Sodium Ionophore X	
K ⁺	33		33		1 mg Valinomycin	
NH ₄ ⁺	33		33	0.1	1 mg Nonactin	
Mg ²⁺	33	33		0.1	1 mg Dojindo Ionophore (C14-K22B5)	
Ca ²⁺	33	33		0.1	1 mg Calcium Ionophore I (ETH1001)	
NO ₃ ⁻	33	33			1 mg Tridodecylmethylammonium nitrate	

[†] poly(vinyl chloride), [‡] 2-nitrophenyl octyl ether, [§] bis(2-ethylhexyl) adipate, [¶] potassium tetrakis(para-chlorophenyl)borate

분석능의 판단은 Log(농도, M)와 전위(mV) 사이의 직선회귀 기울기와 결정계수(R^2)로 하였다. 25 에서 이온의 농도가 10배 변화할 때 마다 전위는 Nernst 식(식 1)에 의하여 59.16/n mV씩 변화 한다. 여기서 n은 원자가 이다. 따라서 기울기는 K^+ , Na^+ 및 NH_4^+ 등의 1가 이온은 59.16 mV/dec., Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 의 2가 이온은 29.58 mV/dec.가 이론적 수치가 된다. dec는 10 를 의미한다(Harris, 1997).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln[C] = E^0 + \frac{0.059}{n} \log[C] \quad (\text{식1})$$

여기서 E^0 : standard electrical potential, R: gas constant(8.314J/mol K), T: Kelvin temperature, n: number of electron transferred in the reaction, F: Faraday constant(96,487C)이다.

직선회귀의 기울기가 이론적인 값에 접근하고, 결정계수(R^2)가 높으면 분석능이 높은 것으로 판정하였다.

이온선택성 미세전극과 표준분석법 분석치 사이의 회귀상관 이온선택성 미세전극을 위한 토양화학성 분석용 최적 침출액으로는 결과 및 고찰 부분에서와 같이 0.1M HCl로 선정하였다. 분석방법은 0.1M HCl로 침출한 후 침출액을 10배 희석하여 이온선택성 미세전극으로 측정 하거나, 0.01M HCl로 침출하여 희석 없이 측정하는 것이 좋은 것으로 밝혀졌다.

공시토양은 Table 1의 모재별 20개 토양 외에 논토양 20점, 밭토양 20점, 시설하우스 토양 20점을 추가하여 사용하였다. 대상 토양화학 성분인 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ 및 NO_3^- 를 이온선택성 미세전극을 사용하여 측정하였고, 0.01M HCl 용액으로 직접 침출하여 이온선택성 미세전극으로 측정하는 실험도 병행하였다. 이온선택성 미세전극을 이용한 각각의 측정값과 표준분석법에 의한 측정값 사이의 직선회귀 관계를 가지고 이온선택성 미세전극법의 활용가능성을 탐색하였다.

결과 및 고찰

침출액종별 교환성 양이온 및 무기태질소의 침출능력

교환성 양이온(K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 침출액종 선발을 위한 9종의 토양 침출액 종들과 기존 표준분석법에서 사용되는 1M NH_4OAc 의 침출능을 비교하기 위하여 서로의 분석치간 직선회귀를 구하였다(표 3). 직선회귀 식에서 종속변수 Y는 1M NH_4OAc 용액으로 침출하여 ICP로 측정한 값이며, 독립변수 X는 각 침출액으로 침출하여 ICP로 측정한 값이다.

각 직선회귀식의 결정계수(R^2)는 1M LiCl 침출액의

Ca^{2+} 이온에서 얻은 0.9220이 가장 낮은 값일 정도로, 모두 고도의 유의성이 있는 관계를 보였다.

침출액 종류에 따라 추출되는 교환성 양이온들의 함량은 매우 큰 차이를 보였다. 이 차이는 직선회귀의 기울기로 나타나는데, 표 3에서 각 침출액 침출능의 비교 시 공통 기준이 되는 표준분석법 분석치가 Y축에 있으므로, 기울기가 작은 침출액 종일수록 큰 침출능을 갖게 된다. 1M Li나 Na염은 가장 낮은 침출능을 보였고, 0.5M Ba염은 이보다 약간 높았으며, 0.1M HCl용액과 Mehlich I용액은 가장 높은 침출능을 나타내었다. 이온의 흡착 세기는 양이온의 전하가 증가할수록, 양이온의 수화반지름이 작을수록, 교환체의 음전하가 증가할수록 증가하며, 양이온의 흡착 세기는 대략 $Na^+ < K^+ = NH_4^+ < Mg^{2+} = Ca^{2+} < Al(OH)_2^+ < H^+$ 의 순으로 증가한다(정 등, 2006). 따라서, Li염과 Na염이 낮은 침출능을 보이는 것은 Li^+ , Na^+ 이온이 표준분석법의 NH_4^+ 에 비하여 치환력이 상대적으로 약하기 때문이며, 0.1M HCl 과 Mehlich I용액은 H^+ 이온으로 인하여 더 많은 양의 이온들이 추출되었기 때문으로 판단된다. 즉 이액순위를 충실히 따르는 것으로 나타났다.

이와 같이 표준분석법과 여러 가지 침출액 종간에 양이온의 흡착세기가 상이하여 분석 값은 차이가 있을지라도, 표 3의 고도의 유의성이 있는 직선회귀식에 대입하면 표준분석법의 값으로 환산하여 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 실험에 사용한 모든 침출액 종은 이온선택성 전극으로 측정 시 이온간 방해작용이나 너무 높거나 낮은 pH값 또는 침전형성 등의 문제가 발생하지 않는다면, 이온선택성 전극용 토양 침출액으로 채택이 가능할 것으로 판단되었다.

무기태 질소(NH_4^+ 과 NO_3^-) 침출액 종 선발을 위한 4종의 침출액 종들과 표준분석법에서 사용되고 있는 2M KCl의 침출능을 비교하기 위하여 분석치간 직선회귀를 분석하였다(표 4). 직선회귀식에서 Y는 2M KCl용액으로 침출하여 켈달증류법으로 측정한 값이며, X는 침출액종으로 침출하여 켈달증류법으로 측정한 값이다. 모든 침출액이 고도의 유의성이 있는 결정계수(R^2)값을 나타내었다.

본 실험의 목적상 교환성 양이온(K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 Na^+)와 무기태질소(NH_4^+ , NO_3^-)를 동시에 추출하여 분석 가능한 침출액 종을 선발하여야 한다. 이를 위해서는 앞서 실험에 사용된 교환성양이온 침출액 종들은 모두 사용이 가능한 것으로 나타났으므로, 그 중에서 무기태질소에 적합한 침출액 종만 선발하면 될 것이다. Mehlich I용액은 표 3과 4에서 교환성 양이온과 무기태 질소 침출에 문제가 없는 것으로 나타났으나, 자체에 SO_4^{2-} 이온이 0.0125M 들어 있으므로, 황산염의

Table 3. Differences in cation exchange capability of various soil extracting solutions compared with that of 1M NH₄OAc solution as the standard method.

Multi-element extracting solutions	Ex. Cations	Regression equation [†]	R ²
1M LiCl	K ⁺	Y = 1.3756X + 0.0334	0.9958
	Na ⁺	Y = 2.1585X - 3.4185	0.9790
	Ca ²⁺	Y = 1.9550X - 0.7562	0.9220
	Mg ²⁺	Y = 1.3535X - 0.9762	0.9762
1M LiOAc	K ⁺	Y = 1.3028X + 0.1612	0.9919
	Na ⁺	Y = 1.0767X - 0.0994	0.9959
	Ca ²⁺	Y = 1.7130X - 0.6488	0.9620
	Mg ²⁺	Y = 1.2316X + 0.1612	0.9962
1M NaOAc	K ⁺	Y = 1.3995X - 0.1689	0.9887
	Ca ²⁺	Y = 1.8093X - 0.4662	0.9708
	Mg ²⁺	Y = 1.4591X + 0.0283	0.9931
0.1M HCl	K ⁺	Y = 0.4544X + 0.0957	0.9928
	Na ⁺	Y = 0.3992X + 0.0960	0.9978
	Ca ²⁺	Y = 0.3406X + 0.2679	0.9416
	Mg ²⁺	Y = 0.3722X + 0.0624	0.9931
Mehlich I	K ⁺	Y = 0.5225X + 0.1056	0.9886
	Na ⁺	Y = 0.4278X + 0.0127	0.9971
	Ca ²⁺	Y = 0.7680X + 0.5172	0.9737
	Mg ²⁺	Y = 1.0163X + 0.0326	0.9917
Mehlich II	K ⁺	Y = 0.9587X + 0.0413	0.9969
	Na ⁺	Y = 1.2126X - 0.1348	0.9964
	Ca ²⁺	Y = 1.1339X - 0.3981	0.9393
	Mg ²⁺	Y = 1.1378X - 0.1297	0.9817
Mehlich III	K ⁺	Y = 0.9798X + 0.0602	0.9985
	Na ⁺	Y = 1.4036X - 0.1147	0.9970
	Ca ²⁺	Y = 1.0707X - 0.2190	0.9603
	Mg ²⁺	Y = 0.9210X - 0.1333	0.9890
0.5M BaCl ₂	K ⁺	Y = 1.1173X + 0.0476	0.9691
	Na ⁺	Y = 1.2264X - 0.6334	0.9916
	Ca ²⁺	Y = 1.1894X - 0.2446	0.9954
	Mg ²⁺	Y = 1.1337X - 0.0267	0.9951
0.5M BaOAc	K ⁺	Y = 1.0640X + 0.0623	0.9418
	Na ⁺	Y = 0.9882X + 0.1085	0.9940
	Ca ²⁺	Y = 1.3328X - 0.4023	0.9779
	Mg ²⁺	Y = 1.3754X - 0.1236	0.9913

[†] X in the regression equation represents cation content measured by ICP after extracting soils by various solutions and Y is that by 1M NH₄OAc solution as the standard.

낮은 용해도는 2가 양이온을 침전 시킬 수 있으므로 제외시켜야 할 것으로 생각된다. 한편, 무기태 질소 분석에서 제외시켰던 acetate염들은 켈달증류 시 용액의 큰 완충능으로 알칼리화에 대한 불편 때문에 제외시켰을 뿐이므로, 이온선택성 전극법에서는 알칼리화 과정이 필요 없으므로 전극의 이온선택성에 acetate 이온이 문제를 일으키지 않는다면 포함시켜야 한다.

이상을 종합해 보면 교환성 양이온과 무기태질소 동시 침출 가능 용액은 표 1에 나와 있는 9종의 침출 용액 중에서 Mehlich I, II 및 III용액 외의 모든 용액

이 해당되는 것으로 판단되었다. 즉 표 1의 9종의 침출용액 중에서 실제로 이온선택성 전극을 사용할 때, 이온간 방해나 강산의 영향 또는 침전 형성 등의 문제가 발생하지 않는 용액을 선발하면 될 것으로 판단하였다.

침출액종류가 미세 이온선택성 전극의 분석능에 미치는 영향

침출액에 함유된 화학종의 종류와 양이 미세 이온 선택성 전극의 분석능에 미치는 영향을 알아보기 위

Table 4. Differences in soil inorganic nitrogen extracting ability between various solutions and 2M KCl solution as a standard method.

Multi-element extracting solutions	Kind of Inorganic nitrogen	Regression equation [†]	Determination coefficient(R ²)
1M LiCl	NH ₄ ⁺	Y = 0.8933X + 1.0218	0.9724
	NO ₃ ⁻	Y = 0.9081X + 6.3267	0.9816
0.1M HCl	NH ₄ ⁺	Y = 1.0998X - 3.8354	0.9815
	NO ₃ ⁻	Y = 1.0710X + 2.4523	0.9904
Mehlich I	NH ₄ ⁺	Y = 1.1060X - 4.6444	0.9887
	NO ₃ ⁻	Y = 0.9826X + 0.3445	0.9903
0.5M BaCl ₂	NH ₄ ⁺	Y = 0.9200X + 9.2060	0.9700
	NO ₃ ⁻	Y = 2.1190X - 15.530	0.8770

[†] X and Y in the regression equations represents the content of inorganic nitrogen measured by Kjeldahl distillation method after extracting soils with 2M KCl as a standard method and various solutions, respectively.

Table 5. The fitness of calibration curve to Nernst equation. Calibration curve is the graph of electrical potential to molar cation content under logarithmic scale, that is determined by ISE, contained in various extracting solutions.

Soil extracting solution	Ex. Cations	Regression equation ^{††}	R ²
0.5M BaCl ₂	K ⁺	Y = 16.43x + 56.75	0.9787
	Na ⁺	Y = 7.24x + 4.25	0.8500
	Ca ²⁺	Y = 11.95x + 55.3	0.9431
	Mg ²⁺	Y = 7.78x + 115.85	0.7948
	NH ₄ ⁺	Y = 24.64x + 172.42	0.9259
0.5M BaOAc	K ⁺	Y = 61.33x - 279.65	0.9993
	Na ⁺	Y = 54.46x - 273.75	0.9886
	Ca ²⁺	Y = 23.64x + 7.1	0.9765
	Mg ²⁺	Y = 25.33x - 21.9	0.8288
	NH ₄ ⁺	Y = 62.57x + 107.15	0.9993
1M LiCl	K ⁺	Y = 60.89x + 103.3	0.9988
	Na ⁺	Y = 59.56x + 77.2	0.9955
	Ca ²⁺	Y = 34.04x + 90.1	0.9934
	Mg ²⁺	Y = 30.99x + 107.55	0.9919
	NH ₄ ⁺	Y = 62.22x + 162.35	0.9999
1M LiOAc	K ⁺	Y = 57.81x - 18.7	0.9996
	Na ⁺	Y = 51.09x - 32.55	0.9847
	Ca ²⁺	Y = 6.14x - 9.55	0.9435
	Mg ²⁺	Y = 31.68x - 2.25	0.9820
	NH ₄ ⁺	Y = 58.05x + 28.5	0.9999
0.1M HCl	K ⁺	Y = 43.89x + 41	0.9977
	Na ⁺	Y = 2.32x + 46.55	0.7416
	Ca ²⁺	Y = 7.8x - 4.35	0.8973
	Mg ²⁺	Y = -3.69x + 120.15	0.6438
	NH ₄ ⁺	Y = 58.99x + 55.6	0.9999
0.01M HCl	K ⁺	Y = 55.71x - 214.1	0.9995
	Na ⁺	Y = 59.11x + 24.95	0.9995
	Ca ²⁺	Y = 26.47x + 37.6	0.9993
	Mg ²⁺	Y = 25.61x + 17.2	0.9976
	NH ₄ ⁺	Y = 56.05x + 41.9	0.9985

[†] X represents the concentration of cations from 10⁻⁵M to 10⁻¹M. Y represents the electrical potential(mV) of ISE. ^{††} The underlined values indicate the poor ability of ISE due to deviation from theoretical value of Nernst equation and low determination coefficient.

해 침출액에 측정대상 양이온의 농도를 달리하여 조절한 후, 미세 이온선택성 전극으로 전위차를 측정하였다. 그 결과를 직선회귀로 나타내었는데, 직선회귀식에서 Y는 미세 이온선택성 전극 포텐셜(mV)이며, X는 분석대상 양이온 농도(M)의 로그 값이다(표 5).

Nernst식의 이론적 기울기 값에 대한 근사성과 결정계수(R^2)를 고려할 때 최종적으로 선발 가능한 침출액 중은 0.01M HCl과 1M LiCl 이었다(표 5). 표에서 밑줄 친 부분은 선발 제외의 근거를 나타내는 것으로서, log(농도)-전위 기울기가 이론값으로부터 많이 벗어나 있거나 낮은 결정계수를 보이고 있다.

한편, 0.1M HCl은 NH_4^+ 이온 외의 모든 양이온에서 이론값으로부터 매우 벗어나므로 이온선택성 전극용으로 부적합한 것으로 나타났다. 이는 너무 높은 H^+ 이온이 전극의 이온선택성을 떨어뜨리기 때문이었다. 하지만 0.1M HCl 침출액에 주목할 필요가 있는데, 세계적으로 즐겨 사용되는 Mehlich I용액과 H^+ 이온의 농도가 동일하며, 용액제조의 간편성과 환경오염의 최소화 등의 유리한 점이 있기 때문이다. 따라서 고농도로 존재하는 H^+ 이온을 줄일 수 있는 방안을 시도하게 되었는데, 다음 장에서 설명할 0.1M HCl로 토양을 침출한 후, 침출된 용액을 물로 10배 희석하여 이온선택성 전극으로 측정하는 방법으로, 이온선택성 전극 입장에서는 0.01M HCl 용액과 동일한 H^+ 이온 농도 하에 놓이게 된다.

Table 6. The calibration equation of ISE for each cation contained in soil-extracted solution by 1M LiCl.

Ex. Cations	Regression equation ^{†‡}
K^+	$y = 56.8x + 42.70$
Na^+	$y = 8.8x - 68.37$
Ca^{2+}	$y = -5.5x + 11.58$
NH_4^+	$y = 77.7x + 91.69$

[†] X represents the concentration of cations from 10⁻⁵M to 10⁻¹M. Y represents the electrical potential(mV) of ISE. [‡] The underlined values indicate the poor ability of ISE due to deviation from theoretical value of Nernst equation and low determination coefficient.

미세 이온선택성 전극용 최적 침출용액의 조성
분석방법 앞서 선발된 유망 침출액 중과 방법의 토양화학성 분석에 대한 적합성을 확인하기 위하여 실제 토양을 침출한 후 이온선택성 전극으로 분석한 값과 표준분석법에 의한 분석 값 간의 회귀 분석을 실시하였다(Fig. 1). 선발된 유망 침출액 중 및 방법은 1) 1M LiCl로 침출하는 방법과 2) 0.1M HCl로 토양을 추출한 후 고농도 H^+ 이온에 의한 방해줄이기 위하여 물로 10배 희석하고 이온선택성 전극으로 측

정하는 방법 및 3) 0.01M HCl로 직접 침출하여 이온선택성 전극으로 측정하는 방법 등 3가지이었다. 그러나 1) 1M LiCl의 경우 토양없는 순수 용액을 분석할 때에는 미세이온선택성 전극이 좋은 성능을 나타내었으나, 실제로 토양 추출용액을 사용하여 측정하는 경우에는 이유는 모르겠으나, 분석대상 이온에 대한 분석능이 현저히 낮아져 토양 침출용액으로 사용하기에 부적합 하였다(표 6).

2) 0.1M HCl로 침출한 후 10배 희석하여 측정하는 방법의 경우 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NO_3^- 는 고도의 유의성이 있는 직선회귀관계를 보였으나 NH_4^+ 이온의 경우에는 상관이 매우 낮았다(그림 1). 또한 Mg^{2+} 이온의 경우 해당 이온에만 특화된 Ionophore(이온투과 담체)가 개발되어 있지 않은 이유로 표준분석법과의 상관이 매우 낮았다(표나 그림으로 표시하지 않음). NH_4^+ 이온의 낮은 상관관계는 토양침출용액 내의 K^+ 이온이 방해 인자로 작용한데 기인한 것으로, 시설하우스 토양처럼 K^+ 이온이 고농도로 함유되어 있을수록 방해요인은 더욱 심해지는 경향을 보였다. NH_4^+ 이온이 K^+ 이온의 방해를 받는다면 토양 용액내의 K^+ 이온의 양을 환산하여 NH_4^+ 의 값을 수학적으로 보정한다면 어느 정도 교정은 가능할 것이라 생각되며, 이 보정에 대한 연구가 필요 할 것으로 판단되었다. 3) 0.01M HCl로 직접 침출하여 측정한 값 역시 0.1M HCl과 같은 경향을 보였으며, 두 방법 간의 차이는 보이지 않았다.

결론적으로 이온선택성 전극용 토양 치환성양이온(K^+ , Ca^{2+} 및 Na^+)과 무기태 질소(NO_3^-)를 위한 최적 다성분 동시 침출액 중 및 분석 방법은 0.01M HCl로 직접 침출하거나, 0.1M HCl로 침출한 후 10배 희석하여 미세 이온선택성 전극으로 분석하는 방법이다. 표준분석법에서 사용하는 침출액을 단일침출액으로 대체할 경우 절약되는 비용과 시간은 김 등(2004)이 보고한 바 있다. 따라서 본 연구 결과에서 밝혀진 다성분 동시 침출용액을 사용하여 집적형 미세 이온선택성 전극으로 현장에서 토양화학 성분의 실시간 분석에 적용한다면 많은 비용과 시간을 절약할 수 있을 것으로 판단된다.

적 요

본 연구는 현장에서 신속히 토양양분을 측정하기에 적합한 집적형 미세 이온선택성 전극을 토양화학성 분석에 이용하기 위하여, 이에 적합한 침출액의 종류와 양과 같은 분석방법을 개발 하는 데에 목적을 두었다. 대상 토양화학성들은 교환성 양이온들(K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+)과 무기태 질소들(NH_4^+ , NO_3^-)이었으며, 분석법 개발의 목표는 다 성분 동시침출액 중

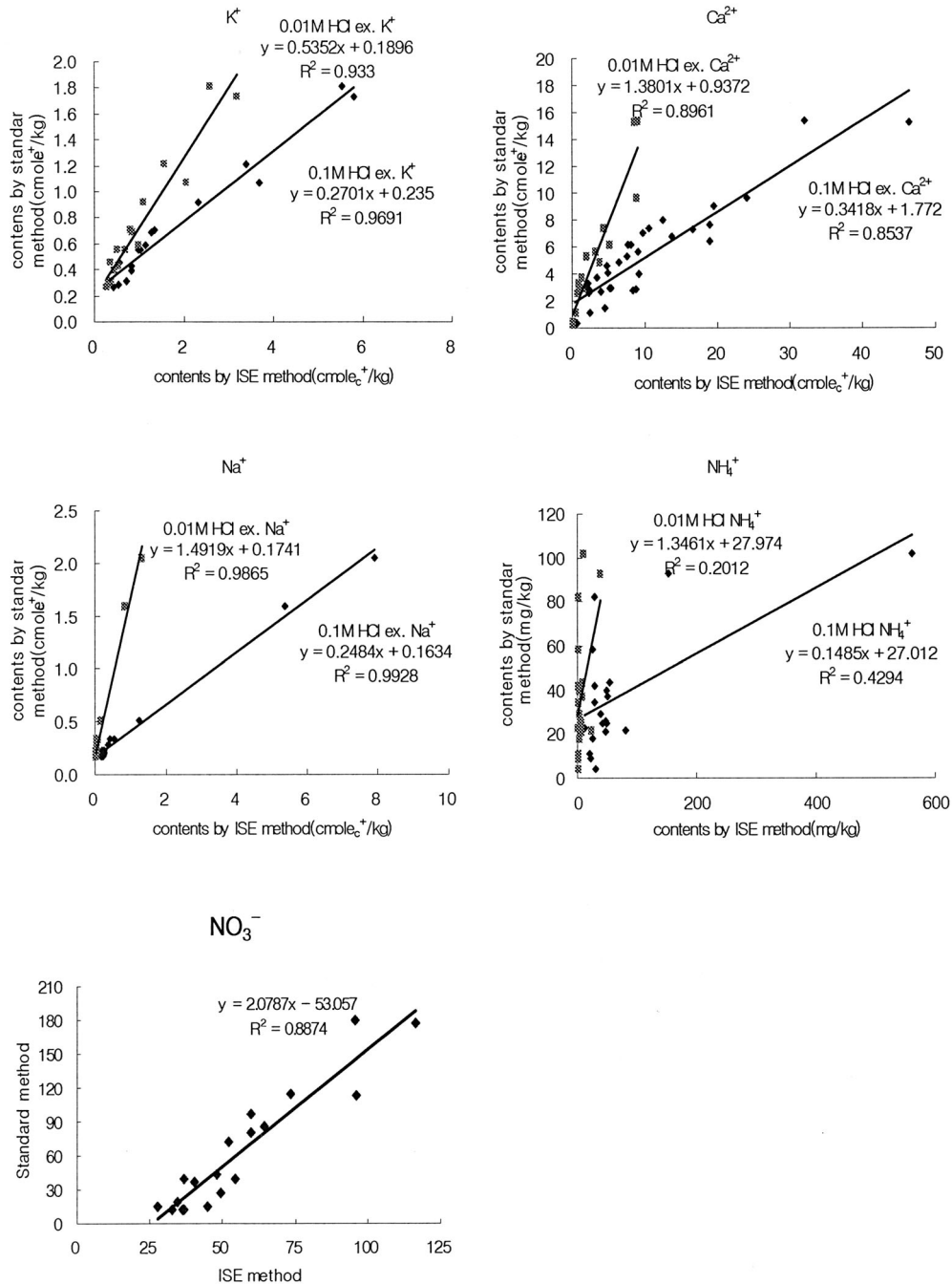


Fig. 1. Linear regression analysis between the contents of exchangeable cations and nitrate ion of soils measured by standard method and those by integrated micro-ISE method. In standard method, cations(K⁺, Ca²⁺ and Na⁺) are extracted by 1M NH₄OAc and NO₃⁻ ion by 2M KCl. In integrated micro-ISE method, cations and nitrate ion are extracted at once by 0.1M HCl or 0.01M HCl.

선발에 있었다.

침출액 자체에 존재하는 화학종들은 이온간 방해작용으로 이온선택성 전극의 분석능에 영향을 미친다. 순수 용액 내에서는 0.01M HCl 과 1M LiCl 이 모든 분석대상 화학종과 그들의 존재 농도범위(10⁻¹M~10⁻⁴M)에 대하여 가장 Nernst 이론값에 근접하였다. 그러나 실제 토양 침출용액에서 1M LiCl은 고농도(1M)의 Li⁺ 존재로 말미암아 분석대상 화학성분의 선택성이 현저히 낮아짐을 알 수 있었다. 반면에, 0.1M HCl로 침출하

여 10배 희석 측정하거나 또는 0.01M HCl로 직접 침출하여 측정하는 것은 표준분석 방법과 고도의 유의성이 있는 상관관계를 보이므로 최적 분석 방법으로 밝혀졌다.

토양에 대하여 집적형 이온선택성 미세 전극을 사용한 분석치와 표준분석법 분석치의 사이의 회귀상관에서는 K⁺, Na⁺, Ca²⁺, NO₃⁻가 매우 우수한 회귀상관관계를 보였다. 그러나 NH₄⁺이온은 K⁺이온과 혼재할 때 K⁺이온의 간섭으로 매우 낮은 선택성을 나타내었

다. 또한, Mg^{2+} 이온은 현재까지 이온선택성 막을 위한 최적의 Ionophore(이온투과 담체)가 개발되어 있지 않아 분석의 어려움이 있었다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 농업특정연구개발사업의 지원에 의해 이루어진 것임을 밝힙니다.

인 용 문 헌

- Adamchuk, V. I., J. W. Hummel, M. T. Morgan, and S. K. Upadhyaya. 2004. On-the-go soil sensors for precision agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*. 44: 71-91.
- Artigas, J., A. Beltran, C. Jimenez, A. Baldi, R. Mas, C. Dominguez, and J. Alonso. 2001. *Computers and Electronics in Agriculture*. 31: 281-293.
- Kim, M. S., J. H. Yoon J. H., and H. K. Kwak. 2004. Selection of simultaneous soil extracting method for soil analysis to apply for ICP. p. 301-307 in Annual Report of National Institute of Agricultural Science and Technology.(in Korean)
- National Institute of Agricultural Science and Technology. 2000. *Soil Analytical Methods*.(in Korean)
- 정종배 등. 2006. 토양학. 향문사. pp. 192-193.
- Bakker, E. and Q. Yu. 2006. *Electrical sensors. Analytical Chemistry*. 78(12): 3965-3983.
- Bakker, E., E. Pretsch, and P. Buhlmann. 2000. Selectivity of potentiometric ion sensors. *Anal. Chem*. 72(6): 1127-1133.
- Benjamin wolf. 1982. An improved universal extracting solution and its use for diagnosing soil fertility. *Commun. soil Sci. Plant Anal*. 13(12): 1005-1033.
- Daniel C. Harris. 1997. *Quantitative Chemical Analysis*. Freedom Academy Publishing. Co., pp. 393-396.
- Hong S. D. and H. -T. Park. 2000. The test strip reflectometer method as a quick test procedure for soil nitrate nitrogen. *Kor. J. Soil Sci. & Fert*. 33(5): 369-375.
- Kim, M. S., T. S. Park, and S. I. Cho. 2007. Application of Ion-selective electrodes to measure ionic concentration of macronutrients in Hydroponics. *J. of Biosystems Eng*. 32(1): 37-43.(in Korean)
- Kim, I. J., J. W. Hummel, and S. J. Birrel. 2006. Evaluation of nitrate and potassium ion-selective membranes for soil macronutrient sensing. *Trans. ASABE* 49(3): 597-606.
- Lee, H. L. 1986. Ion-selective electrodes. *The Magazine of the IEEK* 13(1): 36-43(한국어)
- Lee, S. E. and Cha, G. S. 2006. Micro-chemical sensors for determining the agricultural water quality. *International Symposium for Water Management, KSAE* pp. 111-130
- McIntosh, J. L. 1969. Bray and Morgan Soil test extractants modified for testing acid soils from different parent material. *Agron. J*. 61: 259-265.
- Mehlich, A. 1953. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH_4 . North Carolina Soil Testing Division(Mimeo), Raleigh, N. C.
- Mehlich, A. 1978 New Extraction for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 9(6): 477-492.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich III soil test extractant : A modification of Mehlich II extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*. 15(12): 1409-1416.
- Morf, W. E. 1981. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Elsevier Science Publishing Co. Amsterdam.
- Morgan, M. F. 1941. Chemical soil diagnosis by the universal soil testing system. *Conn. Agric. Sta. Bul*. 450.
- Shim, J. H., I. S. Jeong, M. H. Lee, H. P. Hong, J. H. On, K. S. Kim, H. -S, Kim, B. H. Kim, G. S. Cha, H. Nam. 2004. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers. *Talanta*. 63: 61-71.
- Wang, J. 2002. Portable electrochemical systems. *Trends in Anal. Chem*. 21(4): 226-232.