

코발트전극과 자동시험장치를 이용한 파프리카 양액 내 무기인산 측정

김학진^{1*} · 손동욱² · 권순구² · 노미영³ · 강창익⁴ · 정호섭⁵

¹서울대학교 바이오시스템·소재학부, ²부산대학교 바이오산업기계공학과, ³국립원예특작과학원 시설원예시험장
⁴(주)과학기술분석센터, ⁵서울대학교 기계·항공시스템공학부

Determination of Inorganic Phosphate in Paprika Hydroponic Solution using a Laboratory-made Automated Test Stand with Cobalt-based Electrodes

Hak-Jin Kim^{1*}, Dong Wook Son², Soon Goo Kwon², Mi Young Roh³, Chang Ik Kang⁴, Ho Seop Jung⁵

¹Dept. of Biosystems Engineering and Biomaterials Science, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea

²Dept. of Bio-Industrial Machinery Engineering, Pusan National University, Milyang, 627-706, Korea

³National Institute of Horticultural and Herbal Science, Pusan, 618-300, Korea

⁴Science and Technology Analysis Center, Daejeon, 305-509, Korea

⁵Dept. of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul, 151-921, Korea

(Received: September 16th, 2011; Revised: September 30th, 2011; Accepted: October 6th, 2011)

Abstract

The need for rapid on-site monitoring of hydroponic macronutrients has led to the use of ion-selective electrodes, because of their advantages over spectrophotometric methods, including simple methodology, direct measurement of analyte, sensitivity over a wide concentration range, and low cost. Stability and repeatability of response can be a concern when using multiple ion-selective electrodes to measure concentrations in a series of samples because accuracy might be limited by drifts in electrode potential. A computer-based measurement system could improve accuracy and precision because of both consistent control of sample preparation and easy calibration of sensors. Our goal was to investigate the applicability of a cobalt-based electrode used in conjunction with a laboratory-made automated test stand for quantitative determination of PO_4^- in hydroponic solution. Six hydroponic solutions were prepared by diluting highly concentrated paprika hydroponic solution to provide a concentration range of 1 to 300 ppm $\text{PO}_4\text{-P}$. A calibration curve relating electrode response to phosphate in paprika hydroponic solution titrated to pH 4 with 0.025M KHP was developed based on the Nikolskii-Eisenman equation with a coefficient of determination (R^2) of 0.94. The laboratory-made test stand consisting of three cobalt-based electrodes measured phosphate concentrations similar to those obtained with standard laboratory methods (a regression slope of 0.98 with $R^2 = 0.80$). However, the y intercept was relatively high, 30 ppm, probably due to the relatively large amount of variation present among multiple measurements of the same sample. Further studies on the high variation in EMFs obtained with cobalt electrodes during replicate measurements were required for P estimations comparable to those obtained with standard laboratory instruments.

Keywords : Phosphate, Paprika, Hydroponic Solution, Cobalt electrode, Automated test stand

*Corresponding author: Hak-Jin Kim
Tel: +82-2-880-4604; Fax: +82-2-873-2049
E-mail: kimhj69@snu.ac.kr

1. 서론

양액재배 기술은 토양재배에 비하여 생육 속도가 빠르고 공간활용을 극대화 할 수 있어 최근에 재배면적이 지속적으로 증가하고 있다. 하지만, 과거에 비해 양분과 수분의 과다 사용으로 인한 환경오염 및 양분 유실을 방지하는 효율적 관리기술의 요구가 높아지고 있어 배양액을 재사용하는 순환식 재배시스템이 필요 표준 양액재배 형태로 자리잡아가고 있다. 순환식 재배시스템은 배액을 다시사용하기 때문에 양액의 이용률을 극대화 할 수 있는 장점이 있는 반면 배액의 영양 상태를 실시간으로 측정하여 부족한 영양상태를 보충하는 공급 및 제어 시스템을 필요로 한다. 현재까지 국내외적으로 개발되어 보급되고 있는 순환식 양액재배 시스템은 배양액의 전기전도도(EC, electric conductivity)를 측정한 뒤 기준 값에 맞도록 다양한 비료염을 이용하여 복합이온의 농도를 농축한 배양액을 물과 함께 적절히 희석하여 전체적인 배양액의 전도도를 보정하는 방식이 이용된다(Kim, 2003). 이러한 전기전도도 기반 양액 내 영양분 관리는 개별 이온의 농도를 알 수 없으며 복합 이온 강도의 조절로 인하여 특정 성분이 저하되거나 높아지는 등 영양분 간의 농도 불균형이 쉽게 발생할 수 있다. 따라서, 전기전도도 기반 양액관리기술은 완전한 순환식 시스템에서 요구되는 작물의 생육단계별 필요 영양분 보충 또는 과잉 이온의 농도의 선택적 희석 등의 정밀 양액관리에는 효율적이지 않다(Kim et al., 2010).

pH 전극과 같은 이온선택성전극은 질산태 질소($\text{NO}_3\text{-N}$), 칼륨(K), 칼슘(Ca) 등 각 이온에 선택적으로 반응하는 고분자 막과 같은 이온선택성 물질을 이용하여 개별이온의 농도를 측정할 수 있으며 휴대용으로 작게 제작할 수 있기 때문에 현장 적용형 기술로 유용하다(Kim et al., 2006a; 2006b). Kim et al.(2006b)은 각각 암모늄 질산염과 발리노마이신(valinomycin) 리간드(ligand)를 PVC 막(membrane)에 첨가한 선택성물질을 이용하는 이온선택성 전극이 토양에서 추출한 용액 내에 존재하는 질산과 칼륨 측정에 적용이 가능함을 보고하였다. 또한, 최근에는 파프리카 양액 내 질산과 칼륨 측정에도 개발한 이온선택성 전극을 적용하여 별도의 버퍼용액 없이 양액에 담그어 측정하는 직접 측정법으로 질산과 칼륨을 개별적으로 검출할 수 있음을 보고하였다(Kim et al., 2010). 질산과 칼륨 영양분외에 인산의 경우도 식물체 성장에 필요한 주영양분으로 순환식 양액재배시스템에서 측정이 필요한 원소이다. 하지만, 인산의 경우는 질산과 칼륨 이온과는 다르게 인산이온에 만족스럽게 선택적으로 반응하는 화학물질은 아직까지 보고되지 않았다. 대신 코발트 물질이 인산에 효과적으로 반응하는 것으로 보고되었다(Kim et al., 2007a; Engblom, 1999; Xia et al., 1995).

양액 내에 존재하는 다양한 영양원소를 동시에 측정하기

위해서는 어레이(array)형태의 전극다발 형태가 유용하다. 최근 완전한 순환식 양액재배를 위해 암모늄(NH_4), 칼륨, 나트륨(Na), 질산 등 다양한 영양분을 동시에 온라인으로 측정하는 기술을 개발하기 위하여 전자혀(electronic tongue) 기술을 적용 신경망 기반 측정모델을 개발한 사례가 보고되었다(Gallardo et al., 2003, 2004; Gutierrez et al., 2007). 하지만, 이러한 이온선택성 전극은 연속해서 측정될 때 전극에서 측정되는 신호 표류(Drift) 문제로 반응의 안정성과 반복성이 문제가 될 수 있다(Dybko, 2001). 컴퓨터를 기반으로 전극을 자동으로 세척하고 측정하는 방식은 시료준비의 일관성과 센서 캘리브레이션의 용이성으로 인하여 정확도와 정밀도를 개선할 수 있다(Kim et al., 2007b). 따라서, 자동 전극세척과 캘리브레이션이 가능한 어레이 형태의 센서시스템이 양액 내 주요영양분 실시간 측정에 적합한 형태가 될 수 있다.

본 연구의 궁극적 목적은 자동측정방식으로 양액 내 다중 이온을 측정하는 어레이 형태의 분석시스템을 개발하는 것이었다. 이를 위해 본 연구에서는 전극 자동세척과 센서신호 수집이 가능한 컴퓨터기반 자동시험장치를 개발하고 인산이온에 선택적으로 반응하는 코발트 전극을 양액시료에 실제로 적용하여 인산이온의 정량 측정성과 그때의 자동측정장치의 효용성을 실험적으로 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 인산선택성 전극의 제조

양액 내에서 인산이수소(H_2PO_4) 이온형태를 갖는 인산에 선택적으로 반응하는 물질로 본 연구에서는 선행 연구결과(Kim et al., 2007a)에 따라 코발트(Cobalt) 금속 물질을 선택하였다. 원리적으로 코발트는 용액 내에 있는 인산이수소와 치환되면서 그 때 전위가 발생하는 원리를 이용한다(Xiao et al., 1995). 인산선택성전극 제조는 먼저, 순도 99.95% 지름 5 mm의 코발트 막대(Sigma-Aldrich)를 길이 6 mm로 절삭하고 1 mm 구리선과 납땀 연결하여 구성하였다. 구리선과 연결된 코발트는 외경 6 mm, 내경 5 mm으로 가공된 PE 플라스틱몸체 내에 삽입하였으며 코발트금속과 플라스틱 사이에는 다른 이물질이 접촉하는 것을 방지하기 위하여 실리콘을 충전하였다. 기준전극은 내부용액이 3M 염화나트륨인 BAS사의 기준전극(RE-5B)을 사용하였다. 코발트 전극은 용액 내에서 안정적 반응을 얻기 위하여 100 μm 의 크기의 알루미늄 분말과 부드러운 천을 이용하여 표면을 연마하였다. 표면이 연마된 코발트 전극은 사용하기 전 버퍼 용액에 약 20 분간 먼저 담그어 기전력(EMF)이 일정하게 될 때까지 전극을 안정화시켰다.

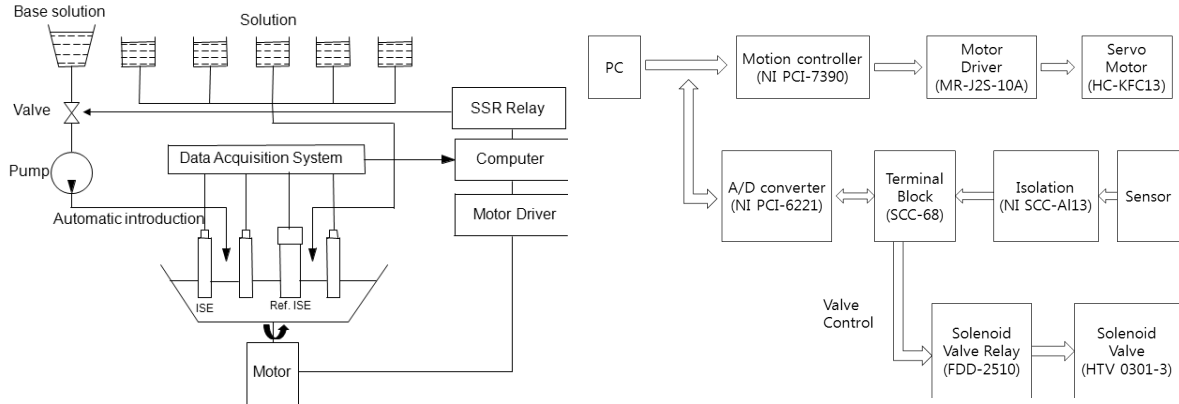


Fig. 1 Automated measurement system (left) and its block diagram for controlling the measurement system (right).

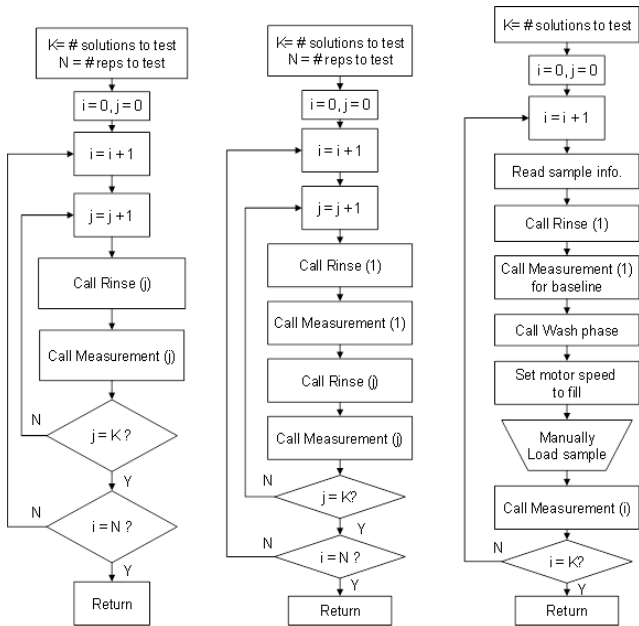


Fig. 2 Flow charts for three different tests, sensitivity (left), selectivity (center), and sample measurement (right).

나. 자동시험장치 제작 및 데이터 수집

전극시험은 양액 내에 포함된 인산외에도 질산, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등 다양한 이온의 농도를 동시에 반복적으로 측정할 수 있도록 8개의 전극까지 장착이 가능한 컴퓨터 기반 자동시험장치(Fig. 1, 특허출원번호 10-2011-0003393)를 제작하여 수행되었다. 자동시험장치는 크게 3가지의 시험, 즉, 전극의 감도(sensitivity), 선택성(selectivity), 시료적용시험(sample test)이 반복적으로 수행되도록 전극세척과 측정이 그림 2와 같은 순서도에 기반하여 자동으로 이루어지도록 NI Labview(ver 9.1, National Instruments, USA) 소프트웨어를 이용하여 그림 3과 같은 사용자 입력형 프로그램 환경에서 운용되었다. 또한, 개발된 프로그램은 양액시료외에도 토양 추출물, 일반 용액 시료 등 다양한 시료에 적용될 수 있도록 메뉴구성이 범용성을 갖도록 하였다. 즉, Rinse 메뉴에서는 전극을 측정 전에 세척용액을 자동으로 투입하도록 하였고, Measurement 메뉴에서는 감도, 선택성 실험이 수행되도록 그리고 Soil Extract 메뉴에서는 세척용액은 자동으로 공급되

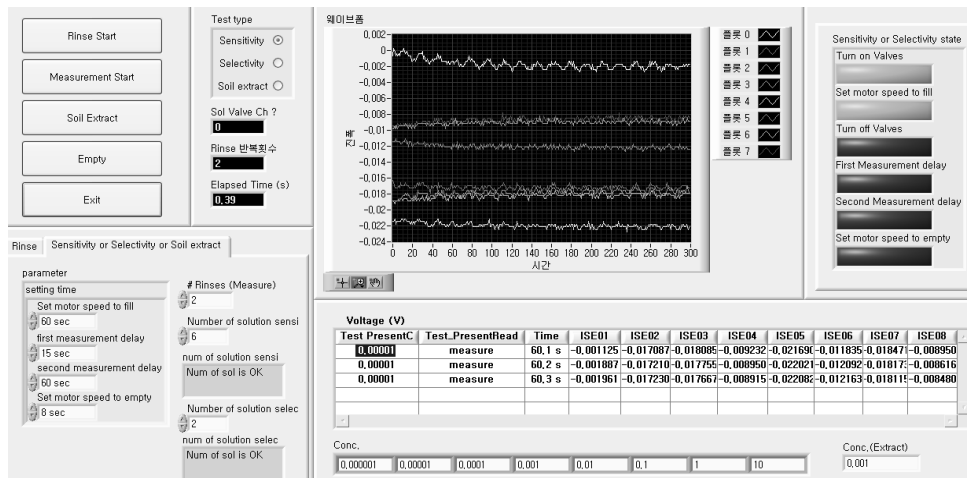


Fig. 3 Screen view of the Labview program developed to operate the measurement system.

고 측정시료는 작업자가 측정부에 직접 투입되도록 하였다. 실제시료 측정에서 수동으로 시료를 투입한 이유는 제작된 자동시험장치는 시료를 담는 버킷이 8개로 제한되어 있어 보다 많은 시료를 투입하는데 어려움이 있어 버킷대신 비이커를 이용하여 보다 많은 시료를 측정하기 용이하게 하기 위해 반자동의 방식을 적용하였다.

개발한 자동시험장치는 그림 1과 표 1에 나타난 바와 같이 용액을 담고 전극을 세척하는 데 필요한 테프론 재질의 용기(Pan), 데이터 수집과 장치의 제어를 위한 컴퓨터와 데이터 수집보드, 전극의 캘리브레이션과 세척을 위한 스테인레스 버킷(bucket), 버킷내의 용액공급을 위한 정량펌프 및 3-way 솔레노이드 밸브, 시료용액의 교환과 전극 세척을 위한 모터와 회전속도 제어를 위한 모터드라이버로 구성하였다. 전극의 자동세척은 시료 용기 내에 일정 깊이로 설치된 전극에 세척용액이 자동으로 공급(분당 62 ml)되고 일정시간 동안 팬을 저속(30 rpm)으로 회전시켜 전극 표면에 묻어있는 잔유물을 제거하였으며 이후 고속(300 rpm)으로 회전시켜 기존에 담겨있는 용액을 원심력으로 배출하도록 하였다. 모터의 속도는 그림 1(right)에 나타난 바와 같이 NI 모션제어보드와 모터 드라이버를 이용하여 설정된 명령에 따라 변경되도록 하였다. 용액의 자동 공급은 버킷에 담겨진 시료 용액을 정량펌프 3방향 솔레노이드밸브와 밸브 릴레이를 이용하여 시료 용기로 자동으로 공급되도록 하였다.

전극에서 측정되는 기전력(EMF) 값은 데이터로거를 통하여 표본 측정비율(sampling rate) 100 Hz의 조건으로 수집되

었다. 컴퓨터에 저장되는 측정값은 시료용기에 용액이 공급된 후 60초 시점에서 매 0.1초 간격의 10개의 데이터를 평균한 3점의 값 즉, 60.0, 60.1, 60.2 초일 때의 값을 컴퓨터에 저장하였다. 데이터 분석은 각 처리에서 얻어진 3점의 값을 평균하여 사용하였다.

다. 실험 용액 및 방법

코발트전극의 인산에 대한 감도와 선택성 실험은 선행 연구(Xiao et al., 1995; Kim et al., 2007a)에서 보고한 바와 같이 용액의 pH를 일정하게 유지시키기 위하여 0.025M KHP (Potassium hydrogen phthalate)(pH = 4.0)를 버퍼 용액으로 사용하였다. 인산에 대한 감도실험은 이산화인산칼륨(KH₂PO₄)을 이용 PO₄-P의 농도를 10⁻⁶M(0.031 ppm)에서 10⁻¹M(3,100 ppm)까지 10배 간격의 다른 인산농도를 갖는 6가지 용액을 조제하여 수행하였다. 시료의 측정순서는 자동화시험장치의 6개의 버킷에 개별적으로 담긴 용액 중 가장 낮은 농도인 10⁻⁶M 용액이 제일 먼저 측정이 되고 가장 높은 농도인 10⁻¹M 농도는 마지막에 측정되도록 하였으며 3반복 수행하였다. 이러한 감도실험에서 시료를 저농도에서 고농도 순서로 투입한 이유는 저농도 시료 실험에서 고농도에 의해 전극의 반응이 바뀔 수 있는 문제를 최소화하기 위해서였다. 선택성실험은 양액 내 인산이온 측정에 간섭을 줄 수 있는 음이온인 염소(Cl⁻), 황(SO₄²⁻), 질산(NO₃⁻)을 선정하여 선행 연구결과에서 보고(Kim et al., 2006)한 식 (1)과 (2)와 같이 0.1 M과 0.01 M 농도를 갖는 용액을 조성한 후 그 때의 기전력변화를 측정하

Table 1 Specifications of components of the measurement system

Name	Specifications	Manufacturer
Servo motor	- Model: HC-KFS13 - built-in rotary encoder - Gear ratio: 1/5 - Motor rpm: max. 4500	Mitsubishi (Japan)
Motor driver	- Model: MR-J2S-10A - Power: AC 220V, 60 Hz - PWM control	Mitsubishi (Japan)
Solenoid valve	- Model: HTV 0301-3 - 3 Way - DC 12V	Hyoshin (Korea)
Peristaltic pump	- Masterflex multichannel - MOdel: L/S 7519-06 - Flow rate: max. 3400 ml/min	Cole-Parmer (USA)
Motion controller	- Model: PCI-7390 - Number of axes: 4 - p- command servo, stepper	National Instruments (USA)
A/D converter	- Model: PCI-6221 - 16-bit, 250 kS/s - 16 analog input channels - 2 analog output channels	National Instruments (USA)

여 선택성계수를 산출하는 분리용액법(Separate Solution Method, SSM)을 이용하여 수행하였다.

$$EMF = E_o + E_J + S \log \left[a_i + \sum K_{ij} (a_j)^{Z_i/Z_j} \right] \quad (1)$$

where,

- E_o = standard potential (mV)
- E_J = liquid junction potential (mV)
- S = Nernstian slope (theoretically, $59.16/Z_i$, mV/decade)
- a_i = activity of primary ion (M)
- a_j = activity of interfering ion (M)
- Z_i = charge of primary ion
- Z_j = charge of interfering ion
- K_{ij} = selectivity coefficients

$$K_{i,j} = 10^{(E_j - E_i)/S} \frac{a_i}{a_j^{Z_i/Z_j}} \quad (2)$$

where,

- a_i = activity of 0.01M primary ion (M)
- a_j = activity of 0.1M interfering ion (M)
- E_i = EMF measured with solution of 0.01M primary ion (mV)
- E_j = EMF measured with solution of 0.1M interfering ion (mV)
- S = Nernstian slope obtained with 0.01M and 0.1M primary ion solutions (mV/decade)

실제 양액적용시험은 코발트 전극의 발생 기전력과 인산이온 농도를 관계시키는 검량선 작성, 즉 캘리브레이션과 미지의 시료를 측정하는 성능시험 크게 두 단계로 나누었다. 캘리브레이션은 PBG 파프리카 순환식 암면재배용 양액 제조에 사용되는 양액의 인산농도를 희석 또는 증가시킨 3, 30, 300 $PO_4\text{-P}$ ppm 농도 수준의 3가지 용액을 이용하여 농도에 따른 코발트 전극의 EMF 값 변화를 측정하여 전극의 반응특성을 학습하였으며 미지의 양액 시료에 대한 인산 농도측정은 캘리브레이션과 마찬가지로 양액의 인산농도를 임의로 희석 또는 증가시켜 농도대역을 1~300 ppm 대역 내에서 6 수준의 다른 농도를 갖도록 제조하여 수행하였다. 인산농도를 희석 또는 증가 하기 전 원래의 PBG용 파프리카 양액에 조성된 이온과 농도는 각각, 질산태 질소($NO_3\text{-N}$) 178.5 ppm, 암모니움 질소($NH_4\text{-N}$) 17.5 ppm, 인산(P) 31 ppm, 칼륨(K) 225 ppm, 칼슘(Ca) 130 ppm, 마그네슘(Mg) 27 ppm 그리고 황

(S) 31 ppm 수준이었다. 전극의 성능시험은 실제 다양한 농도의 시료가 일정한 순서가 없이 측정되는 것을 고려하여 미지 시료의 투입 순서를 무작위로 정하여 자동화장치의 전극이 위치한 용기 내에 수동으로 시료를 직접 부어 공급하는 방식으로 진행하였다. 전극의 세척은 자동시험장치의 한 버킷에 0.03 ppm 인산농도를 갖는 이산화인산칼륨(KH_2PO_4)을 저장하고 양액시료를 측정하기 전에 전극을 자동으로 세척하도록 프로그램을 구성하였다. 또한, 시료 측정에 앞서서 얻어진 캘리브레이션 식을 효율적으로 사용하기 위하여 실험이 시작되는 단계에서 캘리브레이션에서 사용한 3 ppm과 300 ppm 농도용액을 다시 측정하여 시간에 따른 감도변화를 보상하는 이점 정규화 방법(Two-point Normalization, Kim et al., 2007)으로 측정의 정확도를 높였다. 전극의 인산 예측성능은 국립원예특작과학원 시설원예시험장 표준 분석실의 ICP (Ion Coupled Plasma) 분석기(Optima 7000, Perkin -Elmer, Waltham, MA, USA)를 이용하여 분석된 제조한 양액 시료의 정확한 값과 단순선형회귀를 하여 검증을 하였다. 모든 실험은 3회 반복 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 표준용액에 대한 코발트전극의 감도와 선택성 특성

KHP 버퍼(pH = 4) 용액 조건에서 $10^{-6}M \sim 10^{-1}M$ 의 농도 대역을 갖는 인산에 대한 코발트전극의 기전력 변화는 그림 4(left) 나타난 바와 같이 3개의 코발트 전극(P-01, P-02, P-03)과 3반복 실험결과, $10^{-6}M$ 에서 $10^{-5}M$ 대역에서는 기전력의 변화가 거의 없었지만, $10^{-4}M \sim 10^{-1}M$ 대역에서는 농도 증가에 따라 기전력 값이 일정한 기울기를 가지면서 반복적으로 감소하는 특성을 나타내었다. 세 개의 전극은 농도별로 초기 기전력 값이 차이가 존재하였기 때문에 전극별 감도변이를 분석하기 위해 그림 2(오른쪽)와 같이 첫번째 반복시험의 $10^{-1}M$ 농도대역에서 측정된 세전극의 기전력 값을 -500 mV로 고정하고 각 전극의 측정값의 차이를 차감(offset)하여 정규화 한 결과, $10^{-6}M \sim 10^{-1}M$ 대역에서 얻어진 전극 측정값은 표준편차가 21~27 mV로 고농도 대역 11~13 mV에 비해 커서 저농도 대역에서 전극 간에 감도 차이가 큰 것으로 나타났다. 하지만, 양액재배에서 일반적으로 관리되는 인산 농도범위 (Sonneveld, 2002)인 30 ppm 즉, $10^{-3}M$ 대역주변에서의 감도는 40~50 mV/decade로 나타나 정량적으로 측정이 가능할 것으로 판단하였다.

코발트 전극의 인산에 대한 선택성능은 그림 5(left)에 나타난 바와 H_2PO_4 농도가 0.01M에서 0.1M 로 증가할 때 평균적으로 40 mV 감소하였다. 이는 인산이온이 음이온이기 때문인 것으로 앞서서 얻어진 전극의 감도특성 실험 결과와

일치하였다. 반면에 0.01M H₂PO₄에서 측정된 기전력 값에 비해 0.1M 농도의 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ 다른 간섭이온에서 기전력 값은 약 60~80 mV 증가하였다. 이러한 증가된 기전력 값은 H₂PO₄ 농도가 0.001M 보다 낮을 때 얻어질 수 있는 값이기 때문에 실험결과로부터 코발트 전극은 H₂PO₄에 상대적으로 높은 선택적 반응을 보인다고 판단하였다. 분리용액법에서 제시하는 방법을 근거로 산출한 선택성계수(logK_{ij})(Fig. 5 (right))는 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온에 각각 -2.49, -3.33, -4.48 값을 나타내었다. 선택성계수의 의미는 예를 들면 선택성계수 값이 -1이면 간섭이온이 주이온인 인산에 비해 1/10배 낮은 값을 의미한다. 즉, 전극의 인산에 대한 반응은 간섭이온에 비해 10배 높음을 뜻하는 것으로, 계산된 선택성계수 값을 근거로 분석하였을 때 코발트 전극은 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온에 비해 상대적으로 인산에 각각 309, 2,137, 30,199 배 높게 반응하는 것으로 예측되었다. 이러한 결과로부터 코발트 전극은 수경재배 양액에 존재하는 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻의 다양한 농도범위에서도 인산에 선택적으로 반응할 것으로 기대하였다.

나. 전극 캘리브레이션 및 농도예측 성능시험

양액 내 존재할 수 있는 인산의 농도대역을 3~300 ppm으로 가정하였을 때 얻어진 3점에 대한 전극에 대한 반응을 3 반복 실험하여 얻은 결과는 그림 6(left)에 나타난 바와 같이 농도와 전극의 기전력 사이에 로그관계(결정계수(R²) = 0.94)가 되는 니콜스키-아이즈먼(Nicholskii-Eiseman) 식의 형태로 얻어졌다. 양액에 인산 농도를 임의로 스파이킹한 시료를 코발트 전극으로 예측한 결과와 표준분석법에 측정된 결과와 상관시킨 결과, 그 기울기는 0.98인 직선 회귀식을 얻어 코발트전극은 ICP를 사용한 표준분석법과 유사한 값을 측정할 수 있는 것으로 나타났다(Fig. 6(right)). 하지만 기대했던 결정계수(0.9이상) 보다는 미흡한 0.80의 값과 오프셋 값이 30 ppm으로 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 문제는 3반복에서 측정된 그 값의 변이가 기대했던 것보다 크게 나타나는 문제인 것으로 나타나 추후 연구에서 보완이 필요한 것으로 나타났다.

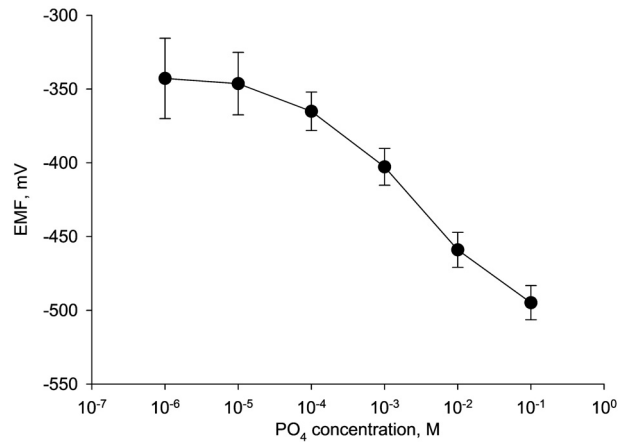
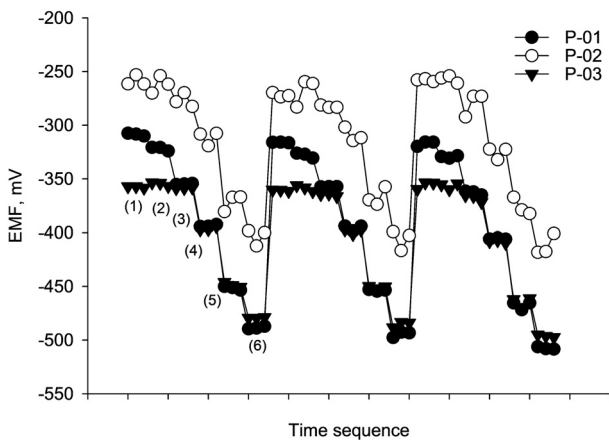


Fig. 4 Response profiles of three cobalt electrodes to different KH₂PO₄ concentrations in KHP buffer of pH 4 (left) and the normalized EMF of three cobalt electrodes vs phosphate concentration (right): The numbers in (left) identify the different KH₂PO₄ concentrations: (1) 10⁻⁶; (2) 10⁻⁵; (3) 10⁻⁴; (4) 10⁻³; (5) 10⁻²; (6) 10⁻¹M.

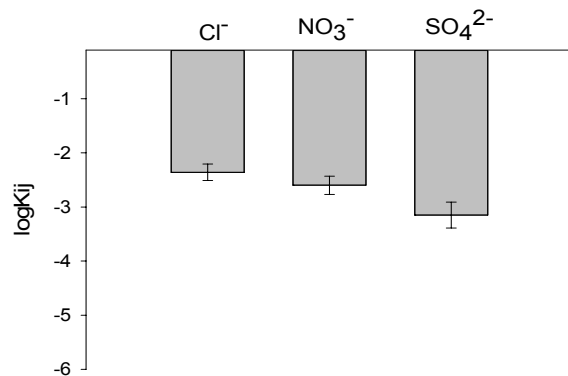
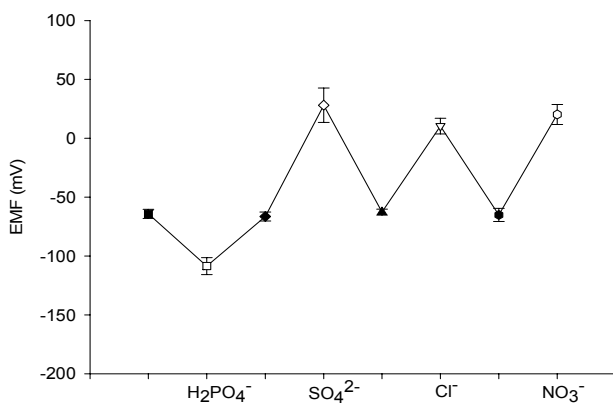


Fig. 5 Response of cobalt electrodes to various interference anions of 0.1M concentration and 0.01M H₂PO₄ ion (left) and comparison of selectivity coefficients (logK_{ij}) of cobalt-based electrodes over three interfering ions (right).

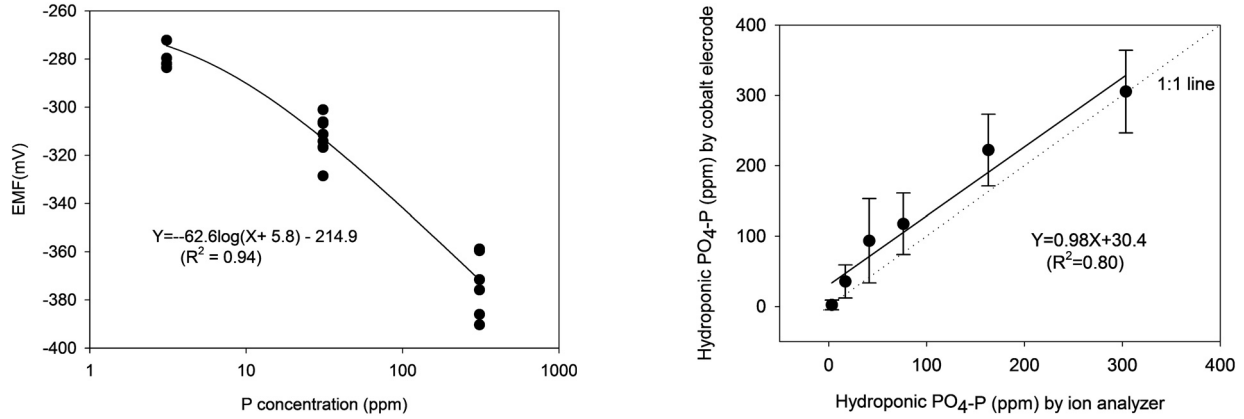


Fig. 6 Calibration curve for relating electrode response to P concentration (left) and relationship between hydroponic P concentrations determined by cobalt electrodes and by standard analyzer (right).

4. 요약 및 결론

양액 내 개별 이온에 대한 농도를 자동으로 정확하게 측정할 수 있다면 양액 이용률을 극대화 할 수 있고 환경적 측면에서 유리한 순환식 수경재배시스템의 보급이 증가할 것이다. 본 연구에서는 전극 자동세척과 센서신호 수집이 가능한 컴퓨터기반 자동시험장치를 개발하고 인산이온에 선택적으로 반응하는 코발트 전극을 양액시료에 실제로 적용하여 정량 측정성능과 그때의 자동측정장치의 효용성을 실험적으로 구명하고자 하였다. 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) KHP 버퍼(pH = 4) 용액 조건에서 $10^{-6}M \sim 10^{-1}M$ 의 농도대역을 갖는 인산에 반응하는 코발트 전극은 $10^{-6}M$ 에서 $10^{-5}M$ 대역에서는 기전력의 변화가 거의 없었지만, $10^{-4}M$ 에서 $10^{-1}M$ 농도가 증가할 때 기전력 값이 일정한 기울기를 가지면서 3 반복에 대해 표준편차가 21~27 mV의 측정변이를 나타내었다. 양액재배에서 일반적으로 관리되는 인산 농도범위인 30 ppm 즉, $10^{-3}M$ 대역주변에서의 감도는 - 40~-50 mV/decade로 나타나 정량적으로 측정할 수 있는 감도특성을 나타내었다.
- (2) 코발트 전극의 인산에 대한 상대적 선택성능은 분리용액법을 이용하여 선택성 계수($\log K_{ij}$)를 산출한 결과 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 이온에 대해 각각 -2.49, -3.33, -4.48 값을 나타내어 코발트 전극은 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 이온에 비해 상대적으로 인산에 각각 309, 2,137, 30,199 배 높게 반응하는 것으로 예측되었다. 이러한 결과로부터 코발트 전극은 수경재배 양액에 존재하는 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 의 다양한 농도범위에서도 인산에 선택적으로 반응할 것으로 기대하였다.
- (3) 양액 내 존재할 수 있는 인산의 농도대역을 3~300 ppm으로 가정하여 얻어진 3수준 농도에 대한 전극 캘

리브레이션식은 결정계수 0.94를 갖는 농도와 전극의 로그 기전력과의 관계식을 얻었다. 파프리카 양액에 인산 농도를 임의로 스캐이킹한 6개의 시료를 코발트 전극으로 예측한 결과, 표준분석법에서 예측한 값과 비교하여 기울기는 0.98인 직선 회귀식을 얻어 표준분석법과 유사한 결과를 갖는 것으로 나타났다. 하지만 기대했던 0.9이상의 결정계수 보다는 미흡한 0.80의 값과 오프셋 값이 30 ppm으로 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 문제는 3 반복에서 측정된 전극의 기전력 값의 변이가 기대했던 것보다 높게 나타났기 때문으로 추후 연구에서는 코발트 전극이 양액에 안정적인 반응을 나타내도록 코발트 표면을 세밀하게 연마하고 측정 전에 양액이온에 1~2 시간동안 전극을 미리 담그어 전극 컨디셔닝(conditioning)을 수행하는 것이 필요할 것으로 판단하였다.

감사의 글

This research was financially supported by Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology of Food, Agriculture, Forestry and Fisheries from 2009-2011.

참고 문헌

1. Dybko, A. 2001. Errors in chemical sensor measurements. *Sensors* 1:29-37.
2. Engblom, S. O. 1999. Determination of inorganic phosphate in a soil extract using a cobalt electrode. *Plant Soil* 206(2):173-179.
3. Gallardo, J., S. Alegret, R. Munoz, M. De-Roman, L. Leija, P. R. Hernandez, and M. d. Valle. 2003. An electronic tongue

- using potentiometric all-solid-state PVC-membrane sensors for the simultaneous quantification of ammonium and potassium ions in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 377: 248-256.
4. Gallardo, J., S. Alegret, and M. D. Valle. 2004. A flow-injection electronic tongue based on potentiometric sensors for the determination of nitrate in the presence of chloride. *Sensors and Actuators B* 101:72-80.
 5. Gutierrez, M., S. Alegret, R. Caceres, J. Casadesus, O. Marfa, and M. del Valle. 2007. Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation. *Computers and Electronics in Agriculture* 57(1):12-22.
 6. Kim, G. 2003. Application of a strip ion-selective electrode sensor for hydroponic nutrient solution analysis - NO₃ analysis-. *Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery* 28(4): 335-342. (In Korean)
 7. Kim, H. J., J. W. Hummel, and S. J. Birrell. 2006a. Evaluation of nitrate and potassium ion-selective membranes for soil macronutrient sensing. *Transactions of the ASABE* 49(3):597-606.
 8. Kim, H. J., J. W. Hummel, and K. A. Sudduth. 2006b. Sensing nitrate and potassium ions in soil extracts using ion-selective electrodes. *Journal of Biosystems Engineering*. 31(6):463-473.
 9. Kim, H. J., J. W. Hummel, K. A. Sudduth, and S. J. Birrell. 2007a. Evaluation of phosphate ion-selective membranes and cobalt-based electrodes for soil nutrient sensing. *Transactions of the ASABE* 50(2):215-225.
 10. Kim, H. J., J. W. Hummel, K. A. Sudduth, and P. P. Motavalli. 2007b. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes. *Soil Science Society America Journal* 71(6):1867-1877.
 11. Kim, W. K., T. S. Park, Y. J. Kim, M. Y. Roh, S. I. Cho, and H. J. Kim. 2010. Sensing NO₃-N and K ions hydroponic solution using ion-selective membranes. *Journal of Biosystems Engineering* 35(5):343-349. (In Korean)
 12. Sonneveld, C. 2002. Composition of nutrient solutions. In: *Hydroponic production of vegetables and ornamentals*, ed(s). D. Savvas and H.C. Passam. pp. 179-210. Athens, Greece: Embryo publications.
 13. Xiao, D., H. Y. Yuan, J. Li, and R. Q. Yu. 1995. Surface-modified cobalt-based sensor as a phosphate-sensitive electrode. *Analytical Chemistry* 67:288-291.