

# 수경재배 시 다량 이온 농도 측정을 위한 이온 선택성 전극의 응용

김민수 박두산 조성인

## Application of Ion-Selective Electrodes to Measure Ionic Concentrations of Macronutrients in Hydroponics

M. S. Kim T. S. Park S. I. Cho

### Abstract

This study was carried out to investigate the applicability of PVC membrane-based ion-selective electrodes for macronutrients (K, Ca, and N) by measuring of potassium, calcium, nitrate ions in hydroponic nutrient solution. The capabilities of two ion-selective membranes with varying chemical compositions for each ion were evaluated in terms of sensitivity, selectivity, and lifetime to choose sensing elements suitable for measuring typical ranges of nutrient concentrations in hydroponic solutions. The selected calcium and nitrate ion-selective membranes showed effectively sensitive responses to calcium and nitrate ions with lifetimes of 25 and 15 days, respectively. The addition of a cation additive to the potassium membrane cocktail allowed its sensitivity to be increased whereas its lifetime was reduced from 30 days to 10 days.

**Keywords :** Hydroponics, Ion selective electrode (ISE), Potassium, Calcium, Nitrate

### 1. 서론

양액재배는 우리 농업에 점차 비중 있는 재배 방식으로 자리 잡고 있다. 경제적, 환경적 측면에서 순환식 양액재배 방식의 보급과 확산이 필요하지만, 이를 뒷받침 할만한 기술적인 지원이 부족한 상황이다. 특히 배액의 이온농도 관리에 있어, 기존의 전기전도도 측정 방식으로는 작물 생장에 필요한 여러 영양소를 개별적으로 측정할 수가 없다. 이를 해결할 수 있는 이온선택성전극(Ion Selective Electrode, ISE)이 도입되었지만, 대부분 고가일 뿐 아니라, 수입에 의존하고 있다. 또한 양액 환경 내에서 상용 이온전극은 수명이 짧기 때문에 현장에서 활용되기 쉽지 않은 현실이다(Kim 등, 2002).

ISE는 특정 이온에만 감응하는 고분자 막에 의해 발생하는 전위차를 측정하는 원리를 이용한 것으로, 최초의 이온 선택성 전극은 1950년대 후반 Eisenman 등이 개발하기 시작하여 1966

년 Ross등이 우수한 균일 고체막 형 전극을 개발함으로써 실용화하기에 이르렀다(Lee, 1986). 또한, 칼슘, 납 이온에 대하여 정량적 분석이 가능한 전기활성물질이 도핑(doping)된 고분자 막 전극이 개발되었다(Ruzicka 등, 1973; Didina 등, 1994). Hong 등(1995)은 칼륨 이온에 대하여 정량적 분석이 가능한 고분자 막 전극을 개발하였으며 이들 고분자 막에 기능성을 부여하기 위한 각종 전기활성물질들을 개발하였다. Bae 등(2002)은  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$ 과 선택적으로 반응하는 전기활성물질을 이용, 와인의 맛을 감별하는 기술을 개발하였으며, 또한 짠맛, 단맛과 관계하는 이온에 대한 선택적으로 반응하는 전기활성물질을 이용하여 맛을 감별하는 맛 센서를 개발하였다.

ISE를 양액에 직접적으로 적용하여 순환식 양액 자동 조제에 관한 연구를 수행한 것은 최근의 일이다(Kim 등, 2002). 양액 내 질산이온 분석을 위해서 내부전해질 용액이 필요 없는 Strip형 이온 선택성 전극 센서가 연구되었다(Kim, 2003).

The article was submitted for publication in November 2006, reviewed and approved for publication by the editorial board of KSAM in January 2007. The authors are Min Su Kim, Graduate Student, Tu San Park, Graduate Student, and Seong In Cho, Professor, School of Biosystems Engineering, Seoul National University. Corresponding author: S. I. Cho, Professor, School of Biosystems Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea; Voice: +82-2-880-4606; E-mail: <sicho@snu.ac.kr>.

Kim 등(2002)은 상용전극을 사용하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>를 측정 하였으나 4시간 이상 사용 시 문제가 발생하였으며, Kim(2003)은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>를 측정하였으나 오차가 심한 문제가 있었다. Kim 등(2006)은 이온 선택성 전극을 반도체에 적용한 ISFET(ion selective field effect transistor)를 이용하여 토양 내 다량이온인 K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 측정하였다.

이온 선택성 전극은 단일 이온에 대해서만 사용한다면 한 달 이상의 내구성이 보장되지만, 양액에서처럼 다양한 이온들에 노출되면, 막이 손상되기 쉽다. 내구성을 강화시킨다면 대상 이온에 대한 선택성이 떨어질 수 있다. 그리고 기존의 분리용액법이나 고정간섭법의 측정 방법은 다양한 이온이 존재하는 양액에 일괄적으로 적용하기에는 무리가 있다.

본 연구의 목적은 온실 내의 순환식 양액재배를 위한 시스템 개발을 위해 양액 내에서 높은 비중을 갖는 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 세 가지의 무기이온 농도를 측정하는 것이며, 이를 위해 각각의 측정대상 이온에 대한 이온선택성 막의 감응 특성과 수명을 비교하여 선택성과 내구성 모두 충족시킬 수 있는 센서를 개발하고자 하였다. 또한, 이온의 미세 전류 신호를 측정하기 위해 완충회로, 증폭회로, 필터링 회로를 설계 및 제작하였다. 이온 선택성 막을 장착한 전극을 이용하여 단일 이온 용액과 실제 양액에서 적용 실험을 통하여 예측 성능을 평가하되 확장 고정 간섭법이라는 방법을 이용하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 막 제작 방법

고분자 막을 제조하는 일반적인 방법으로 최근까지의 고분자 막 센서의 개발에 널리 이용되고 있는, Craggs 등(1974)이 제안한 방법에 따라 고분자 막을 제작하였다. 먼저 전기 활성 물질, 가소제, PVC를 특정한 표 1에 제시한 질량비로 200 mg을 만들고, 유기 용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹여서 약 1시간 이상 섞어 준 후, 지름 2.5 cm의 링타입의 틀에 붓는다. 링의 윗부분을 여과지로 막고 24시간 이상 동안 THF를 증발시킴으로

써, 틀 안에 PVC 고분자 막(master membrane)을 형성시킨다.

본 연구에서는 고분자막의 성능을 개선하기 위해 K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 각각에 대해 두 종류의 막을 제작하였다. 하나는 상용 전극에 사용되는 구성 물질들을 이용한 막으로 이온이름 뒤에 숫자를 붙여 'K\_1', 'Ca\_1', NO<sub>3\_1</sub>'으로 지칭하였다. 다른 하나는 내구성을 강화한 것으로 알려진 막으로 'K\_2', 'Ca\_2', NO<sub>3\_2</sub>'라고 지칭 하였다. Fluka사의 이온중합체(ionophore)에 대한 자료를 참고하였고 표 1에 정리하였다. 관련 논문은 참고문헌으로 표시하였다.

### 나. 측정 장비

모든 측정 실험은 이온 선택성 전극의 안정화를 위해 Van London-pHoenix사에서 제시한 ISA(ion strength adjuster)를 사용하였고, 각 전극의 ISA와 분석대상이온 용액은 표 2와 같다. ISA의 괄호 안의 농도값은 실험에서 사용한 100 mL 용액에 대한 값이다.

Table 2 ISA and test solutions for each ISE (Van London-pHoenix co.)

ISE	ISA (Concentration, M)	Test Solution
K <sup>+</sup>	NaCl (0.1 M)	KCl
Ca <sup>2+</sup>	KCl (0.08 M)	CaCl <sub>2</sub>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.04 M)	KNO <sub>3</sub>

본 연구에서 사용한 기준전극은 Orion사의 Ag/AgCl Double Junction Reference Electrode(P/N 900200)이다. 고분자막을 장착한 전극체(electrode body)는 Phillips사의 IS-561(Glasblaserei Möller, Zurich)이며, 각 전극에 사용한 내부 전해질 용액은 칼륨 전극에 KCl 0.1 M, 칼슘 전극에 CaCl<sub>2</sub> 0.1 M, 질산 전극에 KNO<sub>3</sub> 0.01 M을 사용하였다.

고분자 막 전극과 기준 전극은 고입력 증폭 장치에 연결되며, 증폭된 신호를 컴퓨터에 저장하기 위해서 다채널 A/D 보드를 이용하였다. 다채널 A/D보드는 National Instrument Co.의 모델명 AT-MIO-16E-10 보드를 이용하였으며, LabView

Table 1 Components of membrane (Fluka co.)

(\* Numbers in reference list)

ISE	Ionophore (wt.%)	Plasticizer (wt.%)	Matrix (wt.%)	Additives (wt.%)
K_1 [1]*	valinomycin (1)	DOA (66)	PVC (33)	
K_2 [12]	valinomycin (2)	DOS (64.7)	PVC (32.8)	KTpC1PB (0.5)
Ca_1 [1]	ETH 1001 (3.3)	DOS (63.7)	PVC (30.9)	KTpC1PB (2.1)
Ca_2 [13]	TMB-PhPP (7.02)	DOPP (63.16)	PVC (29.87)	
NO <sub>3_1</sub> [15]	TDMA NO <sub>3</sub> (6)	o-NPOE (65)	PVC (29)	
NO <sub>3_2</sub> [3]	TDMA NO <sub>3</sub> (4)	DOS (64)	PVC (32)	

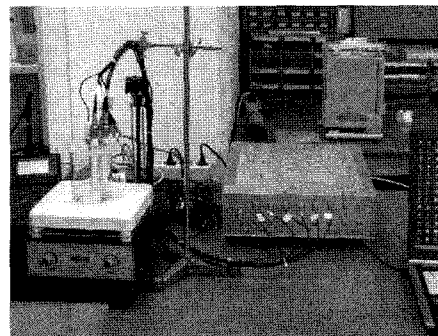


Fig. 1 Picture of ISE apparatus.

8.0(National Instrument Co.)를 이용하여 구동하였다. 그림 1은 ISE 측정 장치의 전체 모습이다.

데이터 측정은 1000 Hz로 샘플링한 데이터를 1000 개씩 평균하여 측정하였으며, 제작한 전위차 측정 기기의 6개 채널에 대해서 1분간 측정한 표준편차는 1.5 mV이내였다.

다. 성능평가방법

이온농도의 변화에 따른 전위차는 증류수 상태에서 시작하여 10<sup>-6</sup> M부터 10<sup>-1</sup> M까지 농도를 10배씩 증가시켜가며 측정하였다. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)의 기준을 따라 전극 기울기, 최저감응한계, 측정범위, 반응시간, 선택계수, 반복성, 재현성을 측정하였다. 선택계수는 IUPAC에서 제시한 고정 간섭법(fixed interference method, FIM)만이 아니라 확장 고정 간섭법(extended fixed interference method, EFIM)을 추가로 사용하였다(Deyhimi, 1999).

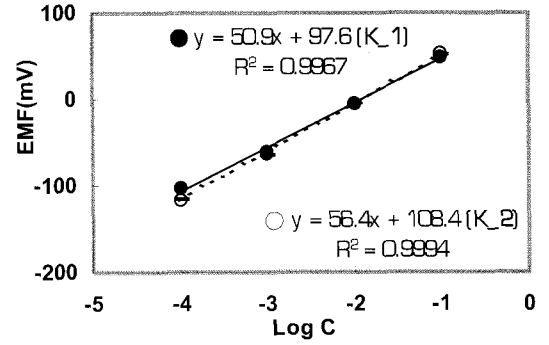
수명평가를 위해서 각각의 이온센서 종류마다 1개씩 총 6개의 전극을 양액에 계속 담가두고, 24일간 3일에 한번 간격으로 전극 기울기를 측정하였다. 각 이온에 해당하는 표준용액 0.001 M과 0.01 M을 이용하여 측정하였다. 전극 기울기가 95% 이하로 떨어지는 시점을 수명으로 평가하였다. 아마자키액 토마토(1/2)을 기준으로 예측 성능을 평가하되 원액 조성은 표 3과 같다.

결과 및 고찰

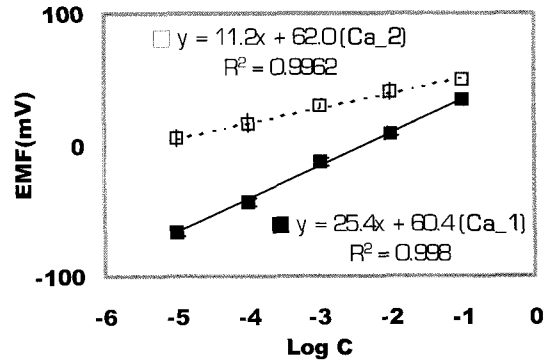
가. 표준용액에 대한 센서의 반응특성

그림 2는 표준용액의 농도 변화에 따른 막전위차(electro motive force, EMF)를 농도의 로그값(log C)에 대하여 나타낸 것이다. 10<sup>-5</sup> M 이하는 선형성이 떨어져 포함시키지 않았다. 10<sup>-3</sup> M 부터 전위차가 거의 같아지는 것을 볼 수 있다. K\_2의 전극 기울기는 K\_1을 상회하는 수준이다. 전체적으로 3반복 실험에 대한 표준편차를 오차막대로 표시하였으나, 식별이 불가능할 정도로 작다.

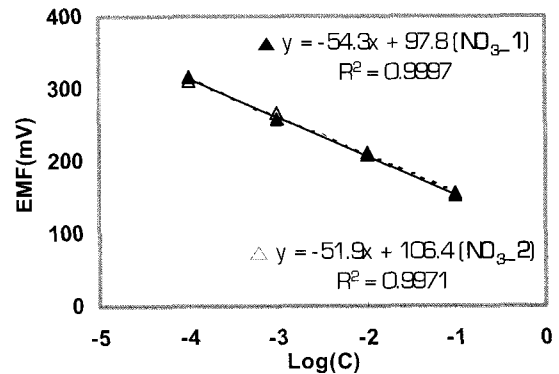
실제 양액에서 칼륨의 농도 변화는 50~250 % 범위에 있으므로 아마자키 양액의 칼륨 농도가 4 mM 이라면 2 mM ~10 mM의 변화를 일으킨다는 것이며, 이는 K\_2전극에서 가장 안정된 측정 구간이다. 위와 같은 측정법으로 평가한 각



(a) K<sup>+</sup>



(b) Ca<sup>2+</sup>



(c) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Fig. 2 Calibration plot of each ISE.

전극의 성능을 표 4에 정리하였는데, 전극 기울기(slope) 값은 3 반복 측정값 중 하나를 택하여 나타내었다.

Ca\_2의 전극 기울기는 Ca\_1의 44% 정도였다. 그러나 수명 측정에 쓰인 Ca\_2의 경우는 정상적인 기울기를 가지고 있

Table 3 Composition of Yamajaki nutrient solution (tomato, 1/2)

Molecular Formula	KNO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	EDTA -Fe	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Concentration (mg/L)	404	354	246	76	16	1.2	0.625	0.09	0.04	0.0125
Concentration (M)	4	1.5	1	0.66	0.042	0.0195	0.003	0.00031	0.00016	0.00005

Table 4 Potentiometric characteristics of ISEs

(\*: slope of Fluka's under the same composition, \*\*: failure membrane)

ISE	K_1	K_2	Ca_1	Ca_2	NO <sub>3</sub> _1	NO <sub>3</sub> _2
R <sup>2</sup>	0.9967	0.9994	0.998	0.9962	0.9997	0.9971
Detectionlimit (-logC)	5	5	6	6	4	5
Slope (mV/dec)	50.9	56.4(58*)	25.4	11.2**	-54.3(-60*)	-51.9(-51.9*)
Range (-logC)	1~4	1~4	1~5	1~5	1~4	1~4
Response time (sec)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 10	< 10
Repeatability (mV)	0.82	0.85	0.94	0.79	1.86	1.86
Reproducibility (mV)	2.54	1.50	3.04	3.01	1.86	1.85

었다. 부분적으로 막의 조성이 일정하지 않았기 때문으로 보인다. 두 질산 이온 전극의 성능은 거의 같다. 양액에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온은 가장 많이 필요한 양분으로서, 주로 사용되는 측정범위가 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> M 범위인데 두 전극 모두 좋은 성능을 보여주고 있다.

전반적으로 반응시간은 비슷하며 질산 선택성 막이 5초 정도 길다. 반복성에 있어서는 기기 측정오차인 1.5 mV 내외의 값을 보여주고 있으며, 재현성의 경우 전반적으로 두 배 정도 더 크지만, 예측 성능에 있어서 문제가 되는 것은 아니다.

나. 이온 선택성 계수 비교

그림 3은 칼륨전극의 고정 간섭법에 의한 선택계수 측정 결과이며, K\_1의 최저감응한계가 -200 mV 정도로 더 크며 10<sup>-7</sup> M에서 측정값이 상승한 것은 이론적으로는 불가능하지만, 증류수에서는 고분자막의 이온 활동도의 불안정으로 인하

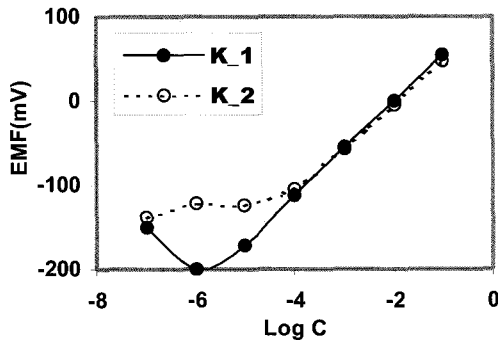


Fig. 3 Calibration plot of K<sup>+</sup> ISEs by FIM.

여 가끔씩 발생한다.

선택계수는 절대값이 클수록 우수하다. 그림 4, 5는 확장 고정 간섭법으로 측정한 결과이다. 앞서 고정간섭법의 결과 보다 다소 높은 선택계수를 보인다. 두 전극 간의 차이가 거의 없으나 K\_1이 근소하게 더 나은 선택성을 보인다.

위와 같은 측정법으로 구한 각 전극의 선택성 계수를 비교하기 위해 IUPAC에서 제시한 전위차계 측정에 의한 선택 계수 표에서 비슷한 조성의 막에 대한 선택계수를 참고로 하여 비교해 보았다(Table 5).

IUPAC에서 제시한 기준은 대부분 분리 용액법(Separate Solution Methods)이나 고정 간섭법으로 측정한 것이다. 고정 간섭법으로는 좋은 선택성을 보이던 칼슘과 질산 선택성 전극이 확장 고정 간섭법에서는 상당히 떨어진다. 여러 가지의 방해이온이 존재하는 양액에서는 선택성이 떨어진다는 것을 알 수 있으며 이것이 추가적으로 확장 고정 간섭법을 적용할

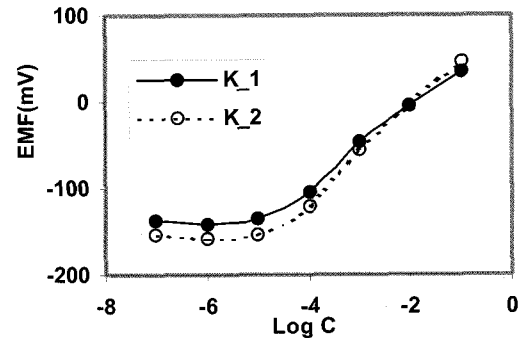


Fig. 4 Calibration plot of K<sup>+</sup> ISEs by EFIM (Solution I).

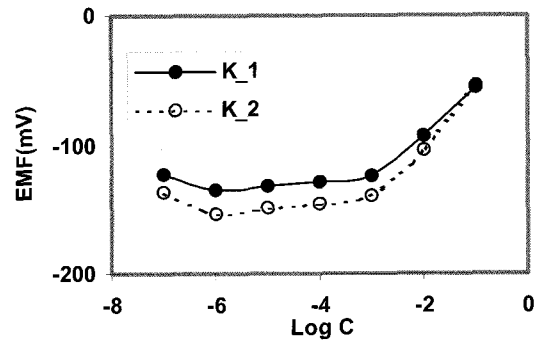


Fig. 5 Calibration plot of K<sup>+</sup> ISEs by EFIM (Solution II).

Table 5 Comparison of potentiometric selectivity coefficient (logK<sup>pot</sup>) by FIM and EFIM with IUPAC

(\*: Fluka co.)

ISE	K_1	K_2	Ca_1	Ca_2	NO <sub>3</sub> _1	NO <sub>3</sub> _2
	logK <sup>pot</sup> <sub>K<sup>+</sup></sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	logK <sup>pot</sup> <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> , Mg <sup>2+</sup>	logK <sup>pot</sup> <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
FIM	-1.75	-1.55	-2.45	-2.35	-0.8	-1.65
IUPAC	-1.85	-1.9	-4.1	-4.9*	-2.13	-2.6
EFIM	-2.04	-1.95	-1.8	-1.81	-1.98	-2.08

필요가 있었던 이유이다. 반대로 칼륨 선택성 전극은 상당히 높아지는 것을 볼 때 칼륨전극의 선택성은 양액에서 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

다. 양액 내 예측 성능 비교

그림 6은 각 전극의 양액 내 예측 성능 평가에 사용한 캘리브레이션 모델을 나타낸 것이다. 이 모델은 확장 고정 간섭법의 측정 결과 중 Solution 1의 결과를 토대로 만든 것으로, 양액 내에서 분석대상이온의 농도만 증가시키면서 실험한 결과이다.

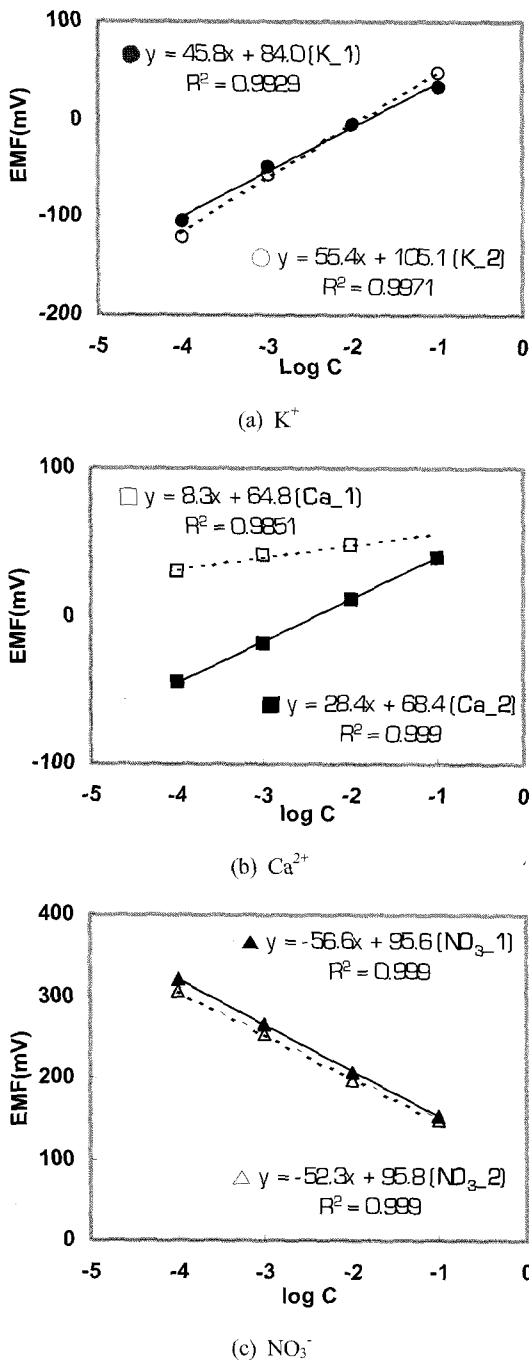


Fig. 6 Calibration curves for each ISE.

캘리브레이션 모델에 가중치를 두어 보정하였으며, 얻어진 모델을 이용하여 예측성능을 비교한 결과를 표 6, 7, 8에 나타내었다. 예측 성능 실험에서는 원액을 50%, 75%로 희석하여 측정하였다.

예측성능은 K\_1보다 K\_2가 더 우수하였으며, K\_2의 오차는 ±14% 이내로 K\_1에 비해 좋은 성능을 보였다(Table 6).

칼슘 선택성 전극은 Ca\_2막이 더 좋은 예측성능을 보였으며 ±13% 이내의 오차를 보여 적용가능하다고 판단하였다 (Table 7).

Table 6 Comparison of actual and K ISE - predicted concentrations

Dilution Rate (%)	Actual Concentration (mM)	Estimated Concentration (mM)		Relative Error (%)	
		K_1	K_2	K_1	K_2
50	2	1.31	2.27	-34.58	13.79
75	3	2.72	3.05	-9.36	1.72
100	4	5.58	3.45	39.62	-13.65

Table 7 Comparison of actual and Ca ISE - predicted concentrations

Dilution Rate (%)	Actual Concentration (mM)	Estimated Concentration (mM)		Relative Error (%)	
		Ca_1	Ca_2	Ca_1	Ca_2
50	3	3.52	3.33	17.18	11.22
75	4.5	4.13	4.92	-8.21	9.33
100	6	4.89	5.27	-18.49	-12.11

Table 8 Comparison of actual and NO3 ISE - predicted concentrations

Dilution Rate (%)	Actual Concentration (mM)	Estimated Concentration (mM)		Relative Error (%)	
		NO3_1	NO3_2	NO3_1	NO3_2
50	3.5	4.04	4.38	15.58	25.01
75	5.25	4.36	4.47	-16.91	-14.93
100	7	5.97	5.13	-14.72	-26.72

질산 선택성 전극의 예측 성능에서는 ±27% 이내의 상당한 오차가 발생하였는데, 이는 실제 사용 시 문제의 소지가 있다. NO3\_1이 더 우수하였으며, 오차는 15% 내외였다(Table 8).

라. 양액 내 수명 평가

K\_2막이 예상외로 10일 정도의 수명으로 측정되었고, 오히려 K\_1막의 수명은 30일 정도로 측정되었다(Fig. 7).

Ca\_2막의 수명은 25일, Ca\_1막은 10일 정도의 수명을 가진 것으로 측정되었으며 20일 이후에 전극 기울기가 마이너스로 바뀌었다(Fig. 8).

NO<sub>3</sub>\_1막은 10일이었고, NO<sub>3</sub>\_2막은 15일로 관찰되었다 (Fig. 9).

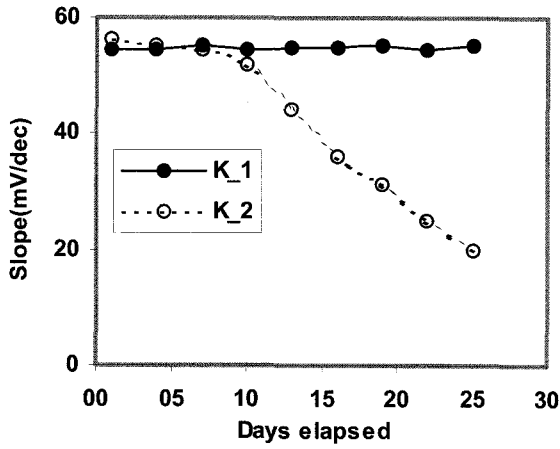


Fig. 7 Lifetime of potassium ISEs.

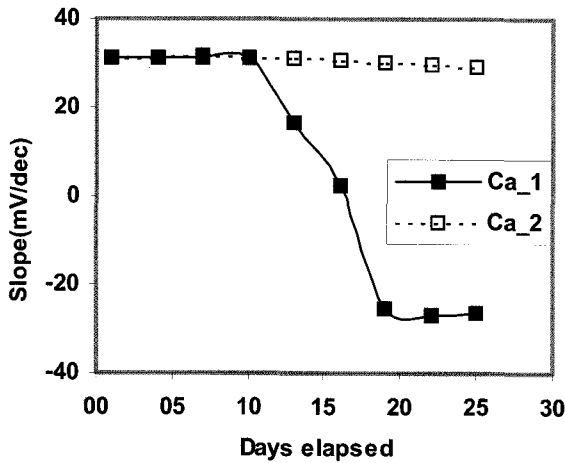


Fig. 8 Lifetime of calcium ISEs.

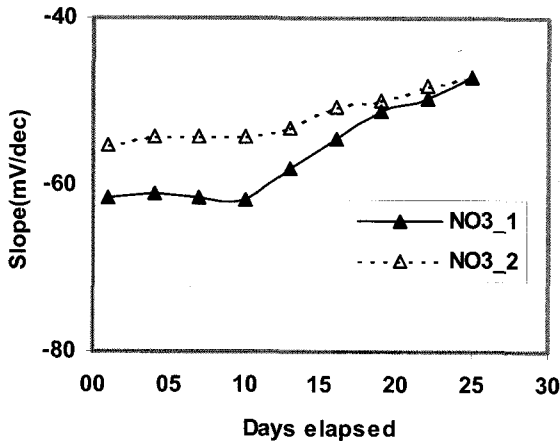


Fig. 9 Lifetime of nitrate ISEs.

## 요약 및 결론

시험된 막의 전극 기울기와 선택성은 양액 내의 이온 측정을 하는데 이용이 가능하였으며, 확장 고정 간섭법에 의한 선택성 계수 측정을 통해 실제 양액에 대한 선택성을 평가할 수 있었다. K\_2 막의 전극 기울기는 56.4 mV/dec로 K\_1보다 10.8% 정도 증가하였고, 확장 고정 간섭법에 의한 암모늄에 대한 칼륨 선택계수는 K\_1이 -3.0, K\_2가 -2.9로 둘 다 우수하였다. 하지만, K\_1의 수명은 30일 정도였으나, K\_2는 수명이 10일로 줄었다.

수명 증가를 위해 만든 Ca\_2의 전극 기울기는 11.2 mV/dec로 Ca\_1의 마그네슘에 대한 칼슘 선택계수는 44% 수준으로 떨어졌으나, 수명은 25일로 증가했다. Ca\_1의 선택계수는 -1.80, Ca\_2는 -1.81로 약간 떨어지는 것으로 나타났다.

NO<sub>3</sub>\_2의 기울기는 -51.9 mV/dec로 NO<sub>3</sub>\_1보다 4.4%정도 떨어졌으며, 인산에 대한 질산 선택계수는 -2.08로 NO<sub>3</sub>\_1보다 우수하였으며, 수명도 15일로 강화되었다.

본 연구의 결과는 순환식 양액재배 시스템에 적용시킬 수 있으며, 양액의 낭비 혹은 과잉으로 인한 피해를 막을 수 있을 것으로 사료되었다. 또한 양액 뿐 아니라 수질 환경과 관련된 센서로 활용할 수 있을 것으로 기대되었다.

## 참고 문헌

1. Ammann, D., P. Anker, E. Metzger, U. Oesch, W. Simon, M. Kessler, D.K. Harrison and J. Höper. 1985. Neutral carrier based silicone rubber membranes for H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> selective electrodes. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp.102.
2. Bae, Y. M. and S. I. Cho. 2002. Response of polymer membranes as sensing elements for an electronic tongue. Trans. ASAE 45(5):1511-1518.
3. Campanello, L., C. Colapicchioni, R. Crescenti M.P. Sammartino, Y. Su and M. Tomassetti. 1995. Sensitive membrane ISFETs for nitrate analysis in waters. Sens. Actu. B27(1-3):329-335.
4. Craggs, A., G. J. Moody and J. D. R. Thomas. 1974. PVC matrix membrane ion-selective electrodes. J. of Chem. Educ. 51(8):541-544.
5. Deyhimi, F. 1999. A method for the determination of potentiometric selectivity coefficients of ion selective electrodes in the presence of several interfering ions. Talanta 50:1129-1134.
6. Didina, S., L. Mitnik, N. Koshmina, A. Grekovich and K. Mikhelson. 1994. Lead-selective electrodes based on liquid ion-exchangers. Sens. Actu. B19(1-3):396-399.
7. Hong, U. S., H. K. Kwon, G. S. Cha, H. H. Nam, S. H. Chang and K. B. Chung. 1995. Benzothiazole substituted benzo-crown ether-based potassium ion-selective membrane electrodes.

- J. of the Korean Chem. Soc. 39(9):698-704. (In Korean)
8. Kim, G. Y. 2003. Application of a strip ion-selective electrode sensor for hydroponic nutrient solution analysis -  $\text{NO}_3^-$  analysis. J. of the Korean Soc. for Agricultural Machinery 28(4):335-342. (In Korean)
  9. Kim, H. J., J. W. Hummel, and S. J. Birrell. 2006. Evaluation of nitrate and potassium ion-selective membranes for soil macronutrient sensing. Trans. ASABE 49(3):597-606.
  10. Kim, M. K., K. H. Ryu, Y. S. Jang, and G. Y. Kim. 2002. Study on automatic mixing of nutrient solution using ion electrodes for closed-loop hydroponics. J. of the Korean Soc. for Agri. Machinery 27(5):425-432. (In Korean)
  11. Knoll, M., K. Cammann, C. Dumschat, M. Borchardt and G. Högg. 1994. Microfibre matrix-supported ion-selective PVC membranes. Sens. Actu. B20(1):1-5.
  12. Lee, H. L. 1986. Ion-selective electrodes. The magazine of the IEEK 13(1):36-43. (In Korean)
  13. Moody, G. J. 1985. Mechanistic studies of ion-selective electrodes. J. of Biom. Engi. 7(3):183-195.
  14. Ruzicka, J., E. Hansen and J. Tjell. 1973. The calcium selectrode employing a new ion exchanger in a nonporous membrane and a solid-state reference system. Anal. Chim. Acta 67:155- 178.
  15. Wegmann, D., H. Weiss, D. Ammann, W.E. Morf, E. Pretsch, K. Sugahara and W. Simon. 1984. Anion-selective liquid membrane electrodes based on lipophilic quaternary ammonium compounds. Microchim. Acta 84(1-2):1-16.