

이온 선택성 미소전극과 전위계를 이용한 신호 계측 시스템의 특성 평가

전효용 · 신경숙 · 박정진 · 변임규* · 박태주†

부산대학교 환경공학과 · *부산대 환경기술산업개발연구소

(2006년 6월 13일 접수, 2006년 11월 1일 채택)

Characterization of Signal Measuring System Using Ion Selective Microelectrode and Electrometer

Hyo-Yong Jun · Kyeong-Suk Seon · Jeung-Jin Park · Im-Gyu Byun* · Tae-Joo Park†

Department of Environmental Engineering, Pusan National University

*Institute for Environmental Technology and Industry, Pusan National University

ABSTRACT : Signal measuring system to analyze ion concentrations in biofilm was constructed with ion selective microelectrode and electrometer. In order to evaluate the performance and applicability of signal measuring system, the following characteristics, such as slope of calibration curve, detection limit, variation of response according to the time, and potentiometric selectivity coefficient, were investigated. The slope of calibration curve showed high degree of association for primary ion concentration. The response of the system was log-linear in standard solution down to $10\mu\text{M}$ and signal measuring system was not sensitive for interfering ions. In comparison with commercial electrometer, the fabricated electrometer system had similar tendencies for the slope of calibration curve, detection limit, and response time. Therefore the signal measuring system could be used to investigate ion profiles in biofilm as a cost effective and reliable measuring system.

Key Words : Ion Selective Microelectrode, Electrometer, Biofilm, Ion Profile

요약 : 이온 선택성 미소전극과 전위계를 이용하여 생물막내 이온 농도 측정을 위한 신호 계측 시스템을 구성하였다. 제작된 신호 계측 시스템의 성능과 적용성을 평가하기 위하여 보정곡선의 기울기, 검출한계, 시간경과에 따른 응답신호의 변화, 전위차 선택계수를 조사하였다. 보정곡선의 기울기는 목적이온 농도에 밀접한 비례관계를 나타내었다. 신호 계측 시스템은 $10\mu\text{M}$ 이하의 낮은 검출한계를 가졌으며, 실험에 사용된 방해이온에 민감하지 않았다. 본 연구에서 제작된 전위계는 상용되는 전위계와의 성능을 비교하였을 때 보정곡선 기울기, 검출한계, 응답시간에서 비슷한 경향을 나타내었다. 본 연구에서 제작된 신호 계측 시스템은 생물막내 이온농도 측정 연구를 위한 경제적이면서 신뢰성 있는 시스템으로 사용될 수 있을 것이다.

주제어 : 이온 선택성 미소전극, 전위계, 생물막, 이온 프로파일

1. 서론

수계로 배출된 영양염류는 부영양화를 유발하여 이취미 및 적조 등의 원인이 되고 있다. 이러한 영양염류의 제거를 위해 현재 주목 받고 있는 처리기술들 중의 하나가 미생물에 의해 형성된 생물막을 이용하는 공정이다. 생물막을 이용한 고도처리공정은 미생물을 부착 성장시킴으로써 상대적으로 증식속도가 느린 질산화 미생물의 유지가 용이할 뿐만 아니라, 슬러지 발생량이 적어 유지관리가 쉬운 장점이 있다.^{1,2)}

이러한 장점에도 불구하고 생물막 두께는 수백 μm 에서 수천 μm 밖에 되지 않아 생물막내 미생물들의 활성도 및 분포 상태 등의 모니터링에 있어 심각한 장애가 되어왔다.³⁾ 그러나 1990년 이후 1~10 μm 의 팁 크기의 이온 선택성 미소전

극을 생물막내로 직접 침투시킴으로써 생물막내의 각종 이온들(NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , H^+ 등)의 농도 구배를 직접 관찰할 수 있게 되었다.^{4~11)}

미소전극 측정 시스템은 측정 과정 중 외부의 영향을 최소화하기 위한 패러데이 케이지와 무진동 테이블, 미소환경 내 탐침의 관찰과 조작을 위한 실체 현미경 및 micromanipulator, 미소전극에서 발생하는 신호를 읽어 들이기 위한 전위계 등으로 구성된다.¹²⁾ 이 중 목적 이온만을 선택적으로 감지할 수 있는 이온 선택성 미소전극과 신호 계측을 위한 전위계는 미소전극 측정 시스템의 핵심 구성요소이다. 미소전극은 전극의 외부 틀을 형성하는 마이크로 피펫을 만들기 위해 사용된 폴리머의 종류와 온도 조건 등에 따라 다르지만, 수직형 폴리머의 경우에는 30~40 M Ω , Livingstone 타입의 수평형 폴리머는 30~300 M Ω , Brown-Flaming 타입의 수평형 폴리머는 300~500 M Ω 범위의 매우 높은 저항을 가진다.¹³⁾ 이처럼 높은 저항을 갖는 미소전극으로부터 발생하는 신호를 읽어 들이기 위하여 계측기내 증폭기는 이온 선택성 미소전극

† Corresponding author

E-mail: taejoo@pusan.ac.kr

Tel: 051-510-2432

Fax: 051-514-9574

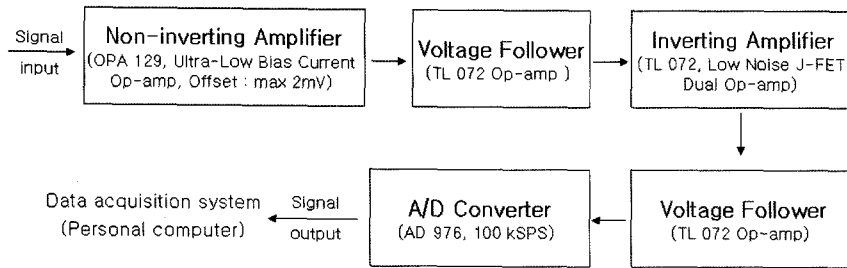


Fig. 1. Flow diagram of electrometer manufacturing.

보다 높은 유입 임피던스를 가져야 하며, offset voltage도 심각하지 않아야 한다.¹²⁾

본 연구에서는 액체 이온 교환막을 이용한 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온 선택성 미소전극과 경제적이며 쉽게 구할 수 있는 연산 증폭기와 A/D 컨버터를 이용한 전위계를 제작하여 신호 계측 시스템을 구성하고 특성을 평가하였다. 또한 제작 전위계는 상용화된 전위계와 성능을 비교하였다. 이러한 연구는 생물막내 공간적 분포에 따른 이온농도의 측정에 기여할 것으로 판단되었다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 이온 선택성 미소전극의 제작

본 실험에서 제작된 NH₄⁺, NO₃⁻ 이온 선택성 미소전극은 액체 이온 교환막을 사용하였으며, 제작과정은 다음과 같다.

1) **Pulling & Tip formation** : 미세유리관(Cat. No. 64-0769, Warner Instruments Inc.)을 피펫플러(PIP5, HEKA)로 직경 1 μm 이하가 되도록 뽑은 후에, 가는 핀셋을 이용하여 팁의 선단 직경이 2~5 μm가 되도록 손질하였다. 베벨러(BV-10, Sutter Instrument Co.)를 이용하여 팁 부위를 약 30도 각도로 다듬어 전극 감지부분의 접촉 면적을 넓히고 생물막의 침투에 용이하도록 하였다.

2) **Silanization** : 팁 부위를 손질한 마이크로 피펫을 오븐에 넣고 150℃에서 3시간 동안 가열하여 내부에 존재하는 잔존 수분을 제거한 후, 마이크로 피펫의 팁 부분을 시란용액(N,N-dimethyltrimethylsilylamine)에 30초간 담궈 모세관 현상을 이용하여 시란용액을 팁 부위에 채웠다. 이후 오븐에서 200℃로 12시간 가열하여 시란용액을 휘발시켰다. 이는 친수성의 유리에 소수성 코팅을 함으로써 소수성인 이온 선택성 막의 부착성을 향상시키기 위한 과정이다.

3) **Filling with electrolyte** : 이온선택성 막과 Ag/AgCl wire 사이에 전기적 접촉을 제공하기 위하여 각 이온선택성 미소전극에 알맞게 전해질 용액을 이온선택성 막 후위에 충전하였다. 사용된 전해질 용액은 암모니아 미소전극에 대해서는 0.05 M KCl, 질산염 미소전극에 대해서는 0.05 M KCl + 0.05 M KNO₃를 사용하였다. 전해질 용액의 충전에는 주사기와 외경 0.164 mm의 플라스틱 바늘(MF34G-5, World precision instrument)을 사용하였다.

4) **Filling with sensor cocktail** : 목적이온에 선택성을 지니는 이온선택성 막(ion selective membrane)을 형성하기 위하여 센서 콕테일(NH₄⁺ : Ammonium Ionophore I - cocktail

A, NO₃⁻ : Nitrate Ionophore - cocktail A)을 팁에 충전하고, 데시케이트에서 2시간 건조하였다. 사용된 센서 콕테일은 모두 Fluka사로부터 구입하여 사용하였다.

5) **Tip coating** : 팁의 강도를 증가시키고, 측정시 이온 선택성 막의 생물막 직접 접촉을 방지하기 위하여 단백질 막을 코팅하였다. De Beer 등⁴⁾이 설명한 것처럼, cellulose acetate 및 BSA(bovine serum albumin) 용액을 사용하여 유리관의 팁에 단백질막(1 mL of 10%(wt/vol) BSA in 50 mM sodium phosphate + 10 μL of 25% glutaraldehyde)을 형성하였다.

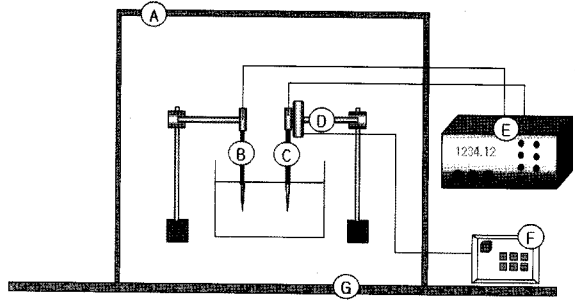
2.2. 전위계의 제작

높은 임피던스를 가지는 미소전극으로부터 발생하는 미세 신호를 증폭하기 위하여 전위계 첫 단계에 매우 낮은 바이어스 전류를 갖는 연산증폭기인 OPA 129(offset voltage : max 2 mV)와 외부 저항을 이용하여 ×3 이득(gain)의 비반전 증폭회로를 구성하였다. 비반전 증폭기에서의 출력신호를 노이즈가 적은 연산증폭기인 TL 072와 외부 저항을 이용하여 ×(-2) 이득의 반전 증폭회로를 구성하였다. 증폭된 신호는 노이즈를 제거하여 원하는 신호만을 걸러내기 위하여 10 Hz의 저역통과필터(low pass filter)를 통과시킨 후 컴퓨터로 데이터를 전송할 수 있도록 A/D 컨버터(AD 976)에서 신호를 디지털로 변환하였다. 비반전 증폭기와 반전 증폭기 사이와 저역통과필터와 A/D 컨버터 사이에 TL 072를 사용하여 전압 플로워를 구성하여 소스와 부하간에 절연을 수행함으로써 로딩효과(loading effect)를 제거하였다. 전위계의 제작방법은 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 제작 신호 계측 시스템의 특성 평가

Fig. 2는 본 연구에 사용된 신호 계측 시스템을 나타낸다. 제작된 이온 선택성 미소전극과 전위계는 무진동 테이블 위에 설치된 패러데이 케이지 내에 위치시켜 실험과정에서 진동이나 전기장 등의 외부영향이 최소화 되도록 하였다. 전위계에 기준 전위를 제공하는 비교전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다.

10⁻¹ ~ 10⁻⁷ M 범위의 NH₄⁺ 및 NO₃⁻ 표준용액을 사용하여 농도변화에 따른 미소전극의 응답신호(ElectroMotive Force, EMF)를 측정하여 보정곡선을 구하였다. 각 표준용액에서 전극의 응답신호를 토대로 얻어진 보정곡선에서는 농도변화에 따른 전극의 응답신호가 선형적 비례관계를 나타내는 부분과 농도차이에 따른 변화가 나타나지 않는 부분으로 나누



A : Faraday cage, B : Reference electrode, C : Ion selective microelectrode, D : Micromanipulator, E : Electrometer, F : controller, G : Anti-vibration table
Fig. 2. Schematics of signal measuring system.

여기서, 이러한 두 선의 교차점에서의 농도가 검출한계가 된다. 시간경과에 따른 응답특성 변화는 미소전극의 제작 직후, 1일, 3일 시간 경과 후 보정곡선식을 구하여 평가하였다.¹⁴⁾ 이온 선택성 미소전극의 전위차 선택 계수는 다른 이온들에 대해 목적이온을 구별할 수 있는 전극의 능력으로서 정의된다. 전위차 선택 계수 산출을 위해 IUPAC의 이온 선택성 미소전극에 대한 권고사항에서 추천하는 Fixed Interference Method(FIM)를 사용하였다.¹⁵⁾ 목적이온 A를 포함하는 $10^{-1} \sim 10^{-7}$ M 표준용액 각각에 일정한 방해이온 B($\alpha_B = 4$ mM)를 첨가하고, 이때의 검출한계로부터 α_A (mM)값을 구한 뒤, 식 (1)에 대입하여 전위차 선택 계수 $K_{A,B}^{pot}$ 를 계산하였다.

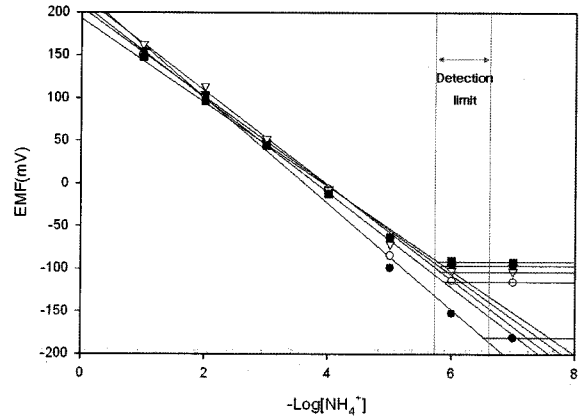
$$K_{A,B}^{pot} = a_A / a_B^{Z_A/Z_B} \quad (1)$$

여기서, $K_{A,B}^{pot}$: 전위차 선택계수, α_X : X이온의 활동도 [mM], Z_X : X이온의 전자가

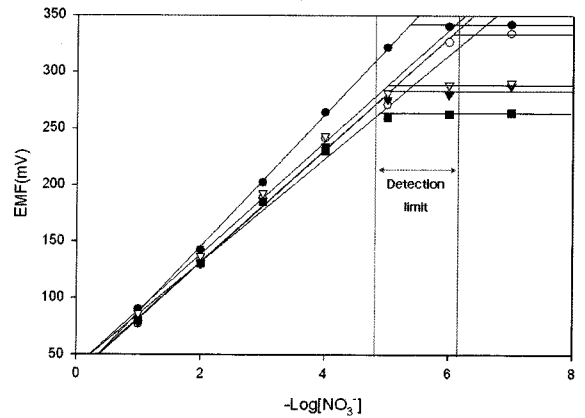
3. 결과 및 고찰

3.1. 보정곡선 및 검출한계

Fig. 3에서는 NH_4^+ 및 NO_3^- 미소전극의 보정곡선과 검출한계를 나타내었고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. NH_4^+ 미소전극에서 보정곡선의 기울기 값은 평균 -54.78 mV/decade이었으며, NO_3^- 미소전극의 보정곡선 기울기 값은 평균 50.81 mV/decade로서 두 전극 모두에서 Nernst 식에 의한 1가 이온의 이론적 값인 59 mV/decade와는 다소 차이가 있었다. 이러한 차이는 용액에 담겨진 미소전극, 미소전극과 전위계 사이의 케이블 등에서 발생하는 누설전류(leakage current), 전위계 내부 신호 증폭과정에서의 오차 등이 원인이 될 수 있을 것이다. 개별 미소전극간의 보정곡선 및 검출한계의 차이는 미소전극을 수작업으로 제작하는 과정에서의 팁 크기와 형상, 충전된 이온 선택성 막의 두께, 단백질 막의 코팅 정도 등의 차이에 따른 것으로 판단된다. 그러나 목적이온 농도와 전극의 응답신호는 밀접한 비례관계에 있었으며($R^2 > 0.9889$), 검출한계가 NH_4^+ 미소전극이 평균 $10^{-5.95}$ M, NO_3^- 미소전극이 평균 $10^{-5.30}$ M로 나타나 생물막에서 매우 낮은 이온 농도까지 검출 가능할 것으로 판단되었다.



(a)



(b)

Fig. 3. Calibration curves and detection limits of microelectrodes; (a) NH_4^+ microelectrode (b) NO_3^- microelectrode.

Table 1. Calibration equations, detection limits and determination coefficients

Electrode	Symbol	Calibration equation	Detection limits (M)	Determination coeff. (R^2)
NH_4^+ microelectrode	●	$y = -62.01X + 223.8$	$10^{-6.50}$	0.9897
	○	$y = -55.36X + 209.8$	$10^{-5.85}$	0.9920
	▼	$y = -52.04X + 205.0$	$10^{-5.80}$	0.9946
	▽	$y = -55.28X + 218.3$	$10^{-5.80}$	0.9930
	■	$y = -49.19X + 192.6$	$10^{-5.80}$	0.9923
NO_3^- microelectrode	●	$y = 58.55X + 28.4$	$10^{-5.40}$	0.9993
	○	$y = 49.76X + 32.4$	$10^{-6.05}$	0.9889
	▼	$y = 50.00X + 30.8$	$10^{-5.10}$	0.9970
	▽	$y = 49.73X + 38.9$	$10^{-5.05}$	0.9962
	■	$y = 46.01X + 40.0$	$10^{-4.90}$	0.9895

3.2. 시간경과에 따른 미소전극의 응답특성 변화

Fig. 4에서는 이온선택성 미소전극의 시간경과에 따른 보정곡선의 변화를 나타내었으며, Table 2에서는 각각의 보정곡선식과 결정계수(R^2)를 나타내었다. 두 전극 모두에서 미소전극 제작 직후에서 3일 경과까지 보정곡선의 기울기는 일정한 경향 없이 변화하였으며, NO_3^- 미소전극에서 기울기 변

화(13.96 mV/decade/3 days)가 NH₄⁺ 미소전극에서 기울기 변화(3.67 mV/decade/3 days)보다 심하였다. 보정곡선의 기울기는 분해능(resolution)과 관련이 있으며, 동일한 농도변화에 대해 보다 큰 기울기를 가지는 미소전극은 더 나은 분해능을 가진다. 시간경과에 따른 전극의 기울기 감소는 분해능을 감소시키므로, 측정하고자 하는 농도변화 증가·감소치의 정도에 따라 전극의 보관 가능 시간이 결정될 것이다. 본 연구에서 NO₃⁻ 미소전극의 경우 제작에 사용된 센서 카테일에 보조 첨가제로 5.75 wt%의 poly vinyl chloride(PVC)와 용매로서 74.32 wt%의 tetrahydrofuran이 함유되어 있으며, tetrahydrofuran의 강한 휘발성으로 인해 PVC를 포함한 이온 선택성 막의 경화가 시간 경과에 따른 NO₃⁻ 미소전극의 성능 변화의 한 원인이 될 수 있을 것으로 사료된다.

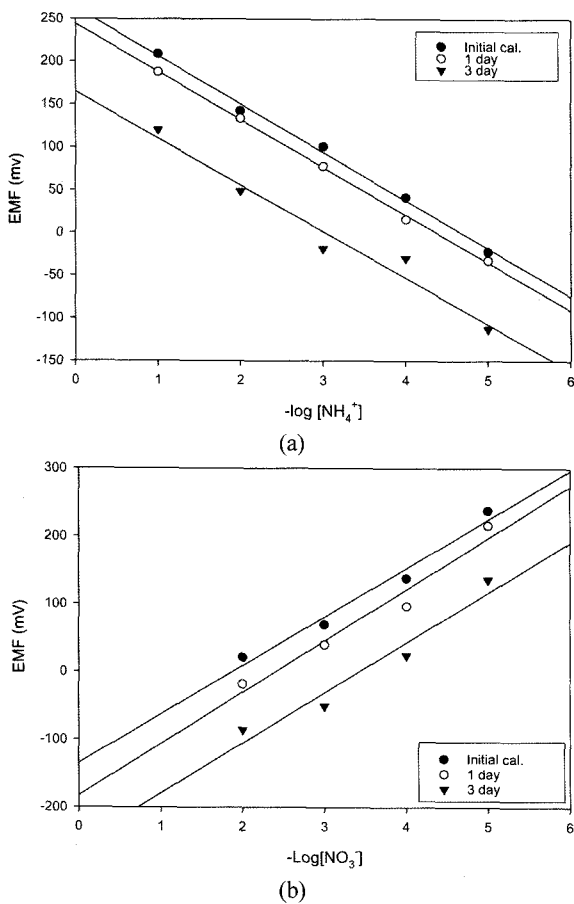


Fig. 4. Variation of calibration curves with time elapsed; (a) NH₄⁺ microelectrode, (b) NO₃⁻ microelectrode.

Table 2. Variation of calibration equations and determination coefficients with time elapsed

Items	Initial calibration (R ²)	1 day (R ²)	3 day (R ²)
NH ₄ ⁺ microelectrode	y=-56.34x+263.2 (0.9973)	y=-59.86x+253.4 (0.9933)	y=-52.67x+160.6 (0.9763)
NO ₃ ⁻ microelectrode	y=63.63x-119.1 (0.9849)	y=55.53x-152.3 (0.9769)	y=49.76x-253.2 (0.9520)

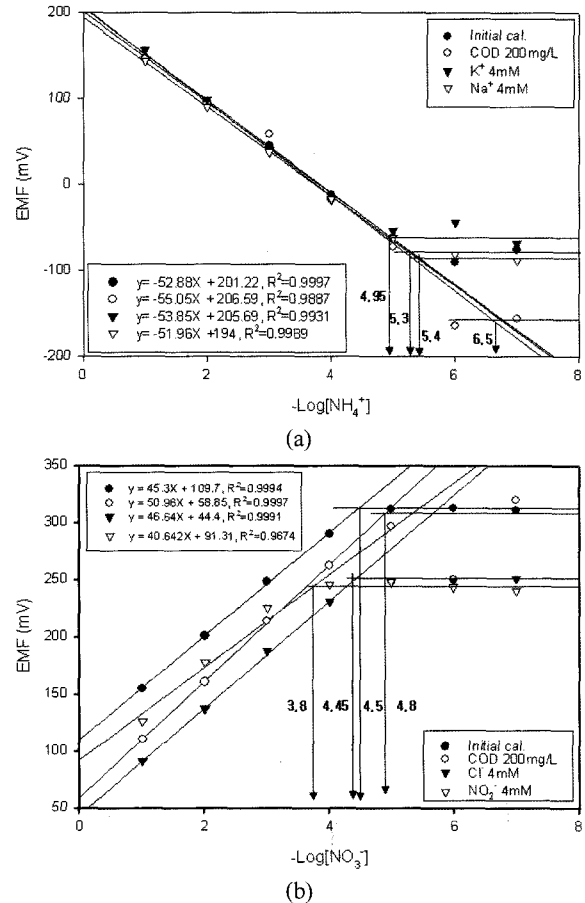


Fig. 5. Selectivity of microelectrodes against interfering ions; (a) NH₄⁺ microelectrode against K⁺ and Na⁺, (b) NO₃⁻ microelectrode against Cl⁻ and NO₂⁻.

3.3. 방해이온에 대한 전위차 선택 계수

Fig. 5에서는 NH₄⁺ 미소전극 및 NO₃⁻ 미소전극에서 FIM⁽¹⁵⁾ 실험방법에 따른 보정곡선 및 검출한계를 나타내었다. Glucose를 이용하여 COD 200 mg/L을 방해이온으로 첨가한 실험에서 NH₄⁺ 및 NO₃⁻ 미소전극 둘 다에서 검출한계가 방해이온을 첨가하지 않은 초기 보정곡선에 비교하여 검출한계가 더 높아지지 않았다. 이는 기존 연구자들⁽⁴⁾과 유사한 실험결과이다. 방해이온에 대한 전위차 선택계수는 NH₄⁺ 미소전극에서 K^{pot}_{NH4+,K+} 0.0028, K^{pot}_{NH4+,Na+} 0.0013, NO₃⁻ 미소전극에서는 K^{pot}_{NO3-,Cl-} 0.0089, K^{pot}_{NO3-,NO2-} 0.0396로 나타났다. NH₄⁺ 미소전극의 경우 방해이온 첨가 전·후의 보정곡선식 및 검출한계의 큰 변화가 없었으나, NO₃⁻ 미소전극은 방해이온 첨가 후 보정곡선식의 변화가 다소 심하였다. 따라서 NO₃⁻ 미소전극으로 측정된 값들은 방해이온의 종류와 농도에 따른 보정작업이 필요한 것으로 나타났다.

3.4. 제작 전위계의 평가

미소전극 시스템에서 널리 사용되는 상용 전위계(Cheical microsensor II, Diamond General Corp., USA)와 제작 전위계에서 동일한 이온 선택성 미소전극을 사용하여 응답신호, 보정곡선, 검출한계를 측정하였다. Fig. 6에서는 각각의 계측기

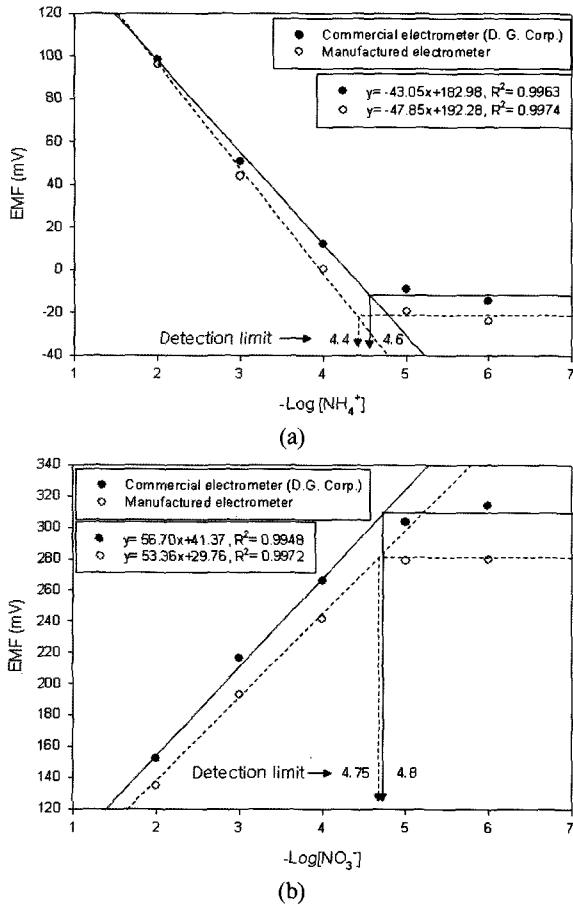


Fig. 6. Comparison of calibration curves and detection limits with commercial and manufactured electrometer; (a) NH_4^+ microelectrode, (b) NO_3^- microelectrode.

에서의 NH_4^+ 및 NO_3^- 미소전극 응답신호를 측정하여 보정곡선 및 검출한계를 나타내었다. 각 표준용액에서 상용 전위계와 제작 전위계의 응답신호는 유사하였으며, 보정곡선의 기울기, 검출한계, 상관계수의 값 또한 큰 차이를 보이지 않았다. 제작 전위계에서의 응답시간 또한 30초 이내로 나타나 10 Hz의 저역통과필터 사용에 따른 응답시간의 지체현상도 발견되지 않았다. 본 연구에서 제작된 전위계는 저가로 제작될 수 있으면서도 신뢰할만한 측정 결과를 보이므로 전위차 기록 연구를 하는 많은 실험자들에게 유용한 도구가 될 수 있을 것이다.

4. 결론

이온 선택성 미소전극과 전위계를 이용하여 신호 계측 시스템을 구성하고 특성을 평가하였으며, 제작 전위계는 D.G.사의 상용 전위계와 특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 표준용액에서 보정곡선 기울기 값은 Nernst 식에 의한 이론적 값인 59 mV/decade와는 다소 차이가 있었으나, 목적 이온 농도와 전극의 응답신호는 밀접한 비례관계를 나타내었

다($R^2 > 0.988$). 또한 NH_4^+ 및 NO_3^- 미소전극 둘 다에서 검출한계는 평균 10^{-5} M 이하로 나타나 매우 낮은 농도까지 목적 이온을 검출할 수 있을 것으로 판단된다.

2) 시간 경과에 따른 미소전극의 응답특성 변화는 제작 3일 경과후 NO_3^- 미소전극에서의 기울기 변화가 NH_4^+ 미소전극에서 기울기 변화보다 심하게 나타났다. 이는 NO_3^- 센서 카테일에서 PVC 용매로 사용된 tetrahydrofuran의 강한 휘발성으로 인해 PVC를 포함한 이온 선택성 막의 경화가 한 원인이 될 수 있을 것이다.

3) 두 미소전극 모두에서 본 실험에 사용된 방해이온에 대한 전위차 선택계수는 0.0028 이하로 낮게 나타났다. 하지만 NH_4^+ 미소전극의 경우 방해이온 첨가 전·후의 보정곡선식 및 검출한계의 큰 변화가 없었으나, NO_3^- 미소전극은 방해이온 첨가 후 보정곡선식의 변화가 다소 심하였다. 따라서 NO_3^- 미소전극으로 측정된 값들은 방해이온의 종류와 농도에 따른 보정작업이 필요한 것으로 나타났다.

4) 제작 전위계는 저가로 구입 가능한 집적회로의 한 종류인 연산 증폭기와 A/D 컨버터를 이용하여 구성되었으며, 표준용액 상에서 D. G.사의 상용 전위계와 성능을 비교하였을 때 보정곡선의 기울기, 검출한계, 응답시간에서 큰 차이를 나타내지 않았다. 따라서 본 연구에서 제작된 계측기는 전위차 기록 연구를 하는 많은 실험자들에게 신뢰성 있는 유용한 도구가 될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 교육인적자원부 · 산업자원부 · 노동부의 출연금으로 수행한 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- Liu, Y. and Capdeville, B., "Specific activity of nitrifying biofilm in water nitrification process," *Water Res.*, **30**(7), 1645~1650(1996).
- Park, T. J., Nam, H. U., Kim, Y. O., Lee, J. H., and Kim, Y. G., "Comparison of COD, nitrogen and phosphorous removal between anaerobic/anoxic/aerobic and anoxic/aerobic fixed biofilm reactor using SAC(synthetic activated ceramic) media," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(4), 429~433(1998).
- van Loosdrecht, M. C. M., Tjihuis, L., Wijdieks, A. M. S., and Heijnen, J. J., "Population distribution in aerobic biofilms on small suspended particles," *Water Sci. Technol.*, **31**(1), 163~171(1995).
- De Beer, D., Schramm, A., Santegoted, C. M., and Kuhl, M., "A nitrite microsenser for profiling enviromental biofilms," *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**(3), 973~977(1997).
- Okabe, S., Satoh, H., and Watanabe, Y., "In situ analy-

- sis of nitrifying biofilms as determined by in situ hybridization and use of microelectrode," *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(7), 3182~3191(1999).
6. De Beer, D., J. C. van den Heuvel, S. P. P. Ottengraf, "Microelectrode Measurements of the Activity Distribution in Nitrifying Bacterial Aggregates," *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**(2), 573~579(1992).
 7. Lorenzen, J., Larsen, L. H., Kjaer, T., Revsbech, N. P., "Biosensor Determination of the Microscale Distribution of Nitrate, Nitrate Assimilation, Nitrification, and Denitrification in a Diatom-Inhabited Freshwater Sediment," *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**(9), 3264~3269(1998).
 8. Satoh, H., Ono, H., Rulin, B., Kamo, J., Fukushi, K. I., "Macroscale and microscale analyses of nitrification and denitrification in biofilms attached on membrane aerated biofilm reactors," *Water Res.*, **38**, 1633~1641(2004).
 9. 김영오, 남해욱, 박태주, "In Situ Hybridization에 의한 호기성 생물막내 질산화균의 성장 활성 및 분포특성과 미소전극에 의한 산소농도 분포," *대한환경공학회지*, **25**(7), 803~809(2003).
 10. Jang, A., Yoon, Y. H., Kim, In S., Kim, K. S., Bishop, P. L., "Characterization and evaluation of aerobic granules in sequencing batch reactor," *Journal of Biotechnology*, **105**, 71~82(2003).
 11. 장암, 이쌍구, 김성민, 김인수, "미소전극 센서를 이용한 탈질 생물막내의 이온 농도측정," *대한환경공학회지*, **22**(10), 1833~1841(2000).
 12. A. J. Miller, "Ion-Selective Microelectrodes for Measurement of Intracellular Ion Concentrations," *Methods in cell biology.*, **49**, 275~291(1995).
 13. James. Halliwell, Michael Whitaker And David Ogden, "Using microelectrode," http://www.utdallas.edu/~tres/microelectrode/microelectrodes_ch01.pdf(2004).
 14. 이쌍구, 장암, 윤영한, 김인수, "이온선택성 미소전극의 특성 평가," *대한환경공학회지*, **25**(2), 234~239(2002).
 15. Richard P. Buck and Erno Linder, "Recommendations for Nomenclature of Ion-selective Electrodes(IUPAC Recommendations 1994)," *Pure & Appl. Chem.*, **68**(12), 2527~2536(1994).