creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

수경재배용 휴대용 양액분석기 개발

Development of Portable Analyzer for Hydroponic Nutrients

2014년 2월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부 바이오시스템공학전공
김 원 경

수경재배용 휴대용 양액분석기 개발

Development of Portable Analyzer for Hydroponic Nutrients

김 원 경

국 문 초 록

안전하고 고품질의 농산물에 대한 요구에 대응할 수 있고 자동화된 작물재배가 가능한 기술로서 토양 없이 재배하는 양액 재배방법이 각광받고 있는 실정에서 환경오염 및 양분 유실방지를 위해 작물재배 과정 중 배출되는 폐양액을 회수해 재활용하는 방식인 순환식 수경재배가 지속가능한 농업생산에서 중요한 기술로 요구되고 있다. 완전한 순환식 재배관리시스템이 실현되기 위해서는 작물의 재배환경변화 및 생육단계에 따라 달라지는 양액 내 다양한 영양분의 농도를 개별적으로 측정하고 부족한 이온만 보충하는 정밀 배양액관리 기술이 중요하기 때문에 본 논문에서는 1)ISE센서어레이 기술과 마이크로 전자칩 기술을 이용하여 양액 내 주요영양분 중 질산태 질소, 칼륨, 칼슘의의 개별 농도를 동시에 정량적으로 측정할 수 있는 기술을 개발하고 2)농도예측알고리즘을 고안하여 현장적용에 적합하도록 휴대용 양액분석기를 설계제

작 하였다. 농도예측실험을 위해 먼저 검량선 작성실험을 진행하였다. 기존연구에서 선발하였던 이온선택성 반응물질을 직접 제작한 PVC 전극에 부착하여 만든 ISE전극을 이용하여 NO_3^-, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, PO_4^-이온이 복합적으로 존재하는 복합용액에서의 EMF신호를 검출하여 검량선을 작성 한 후 본 논문에서 고안한 2점 정규화방법을 이용하여 전극간의 변이를 최소화 시킨 후 파프리카양액(스파이킹, 희석)의 농도를 예측하였다. 또한 휴대용 기술로 활용이 용이한 ISFET 칩을 설계·제작하고 ISFET 칩에 적합한 광경화성 멤브레인을 선발하여 용액농도변화에 따른 전압의 반응특성에 대한 기초연구를 시행하였다. 이러한 실험을 통해 양액샘플의 농도측정가능성이 확인된 ISE센서어레이를 적용하여 현장에서 직접 측정이 가능한 임베디드 시스템인 휴대용 양액분석기를 제작하였으며 제작된 휴대용 양액분석기를 이용하여 파프리카 양액내의 질산태 질소와 칼륨이온의 농도를 예측하였다. 그 결과 질산태 질소전극과 칼륨전극은 표준분석법과 비교하여 각각 10%높게, 3.7% 낮게 예측되었으며 결정계수는 0.93, 0.99로 높은 모델설명력을 나타내었으며 표준오차는 32ppm, 24ppm으로 비교적 이온농도가 높은 파프리카 양액 측정에는 적용이 가능할 것으로 예상되었으나 추가적인 연구를 통해 오차를 더 줄여야 할 것으로 사료되었다. ISFET의 경우 표준용액에서 광경화성 NO_3, K 전극 모두 30mV/decade의 감도반응을 나타내었으나 칩 제작시 절연공정의 문제점이 나타나 휴대용 분석기에 적용할 수 없었고 추후에 ISFET의 휴대용분석기 적용연구를 추가적으로 수행해야할 것으로 나타났다.

주요어 : ISE, ISFET, 센서어레이, 2점 정규화방법, 임베디드 시스템
학 번 : 2011-21246

목 차

List of Tables ····· iii
List of Figures ····· iv

1. 서론 ····· 1

2. 연구목적 ····· 3

3. 연구사 ····· 4

4. 관련이론 ····· 10
4.1 ISE ····· 10
4.2 ISFET ····· 15

5. 재료 및 방법 ····· 18
5.1 ISE 기반 센서 어레이를 이용한 NO_3-K-Ca 정량검출연구 ····· 18
5.1.1 ISE 용 계측장치(자동화장치) 구성 ····· 18
5.1.2 ISE 전극제작 ····· 22
5.1.3 NO_3-K-Ca 정량검출 실험 ····· 24
5.2 ISFET을 이용한 양액이온 검출기술 기초연구 ····· 28
5.2.1 ISFET 칩 제작 ····· 28
5.2.2 ISFET 칩의 성능실험 ····· 34
5.3 휴대용 양액 분석기 개발 ····· 37
5.3.1 휴대용 양액 분석기 전용 전극 어레이 제작 ····· 37
5.3.2 신호처리 시스템 설계 및 UI 구성 ····· 39
5.3.3 휴대용 양액 분석기를 이용한 NO_3-K-Ca 동시정량검출 실험 ·· 46

6. 결과 및 고찰 ····· 47
6.1 ISE 센서 어레이를 이용한 NO_3-K-Ca 정량검출 실험결과 ····· 47
6.2 ISFET 칩의 성능실험 결과 ····· 58
6.3 ISFET 칩의 문제점 검토 ····· 63
6.4 휴대용 양액 분석기를 이용한 NO_3-K-Ca 동시정량검출 실험 결과 · 65

7. 요약 및 결론 ····· 68

8. 참고문헌 ····· 70

Abstract ····· 75

List of Tables

Table 5.1 The chemicals and composition for nitrate, potassium and pH ion-selective membranes ····· 22
Table 5.2 Activity coefficients of NO_3-N, K and Ca ····· 24
Table 5.3 Concentration range of macronutrients for calibration ····· 26
Table 5.4 Concentration range of macronutrients sample prepared for Paprika solution ····· 27
Table 5.5 Compositions of NO_3, K and Ca photocurable membrane ·· 34
Table 6.1 Regression equation between NO_3-K-Ca concentrations and EMF measurements for each NO_3-N, K, Ca electrode ····· 54

List of Figures

Fig. 4.1 Schematic diagram of a membrane electrode ····· 12
Fig. 4.2 Feature of an ISFET structure ····· 15
Fig. 4.3 Examples of I-V curves for pH-ISFET(left) and sensitivity curve of pH- ISFET(right) ····· 17
Fig. 5.1 Features of an automated test stand(left) and its sensing parts and peristaltic pump(right) ····· 18
Fig. 5.2 Block diagram of the test stand control system(left) and circuit diagram for voltage source buffering and impedance transformation(right) ····· 19
Fig. 5.3 Schematic diagram of the test stand ····· 20
Fig. 5.4 View of the operating program used for the test stand ····· 21
Fig. 5.5 Ion-selective membrane(left) and Ion-selective electrode(right) ·· 23
Fig. 5.6 Feature of double junction reference electrode(ORION) ····· 23
Fig. 5.7 Activity coefficients plot of NO_3-N, K and Ca ····· 25
Fig. 5.8 Comparison between relationship of concentration with EMF(left) and relationship of ion activity with EMF(right) (for NO_3-N) ····· 25
Fig. 5.9 Layout of Key layer ····· 29
Fig. 5.10 Size information of Key Layer ····· 29
Fig. 5.11 Procedure of ISFET chip mask layer ····· 30
Fig. 5.12 Drawing of process step for ISFET chip ····· 31
Fig. 5.13 Drawing of N layer(left) and contact layer(right) ····· 31
Fig. 5.14 Drawing of Au(left), pad(middle) and Pt layers(right) ····· 31
Fig. 5.15 Features of ISFET chip ····· 32
Fig. 5.16 Features of ISFET chip with wire bonding and epoxy coating 33

Fig. 5.17 Voltage circuit diagrams for detecting current signal (left : One stage circuit, right : two stage circuit) ····· 35
Fig. 5.18 Features of NI6009 daga logger(left) and reference electrode(right) ····· 36
Fig. 5.19 Drawing of internal reference electrode(up) and size information of PVC electrode body(bottom) ····· 37
Fig. 5.20 Prototype drawing of sensor array consisting of multiple ISE 38
Fig. 5.21 Features of ion-selective electrode(left) and ISE sensor array(right) ····· 38
Fig. 5.22 Block diagram of a prototype portable analyzer ····· 39
Fig. 5.23 Circuit diagram of voltage follower ····· 40
Fig. 5.24 Circuit diagram of voltage source buffering and impedance transformation ····· 41
Fig. 5.25 Circuit diagram of Sallen-Key Low pass filter ····· 41
Fig. 5.26 Interface of the AD7606 analog digital converter ····· 42
Fig. 5.27 Timing plot for the parallel interface ····· 43
Fig. 5.28 Flow chart of main program ····· 44
Fig. 5.29 Flow charts representing two different calibration methods of 2-point normalization(left) and simple linear regression methods(right) ····· 45
Fig. 5.30 Experimental setup using the prototype portable analyzer(left) and the view of the data displayed on the screen(right) ····· 46
Fig. 6.1 Response curves of two NO_3-N electrodes to different NO_3-N concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement(left) and baseline correction(right) methods ····· 48

Fig. 6.2 Response curves of two NO_3-N electrodes to different NO_3-N concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using the 2-point normalization method ····· 48
Fig. 6.3 Response curves of two K electrodes to different K concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement(left) and baseline correction(right) methods ····· 49
Fig. 6.4 Response curves of two K electrodes to different K concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using the 2-point normalization method ····· 49
Fig. 6.5 Response curves of two Ca electrodes to different Ca(left) and K(right) concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using the direct measurement method ····· 50
Fig. 6.6 Feature of Ca ion-selective electrode(ORION) ····· 51
Fig. 6.7 Response profiles of NO_3-N, K and Ca ISEs in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions ····· 52
Fig. 6.8 Response curves of three ISEs to different concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement(left :NO_3-N, right : K) ····· 53
Fig. 6.9 Response curves of three ISEs to different concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement ····· 54
Fig. 6.10 Schematic diagram(left) and algorithm procedure(right) of the 2-point normalization method used to measure real samples ····· 55
Fig. 6.11 Relationship curve between hydroponic target ion determined by ISEs and ion chromatography(up left : NO_3-N, up right : K, bottom : Ca) ····· 57

Fig. 6.12 Response curves of ISFET chip(left : Vds-Id curve, right : Vgs-Ids curve) ····· 58
Fig. 6.13 Voltage response curves of K membranes to different K concentration(left : photocurable membrane, right : PVC membrane) ····· 59
Fig. 6.14 Voltage response curves of K membrane to different K concentration with Two stage circuit ····· 60
Fig. 6.15 Voltage response curves of NO_3 ISFET chip to different NO_3 concentration(left : individual channel, right : multi channel) ····· 61
Fig. 6.16 Voltage response curves of K ISFET chip to different K concentration(left : individual channel, right : multi channel) 62
Fig. 6.17 Measuring points of ISFET chip for I-V curve ····· 63
Fig. 6.18 I-V curves measured at ISFET chip ····· 64
Fig. 6.19 Hardware parts of the developed portable analyzer ····· 65
Fig. 6.20 Screen view of the developed operation program ····· 66
Fig. 6.21 Relationship curve between target ion determined by the portable analyzer and by ion chromatography(left : NO_3-N, right : K) ····· 67

1. 서론

최근 토양오염을 비롯한 각종 환경오염, 건강 및 식품에 대한 관심증대와 농촌사회의 고령화에 따른 인력 수급 문제에 의하여 자동화가 가능한 수경재배 및 시설재배에 관한 관심과 수요가 증대되고 있다. 특히 시설원예가 채소생산기술로서 정착하면서 신선채소의 연중공급체제가 확립되었으나 대부분의 농가에서는 동일한 재배지에서 하나의 작물만을 계속해서 재배해야하기 때문에 다품종 재배를 위해선 많은 농지를 확보해야 하는 문제로 수경재배가 각광받고 있다.

이러한 수경재배 기술은 토양과 관계없이 재배가 가능하므로 90%이상이 토양병해에 의해 발생하는 연작장해를 배양액을 교체하는 것으로 비교적 쉽게 방제할 수 있고 지리적 요건이나 토양특성으로 작물재배가 불가능한 곳에서도 재배가 가능하며 경운, 제초 등의 작업이 필요하지 않으므로 노동력을 절감, 노동시간의 단축도 가능하다. 또한 수경재배에서 적절한 재배환경을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 작업환경이 청결하므로 상품성을 향상시킬 수 있으므로 최근 수경재배면적이 지속적으로 증가하고 있는 실정이다. 현재 농가에서 사용되고 수경재배 방식은 대부분 비순환 방식으로 배출양액의 잔여 비료성분으로 인한 환경오염 및 비료의 불필요한 과다사용의 문제점을 안고 있다. 특히, 과거에 비해 양분과 수분의 과다 사용으로 인한 환경오염 및 양분 유실을 방지하는 효율적 관리기술의 필요성이 높아지고 있어 작물재배 과정 중에 배출되는 폐양액을 회수해 재활용하는 방식인 순환식 수경재배가 지속가능한 농업생산에 서 중요한 요소로 부각되고 있다.

유럽과 일본 등의 수경재배 선진국의 경우는 하천 및 호수의 부영양화와 토양 및 지하수의 오염을 막기 위하여 폐양액의 배출을 규제하는 법규를 엄격히 시행하고 있다. 현행 순환식 수경재배시스템에 사용되는 양액관리기술은 전기전도도(EC)센서를 이용하여 이온의 전하량에 의한 전

기전도도를 측정하여 기준 농도에 맞도록 복합비료로 제조된 농축배양액을 첨가하여 전체적인 배양액 농도를 보정해주는 방식이 주로 사용되고 있지만(Kim, 2003) 이러한 전기전도도 기반 농도제어는 전체 이온의 단순 총합을 보정하는 방식이기 때문에 양액 내 개별 이온의 농도를 알 수 없으며 특정 성분이 저하되거나 높아지는 등 개별이온 농도의 불균형이 발생할 수 있기 때문에 작물의 생육단계에 따라 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등 효율적 관리가 거의 불가능하다. 또한 일반적으로 양액 내 개별이온의 농도 측정은 채취된 배양액 시료를 표준 분석실에서 고가의 분석기를 이용하여 이루어지기 때문에 분석시간이 오래 걸리고 그 비용도 높기 때문에 작물의 영양분을 적시에 조절하기 어려운 문제가 있다. 따라서 양액내의 개별이온 농도측정을 통하여 작물의 영양분을 적시에 조절할 수 있도록 하는 휴대용 장비를 이용한 측정기술이 요구된다.

양액 내 기별이온을 독립적으로 측정하기 위하여 국내외적으로 PVC 고분자막을 이용하는 ISE전극과 플로우시스템에서 적합한 ISFET 전극을 이용하여 개별이온을 측정하는 기술연구가 많이 진행되었지만 개별이온의 농도를 동시에 정량 측정하는 전극 어레이 기술개발이 시급한 실정이다. 또한 일부 현장에서 사용되는 이온선택성 전극은 고가이면서 수입품으로 순환식 양액재배 보급에 주요 장애로 작용하고 있는 실정에 국내의 보급형 휴대용 양액 분석기의 개발이 크게 요구된다.

2. 연구목적

본 연구의 목적은 완전한 수직형 식물공장용 생산시스템이 실현되기 위해서는 배양액 내 개별 영양소의 농도를 측정하고 부족한 영양소만 보충하는 정밀 배양액관리 기술을 필요로 하는 상황에서 이를 위해 식물생장에 필요한 요소인 주영양분 이온의 농도(NO_3^-, K^+, Ca^{2+})를 동시에 정량 측정할 수 있는 전극어레이 개발과 임베디드 시스템을 이용하여 현장에서 쉽게 측정할 수 있는 휴대용 양액 분석기를 개발하는 것이다. 또한 추후 진행되어야 할 휴대용 양액분석기의 범용성 및 적용성 연구를 위해 ISFET이라는 on-chip형 기술을 휴대용 양액분석기에 접목시킬 수 있도록 하는 기초연구를 수행하여 생육조건과 재배환경에 맞게 양액의 상태를 정밀하게 측정할 수 있는 센싱기술을 개발하는 것이다.

세부적인 목표로 1) 다인자 영양분 동시검출을 위한 센서어레이기술 연구 및 ISFET 칩을 이용한 양액이온 검출기술 기초연구 2) 임베디드 시스템을 이용한 휴대용 장비개발을 주요 연구 목표로 설정하였다.

3. 연구사

수경재배방식은 작물을 재배하면서 배출되는 배액의 폐기 또는 회수 여부에 따라 비순환식 수경재배와 순환식 수경재배로 구분된다. 최근 들어 농업을 비롯한 모든 산업에서 환경을 보전하기 위한 친환경 기술 개발이 활발히 진행되고 있고 수경재배에서도 작물재배에 사용하고 남은 폐양액의 배출을 최소화하기 위한 친환경 순환식 수경재배 기술 개발에 대한 연구가 이루어지고 있다. 농가에서 양액 제조에 소비되는 비료, 수자원 비용이나 환경적 측면에서 비순환식 수경재배에 비해 순환식 수경재배가 더욱 유리함에도 불구하고 폐양액을 재사용하기 위해서는 정밀하게 관리되어야 하기 때문에 순환식 수경재배 이용이 저조한 실정이다.

순환식 수경재배를 위해서는 폐양액을 재활용 할 수 있도록 폐양액의 물리화학적 특성을 회복시키고 병원균과 잔여물을 여과하는 처리가 필요하며 선진국에서는 이러한 기술이 안정화 단계에 이르러 수경재배면적의 대다수가 순환식 수경재배를 이용하고 있다. 우리나라의 경우 폐양액 재활용 처리에 대한 연구와 기술이 부족하고 상업적인 기술 기반이 확보되지 않아 폐양액 재처리를 위한 분석과정이 복잡하고 느리며 비용이 많이 드는 실정이다. 이로 인해 농가에서는 분석과정을 생략하고 간단히 양액의 전체 농도를 맞추어주는 수준의 재활용 처리를 하여 작물 재배에 사용하고 있는데, 이러한 연구의 일환으로 Savvas 등(1999)은 전이온농도(EC), 양액의 pH, 양액농도 비율 정보를 이용하여 양액의 개별이온의 농도를 예측하는 모델을 제시하였다. 선형회귀분석을 이용하여 EC값을 바탕으로 전체염농도를 예측하고 HCO_3농도로 양액의 pH를 예측하여 양액 내의 무기이온농도와 타겟이온농도를 맞출 수 있는 처방법 알고리즘을 제안하였다. 이렇게 제안된 알고리즘은 컴퓨터로 제어되는 자동화 시스템에 탑재되어 추후의 양액제어 시스템과제에서 사용될 수 있을 것으로 예상하였다.

Domingues 등(2012)은 수경재배를 통한 상추생산에서의 품질평가에 있어서 pH와 양액의 농도를 제어하는 자동화 시스템 개발에 관한 연구를 수행하였다. 기존의 토양에서의 상추재배법과 비교하여 자동제어시스템은 양액의 pH와 EC조절의 효율성에 있어서 효과적이고 기존 재배방법의 대안으로써 충분히 가능할 것으로 예상하였다. 또한 주영양소의 동시측정 가능성을 관점으로 봤을 때는 높은 수준의 동시측정 알고리즘 개발의 필요성에 대하여 제시하였다.

국내의 순환식 수경재배의 양액 자동조제 공급시스템은 대부분이 배양액의 전기전도도(Electricity Conductivity, EC)를 측정하여 기준농도에 맞도록 농축 원액을 첨가하여 전체적인 무기이온들의 총합을 보정해주는 방식이다(농림부, 2006). 하지만 생육이 왕성한 식물공장시스템에서는 EC로만 제어될 경우 무기이온 간의 불균형이 빠르게 나타나는 관계로 낭비되는 비료의 양이 매우 많기 때문에 이러한 문제점을 해결하기위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Kim 등(2002)은 투입되는 비료량을 줄이고 배출되는 오염을 극소화하기 위하여 상용의 이온전극을 이용하여 이온별 농도를 측정할 수 있는 양액 상태의 온라인 계측모듈을 개발하고 양액의 이온별 농도를 조절할 수 있는 조제 알고리즘을 개발하는 연구를 수행하였다. 하지만 전극 내구성, 간섭이온으로 인한 측도설정 문제로 인해 각각의 이온을 정량 측정할 수 있는 전극과 정확한 배액성분 측정을 위한 자동측도설정모듈 개발연구가 요구되었다.

Dornenu 등(2004)은 수경재배에서 양액관리시 개별이온을 측정할 때 사용되는 이온전극(ISEs)의 켈리브레이션과 데이터 수집 및 급액시스템을 컴퓨터를 이용하여 자동으로 처리하는 제어시스템 제시하고 유량, 인젝터와 전극표면 사이의 거리등 시스템에 영향을 줄 수 있는 파라미터를 효과적으로 적용하여 순환식 양액제어 시스템의 이온전극으로 양액의 상태를 파악하고 컴퓨터를 이용한 실시간 처방의 가능성을 제시하였다.

Gieling 등(2005)은 환경오염을 줄이고 보다 효율적인 양액관리를 위해 폐양액 내 개별이온의 농도를 작물생장에 알맞게 일정하게 유지하여 공급한다는 이론을 바탕으로 피드백시스템을 제시하였다. 시스템은 식물생장에 적합하였으나 이온측정 센서인 ISE와 ISFET을 이용한 측정시스템의 안정성과 측정센서의 수명에 대한 연구는 추가적으로 진행되어야 할 것으로 보여 졌다.

Hwang 등(1998)은 퍼지제어기를 이용하여 온도, 습도, 일사량, 생육시기, EC등의 생육정보를 바탕으로 양액의 공급량 및 농도를 제어함으로써 작물생육에 적절한 양액을 공급하는 양액 공급 시스템을 개발하였다. 정밀한 액체계량을 위하여 오버플로우식 액체 정밀 계량장치를 개발하여 양액 자동조제 및 공급시스템을 개발하였는데 예측된 양액농도를 조제하는 알고리즘은 시행착오법을 거쳐서 작성된 9개의 규칙을 통한 퍼지제어 알고리즘을 사용하였다.

순환식 수경재배에는 대부분 사용되고 있는 양액의 전이온농도(EC)제어방식 외에 양액 내 무기이온농도를 개별로 제어하는 양액관리 방식이 있다. 전이온 농도제어에 의한 양액관리에서는 재배기간이 장기화됨에 따라 무기이온간의 균형이 붕괴되어 작물의 생육과 수량이 저하되는 것이 종종 관찰되기 때문에 적당한 시기에 양액을 반량 또는 전량 교체하여 양액 조성을 조절해야 하는데 반해 양액 내 무기이온 농도를 개별로 제어하는 양액관리 방식은 비교적 양액 교환횟수가 줄고 수량이 증대되는 이점이 있다. 일반적으로 양액 내 개별 이온 농도의 측정은 샘플링된 시료를 분석실에서 이온분석기를 이용하여 이루어지기 때문에 분석시간이 오래 걸려 생육단계별로 필요한 무기이온의 농도를 실시간 또는 적시에 조절하기 어려운 문제가 있다. 따라서 전기전도도, pH 전극과 같이 질산태 질소(NO_3-N), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 등 작물생육에 필요한 다양한 영양분의 농도를 현장에서 쉽고 빠르게 측정하는 센서기술이 필요하다.

Kim 등(2006a;2006b)는 이온선택성 전극(ISE, ion-selective electrode)을 시료에 직접 담궈 다양한 이온의 농도를 개별적으로 측정하는 연구를 함으로써 휴대용으로 작게 제작할 수 있기 때문에 현장 적용형 기술로의 유용성을 제시하였다. 또한 Kim 등(2006b)은 이온선택성 전극기술을 토양 내 질산과 칼륨 측정에 적용이 가능한지 보고하였으며 그 유용성을 확인하였다. 이온선택성 전극은 원리적으로 전극체 내부 충전용 액과 측정 시료 사이의 고분자 막(멤브레인) 사이에 발생하는 기전력(EMF, electromotive force)이 특정이온의 농도에 따라 바뀌는 원리를 이용하는 데, 고분자 막을 제조할 때 사용된 전기활성 물질 종류에 따라 용액 내 특정이온의 농도를 측정할 수 있다. 이러한 고분자 막 제조기술은 Craggs 등(1974)이 제안한 균일 PVC 멤브레인 제조기술을 기반으로 하여 최근에 활발히 실용화되고 있다.

Kim(2003)은 양액 내 질산이온 분석을 위해서 내부전해질 용액이 필요 없는 스트립(Strip)형 이온선택성 전극 센서를 개발하여 NO_3^-, NH_4^+, K^+, Mg^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 이온선택성 전극의 반응특성을 다채널 A/D변환기와 전위차계를 이용하여 이온 성분별 농도 측정가능성을 구명하였고 10%의 오차가 발생하지만 기존의 상용센서와 비교하여 가격절감의 효용성을 보고하였다. 하지만 K^+, Mg^{2+}용 이온전극의 경우 NH_4^+ 이온에 대한 낮은 선택성으로 인해 측정의 한계성을 확인하였다.

Kim 등(2010)은 미지의 농도를 예측하는 방법 중의 하나인 Gran's Plot을 이용하여 실제 수경재배에서 양액의 NO_3-N와 K 농도범위 내에서 양액 내 NO_3-N과 K이온을 측정할 수 있는 가능성을 제시 하였다. 하지만 실제 농도예측시험에서는 10~40% 정도의 예측값의 차이가 발생하였으므로 농도예측성능을 높일 수 있도록 하는 전극 보정 알고리즘이 제시되어야 할 것으로 예상되며 질산과 칼륨 영양분외에 인산의 경우도 식물체 성장에 필요한 주영양분으로 순환식 양액재배시스템에서 측정이 필요한 원소이다. 하지만 인산의 경우 질산과 칼륨이온과는 다르게 인산이온에 만족스럽게 선택적으로 반응하는 화학물질은 아직 보고되지 않았기 때문에 Kim 등(2007a;2007b)은 고분자막 타입이 아닌 고체타입의 코

발트 물질을 이용하여 인산을 검출하였다. 또한 Kim 등(2013)은 컴퓨터를 기반으로 전극을 자동으로 세척하고 측정하는 방식을 이용하여 시료 준비의 일관성과 센서 캘리브레이션의 용이성으로 인하여 전극의 정화고와 정밀도를 개선하였다.

Sokalski 등(1999)는 Ca이온에 선택적으로 반응하는 PVC 고분자 막을 이용하여 ISE 전극의 내부용액 성분과 농도에 따라 Ca 검출한계를 10^{-8}M까지 낮출 수 있도록 이온반응을 유도하는 연구를 통해 Ca를 선택적으로 측정할 수 있는 가능성을 제시하였다. 또한 전극에서 가장 최적의 반응을 나타내기 위해서는 정확한 선택성계수의 측정이 이루어져야할 것으로 당부하였다.

또한 배양액의 pH는 수경재배시에 작물의 종류, 생육시기, 용수의 질적 변화 등에 따라 변하기 때문에 Kim 등(1995)은 양액관리의 정확성과 생력화, 생산성 향상과 고품질 농산물 생산을 위해 연속적으로 EC와 pH(Cai 등, 2000)를 측정하는 양액자동조절장치 개발 연구를 통해 수경재배시 EC와 pH조절의 중요성을 제시하였다.

최근에는 완전한 순환식 양액재배를 위한 자동 측정시스템의 일환으로 암모늄(NH_4), 칼륨, 나트륨(Na), 질산 등 다양한 영양분을 동시에 온라인으로 측정하기 위한 전자혀(electronic tongue) 기술을 적용하는 사례가 보고되고 있다(Gutierrez 등, 2007).

Gutierrez 등(2007)은 양액 내 다양한 무기이온 농도조건에서 특정이온을 선택적으로 정량측정하기 위한 연구로 고분자 막 기반의 ISE전극과 화학적으로 유사한 조성을 가지지만 비교적 준비가 쉽고 빠른 광경화성 막을 이용한 ISFET 전극을 이용한 양액 내 다양한 무기이온 농도조건에서 개별 이온을 선택적으로 측정할 수 있는 어레이(Array) 신경망 기반 측정모델을 제안하였다.

Gallardo 등(2003)은 비 선택적으로 반응하는 이온 전극 어레이를 FIA 기술에 접목하여 여러 물질이 혼합되어있는 수용액의 분석에 베이지안 정규화법을 바탕으로한 신경망분석 기술을 적용하여 질산과 암모늄을 선택적으로 분석할 수 있는 모델을 제시하였다.

Bae 등(2002)는 나트륨, 칼륨, 칼슘, 망간 등과 선택적으로 반응하는 멤브레인 형태의 전기활성물질을 이용하여 6개 전극의 동시 측정을 통해 맛을 정량화 하고 와인의 맛을 7가지 맛을 통해 감별하는 전자혀 기술을 개발하였다. 이러한 연구를 통해 용액내의 여러 가지 이온의 동시 정량 검출의 가능성을 제시하였다. 이렇게 개발된 전자혀 센서어레이 기술을 바탕으로 Bae 등(2005)은 각각 두 개씩의 양이온과 음이온 선택성 멤브레인과 수소이온 선택성 멤브레인, 즉 5개의 이온선택성전극 어레이의 동시 측정을 통해 신맛과 짠맛을 구별하여 와인의 맛 감별에 적용함으로써 이온선택성 센서어레이 기술을 통해 맛센서 개발이 가능함을 제시하였다.

Kim 등(2007)은 온실 내의 순환식 양액재배를 위한 시스템개발의 일환으로 양액 내의 비중이 높은 NO_3^-, K^+, Ca^{2+}이온의 농도를 측정하는 연구를 시행하였다. 각각의 측정대상 이온에 대한 이온 선택성 막의 감응특성, 선택성, 내구성을 모두 충족시킬 수 있는 센서를 개발하고자 하였고 또한 이온의 미세 전류 신호를 측정하기 위해 완충회로, 증폭회로, 필터링 회로를 설계 제작하였으며 실제 양액에서의 적용 실험을 통하여 확장 고정 간섭법을 이용하여 예측성능을 평가하였다.

Froster 등(1991)은 4개의 전극 어레이에서 얻은 값을 바탕으로 비선형 최적화 기술로써 니콜스키 식을 이용한 동시측정 모델을 제시하였다. 또한 컴퓨터 기반 모델사용으로 정확성과 정밀성이 증대되므로 높은 신뢰성을 얻을 수 있었다. 하지만 동일한 조건의 전극과 높은 선택성을 확보한다면 예측이 더욱 용이해질 것으로 판단하고 있다.

또한 R. Badlishah Ahmad 등(2010)은 현장적용에 용이하도록 마이크로 컨트롤러를 이용하여 데이터를 수집할 수 있는 휴대용 임베디드 센싱 시스템을 개발하여 Cu ISE를 이용한 EMF 센서수집이 가능토록 하였다.

4. 관련이론

4.1 ISE

여러 가지 형태의 이온선택성 전극 중 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.

Craggs 등(1974)이 PVC(poly vinyl chloride) 고분자 막에 각종 전기 활성물질을 도핑한 기능성 막을 이온 전극의 감응 소자로 이용한 이래, 고분자 막을 이용한 전극의 개발에 관한 수많은 연구가 진행되고 있다. 고분자 막에 각종 전기 활성 물질(electroactive substance)을 도핑하여 제조한 기능성 고분자 막은 이온들과 반응하여 막 전위차(membrane potential)를 발생시키며, 막 전위차에는 이온의 정량적 정보가 담겨 있다. 이것을 공식화 한 것이 식(1)의 Nernst 방정식이다.

$$E = E_0 + 2.303\frac{RT}{Z_A F} log a_A \qquad \text{식(1)}$$

E_o = Cell constant(mV)
E = Cell potential(mV)
R = Ideal gas constant(=8.314 J/mol K)
T = Temperature(K)
F = Faraday constant(=9.65 x 10^4 C/faraday)
Z_A = charge number of response ion
a_A = Activity of response ion

$2.303RT/Z_AF$ 는 Nernst 계수라고 불리는데, 이온전하가 1 이고, T = 298K(25℃)일 때에는 0.05916 volt의 값을 가진다. 만약 용액에 다른 방해이온이 섞여 있을 경우에는 선택계수 K^{pot}를 도입하여 식(2)와 같이 Nicolsky-Eisenman 방정식을 사용한다.

$$E = E_0 + 2.303\frac{RT}{Z_AF}log[a_A + \sum_B K_{A,B}^{pot}(a_A)^{\frac{Z_A}{Z_B}} \qquad \text{식(2)}$$

E_o = Cell constant(mV)
E = Cell potential(mV)
R = Ideal gas constant(=8.314 J/mol K)
T = Temperature(K)
F = Faraday constant(=9.65 x 10^4 C/faraday)
Z_A = charge number of response ion
Z_B = charge number of interfeing ion
a_A = Activity of response ion
a_B = Activity of intrerfering ion
$K^{pot}{}_{ij}$ = Selectivity coefficient of response ion in interfering ion

아래 그림 4.1은 고분자 막 장치의 막 장치의 개략도이다. 고분자 막 장치는 기준전극, 이온 선택 전극, 고분자막, 그리고 전압계로 이루어져 있다. 막의 전위를 직접 측정할 수 없기 때문에, 기준전극과 ISE의 전위차를 측정하여 농도의 로그스케일에 대한 전위차 변화 그래프를 얻게 된다.

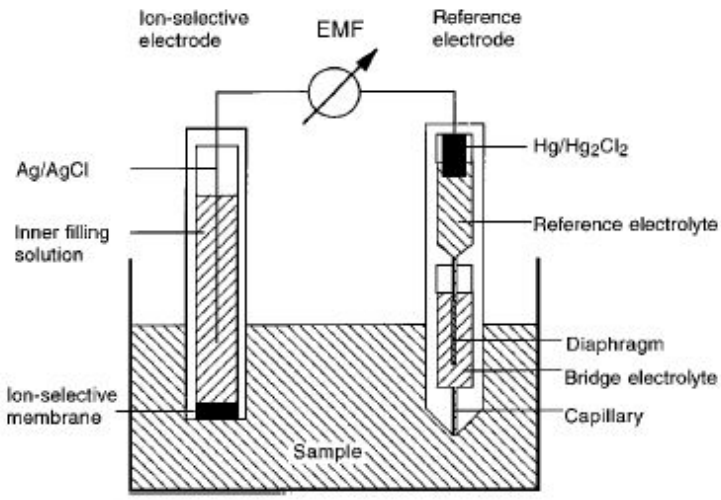


Fig. 4.1 Schematic diagram of a membrane electrode (Sokalski 등, 1999)

선택성(Selectivity)은 센서성능에서 핵심요소이다. 하지만 측정하고자 하는 인자에만 반응하는 센서를 찾아내는 것을 거의 불가능하기에 오히려 측정인자에는 주요하게 반응하고 유사인자에는 제한된 반응을 나타내는 센서를 찾는 것이 더욱 일반적이다. 이온선택성전극(ISE)은 특정이온에 반응하지만 대부분의 전극은 다른 유사이온에 의해 간섭이 발생할 수 있는데 이러한 간섭정도는 식(3)과 식(6)와 같이 전극전압과 선택성계수, $k_{i,j}$로 이루어진 니콜스키-아이즌맨(Nicolskii-Eisenman)식으로 나타낼 수 있다

$$\mathrm{EMF} = E_o + E_J + S\log\left[a_i + \sum K_{ij}(a_j)^{Z_i/Z_j}\right] \qquad \text{식(3)}$$

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 response ion(M)
a_j = Activity of interfering ion(M)
Z_i = charge number of response ion
Z_j = charge number of interfering ion
K_{ij} = selectivity coefficients

식(3)은 $E = K + S\ log[ion]$ 이라는 일반식으로 표현할 수 있는데 E와 S는 전지의 기전력, Nernstian 기울기이며 [ion]은 이온의 농도이다. 정확히 말하면 실제적인 열역학적 Nernstian 반응을 나타내는 이온의 '활동도(a_i)' 이다. 활동도는 활동도 계수 γ와 농도의 곱인 $a_i = \gamma[ion]$으로 나타낼 수 있다. 여기서 γ는 용액 안에서 이온들 사이의 상호작용을 추정하는 Debye-Hückel 이론으로부터 계산될 수 있으며 Debye-Hückel 방정식은 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$-\log\gamma_i = \frac{(A z_i^2\sqrt{I})}{(1+Ba\sqrt{I})} \qquad \text{식(4)}$$

A = theoretical constant, 0.5085 (298 K)
B = theoretical constant, 0.3281 x 10^7
a = ion size parameter(Å)
z = charge of ion
I = ionic strength

이온강도 I는 용액 내의 총 이온의 농도로서 그들의 전하량에 따라 가중이 주어지며 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$I = \frac{1}{2}\sum [ion]_{i,j} z_{ij}^2 \qquad \text{식(5)}$$

이온선택성전극의 선택성을 설명할 수 있는 지표인 선택성 계수 $K_{i,j}$는 '두점-혼합용액방법'으로 결정될 수 있다. 먼저 0.001M 주이온의 용액에서 전지전위가 측정되고(E_i), 0.001M 주이온과 0.1M 또는 0.01M 잠재적 간섭이온이 혼합된 용액에서 전지전위(E_j)가 측정되는 데 이러한 측정값과 다음 식(6)을 이용하면 선택성계수를 계산할 수 있다.

$$K_{i,j} = 10^{(E_j - E_i)/S} \frac{a_i}{a_j^{Z_i/Z_j}} \qquad \text{식(6)}$$

a_i = activity of 0.01M response ion

a_j = acitivy of 0.1M interfering ion

E_i = EMF measured with solution of 0.01M response ion(mV)

E_j = EMF measured with solution of 0.01M interfering ion(mV)

S = Nernstian slope obtained with 0.01M and 0.1M response ion solutions(theoretically, $59.16/z_i$ mV/decade)

4.2 ISFET

ISE센서와 더불어 FET형 이온센서 즉, ISFET(Ion Sensitive Field Effect Transistor)나 FET형 바이오센서 등 FET의 원리를 이용한 센서가 근래에 와서 상당한 관심을 집중시키면서 급속한 발전을 하고 있다. 그 이유는 소형, 경량, 전압 측정형, IC제조공정으로 정교하게 또 좋은 규격성을 갖고 제조되며 , 신속한 응답 특성 ,유리한 지능화 특성 등 많은 장점을 가지고 있기 때문이다. ISFET은 Bergveld(1972)의해 처음으로 센서로서의 측정 가능성이 입증된 이래로 최근에 H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} 등 감지용의 여러가지 ISFET와 포도당, 요소, 지질, 페니실린, 자당 등 감지용의 FET형 바이오센서에 관한 연구 결과가 다수 보고되고 있다(농림부, 2012). 그림 4.2는 ISFET의 단면도를 나타낸다.

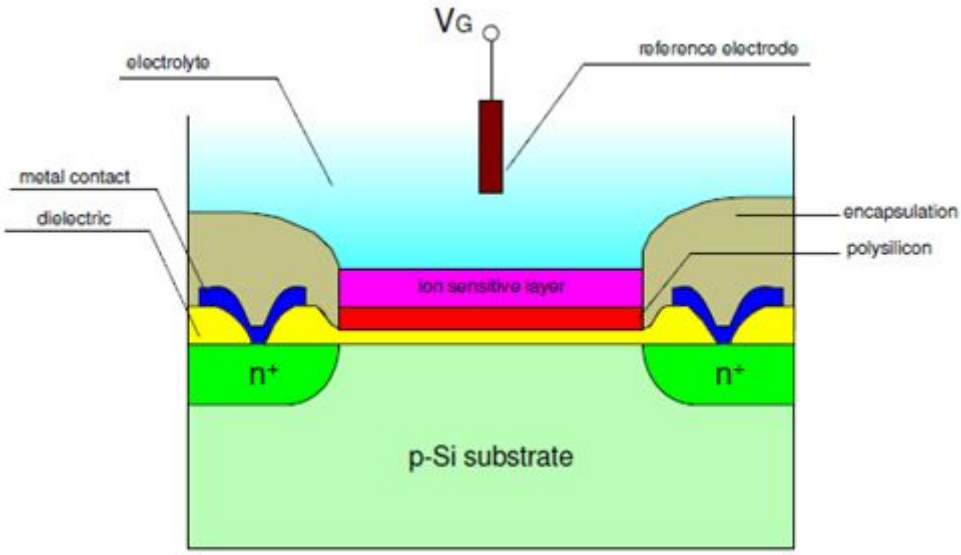


Fig. 4.2 Feature of an ISFET structure(Arkadiy M, 2003)

ISFET 는 MOSFET의 게이트 금속전극이 이온감지막과 기준전극(reference electrode)으로 대치된 것으로 이들은 동작 특성도 서로 비슷하다. MOSFET의 유효게이트 전압이($V_G - V_T$)인데 ISFET의 유효 게이트 전압은 ($V_R - V_T^{'}$)이다. 여기서 V_T 및 V_R은 각각 MOSFET 및 ISFET의 문턱 전압(threshold voltage)이다. V_T는 피측정용액과 이온감지막의 계면 전기화학적 전위차 (V_N)가 V_T에 더해진 것이다. 이 V_N은 앞의 ISE이론에서 설명한 식(1)' 즉, Nernst식으로 주어진다.

$$V_N = V_0 \pm 2.303\frac{RT}{nF}log\alpha_i \qquad \text{식(1)'}$$

여기서, V_0는 상수항이고, α_i는 이온활동도(ion activity)이다.

$$V_G - V_T \rightarrow V_R - V_T^{'} = V_R - aX - b \qquad \text{식(7)}$$

여기서, $\alpha = 2.303\frac{RT}{nF}$, $X = \log\alpha_i$, b는 V_T 및 기준전극과 용액과의 계면전위차 등을 포함하지만 이온농도와는 무관한 상수항이라 볼 수 있다. 따라서 식(7)을 잘 알려진 MOSFET의 전류-전압 특성식에 적용함으로써 ISFET의 전류-전압 특성식을 얻을 수 있다.

$$I_D = \beta(V_R - aX - b)V_D \text{ (선형영역)} \qquad \text{식(8)}$$

$$I_D = \frac{\beta}{2}(V_R - aX - b)^2 \text{ (포화영역)} \qquad \text{식(9)}$$

여기서, $\beta = \frac{\mu W C_0}{L}$ 인데, μ는 채널내의 캐리어 이동도, C_0는 게이트 단위면적당 정전용량, W 및 L은 각각 게이트의 폭과 길이이다.

식 (8) 및 식 (9)에서 적당한 V_R 및 V_D를 인가하고 일정온도를 유지시키면 이온농도의 변화는 곧 드레인 전류(Io)의 변화로 나타난다. 즉 I_D

의 변화를 측정함으로써 이온농도 변화를 구할 수 있다.

그림 4.3은 pH-ISFET의 $I_D - V_D$ 특성 곡선(left)과 pH 감응특성(right)를 예로서 나타낸 것이다.

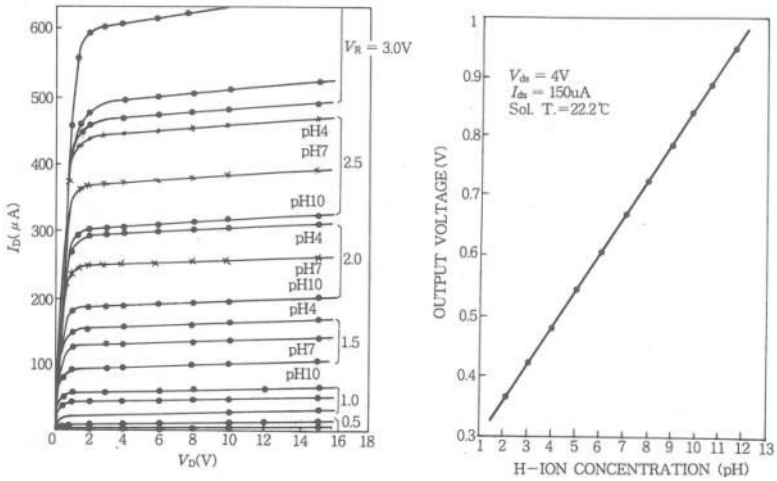


Fig. 4.3 Examples of I-V curves for pH-ISFET(left) and sensitivity curve of pH- ISFET(right)

5. 재료 및 방법

5.1 ISE 기반 센서어레이를 이용한 NO_3-K-Ca 정량검출연구

5.1.1 ISE용 계측장치(자동화장치) 구성

시험용액에 존재하는 다양한 이온의 농도를 어레이로 동시에 반복적으로 측정하기 위하여 선행연구(Kim 등, 2013)에서 제작한 그림 5.1과 같이 컴퓨터를 기반으로 한 자동화 시험 장치를 사용하였다. 이를 통하여 시험용액의 공급과 전극의 세척이 용이해졌고 한번에 8개의 센서에서 측정된 데이터를 컴퓨터에 자동 저장하도록 하였다. 이렇게 제작된 자동화 시험장치는 전극을 세척하는데 필요한 테프론 재질의 용기(Pan), 데이터 수집과 장치의 제어를 위한 컴퓨터와 데이터수집보드, 전극의 켈리브레이션과 세척을 위한 스테인레스 버킷(bucket), 버킷내의 용액공급을 위한 정량펌프 및 3-way 솔레노이드벨브, 시료용액의 교반과 전극 세척을 위한 모터와 회전속도 제어를 위한 모터드라이버로 구성되었다.

Fig. 5.1 Features of an automated test stand(left) and its sensing parts and peristaltic pump(right)

전극의 자동세척은 시료 용기 내에 일정 깊이로 설치된 전극에 세척용액이 자동으로 공급(62ml/min)되고 일정시간 동안 팬을 저속(30rpm)으로 회전시켜 전극 표면에 묻어있는 잔유물을 제거하였으며 이후 고속(300rpm)으로 회전시켜 남아있는 기존용액을 원심력으로 배출하도록 하였다. 모터의 속도는 그림 5.2에 나타난 바와 같이 NI 모션제어보드와 모터 드라이버를 이용하여 설정된 명령에 따라 변경되도록 하였다. 세척용액과 측정용액의 자동 공급은 버킷에 담겨진 시료 용액을 정량펌프 3-way 솔레노이드 밸브와 밸브 릴레이를 이용하여 자동으로 실행되도록 하였다(그림 5.3).

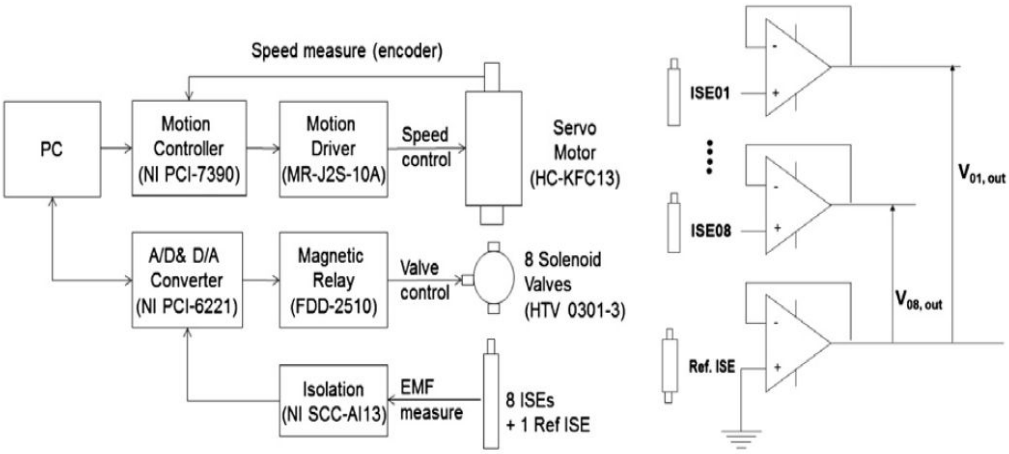


Fig. 5.2 Block diagram of the test stand control system(left) and circuit diagram for voltage source buffering and impedance transformation(right)(Kim 등, 2013)

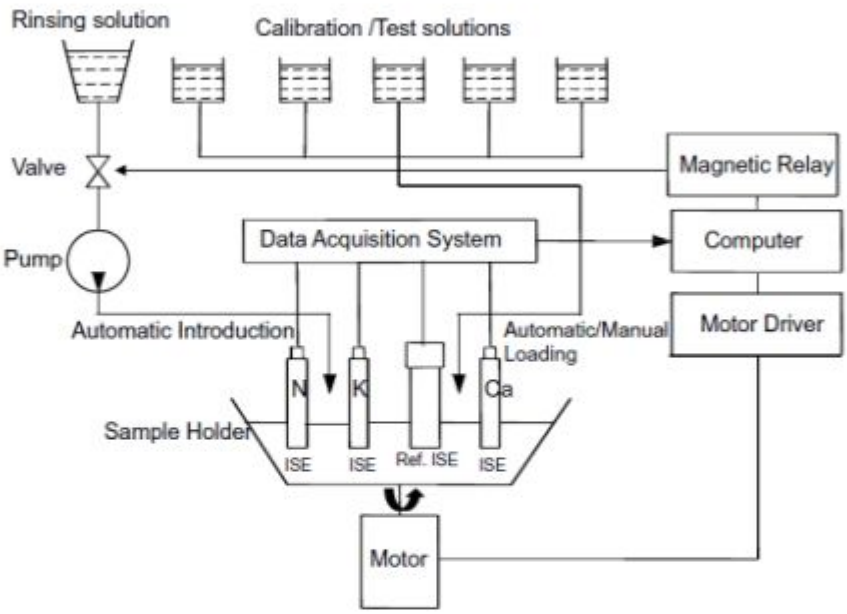


Fig. 5.3 Schematic diagram of the test stand(Kim 등, 2013)

자동화장비를 이용하여 측정된 전극의 기전력(EMF)값은 데이터로거를 통하여 표본 측정비율(sampling rate) 100Hz로 수집되었다. 컴퓨터에 저장되는 측정값은 시료용기에 용액이 공급된 후 60초 시점에서 때 0.1초 간격의 10개 데이터를 평균한 3점의 값, 즉, 60.0, 60.1, 60.2초일 때의 값을 컴퓨터의 저장하였고 데이터 분석은 각 처리에어 얻어진 3점의 값을 평균하여 사용하였다. 자동화시험장비에서 사용된 프로그램 역시 선행 연구(김 등, 2013)에서 개발한 프로그램을 탑재했는데 크게 3가지의 시험, 즉, 전극의 감도(Sensitivity), 선택성(Selectivity), 시료적용시험(Sample test)이 반복적으로 수행되도록 NI LabVIEW(ver 9.1, National Instruments, USA) 소프트웨어를 이용하여 프로그래밍 되었다. 전극세척과 측정이 그림 5.3과 같은 순서도에 기반하여 자동으로 이루어지도록 설계되었고 그림 5.4와 같은 사용자 입력형 프로그램 환경에서 운용되었다. 또한 양액시료외에도 토양 추출물, 일반 용액 시료 등 다양한 시료에 적용될 수 있도록 메뉴구성이 범용성을 갖는다. 본 논문에서는 Extract

메뉴를 사용하였는데 이 메뉴의 기능으로는 세척용액이 자동으로 공급되고 측정시료는 작업자가 측정부에 직접 투입하도록 하는 방식이다. 실제 시료 측정에서 수동으로 시료를 투입한 이유는 제작된 자동시험장치는 시료를 담는 버킷이 8개로 제한되어 있어 보다 많은 시료를 투입하는데 어려움이 있지만 이 Extract 메뉴를 사용하면 버킷대신 더 많은 시료를 측정할 수 있는 장점이 있다.

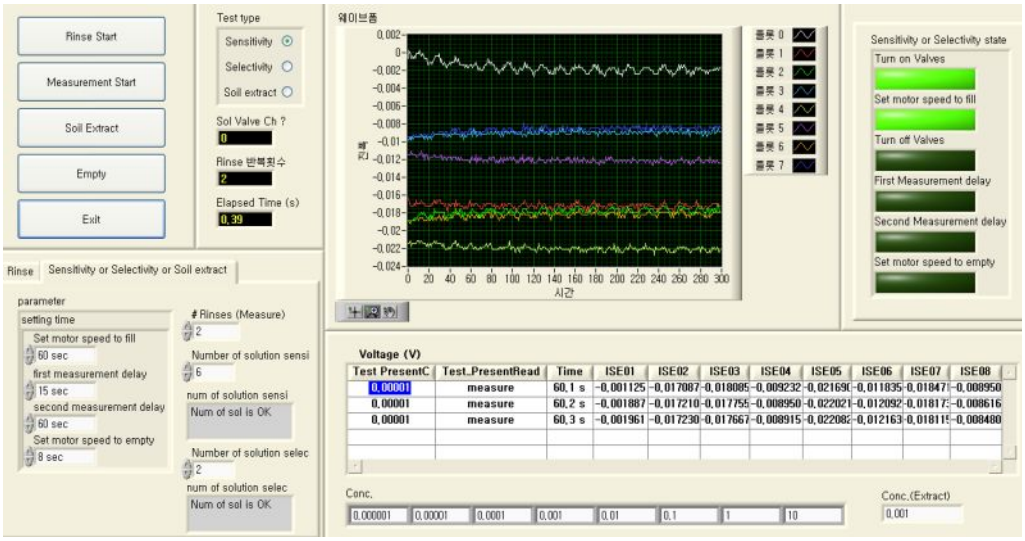


Fig. 5.4 View of the operating program used for the test stand

5.1.2 전극제작

본 논문에서는 질산태질소(NO_3-N), 칼륨(K)을 검출하기위한 감지물질로서 고분자(PVC) 지지체 막(matrix membrane) 형태의 이온선택성막(ion selective membrane)을 선행연구결과(Kim 등, 2007; 김민수, 2007)에 따라서 표 5.1과 같은 화학물질 조성비율을 근거로 Craggs 등(1974)이 제안한 방법에 따라 유기용매인 THF(tetrahydrofuran)에 녹여서 제조하였다. 실험진행 시 Ca 고분자(PVC) 지지체 막의 성능이 불안정 하여 칼슘(Ca)이온전극의 경우 ORION사의 상용전극을 추가적으로 사용하였다.

Table 5.1 The chemicals and composition for nitrate, potassium and pH ion-selective membranes

	NO_3 -N	K	Ca
Ionophore	TDDA *4.00wt% , 8mg*	Valinomycin *0.50wt% , 1mg*	Calcium Ionophore II *1.0wt% , 2mg*
Plasticizer	NPOE *67.75wt%, 135.5mg*	DOS *64.7wt%, 129.4mg*	NPOE *65.6wt%, 131.2mg*
Matrix	PVC *28.25wt%, 56.5mg*	PVC *32.8wt%, 65.6mg*	PVC *32.8wt%, 65.6mg*
Additive		KTpClPB *0.5wt%, 1mg*	KTpClPB *0.6wt%, 1.2mg*
inner solution	0.01M $NaNO_3$ + 0.01M NaCl	0.01M KCl	0.01M $CaCl_2$

고분자 막 전극은 그림 5.5와 같이 건조 제작된 PVC 막을 4mm의 크기로 펀칭하여 외경 6mm, 길이 40mm에 내경 2.5mm의 홈을 가진 플라스틱 몸체 끝단에 THF를 이용하여 부착하였다. 전극 내부에는 각 이온전극별로 정해진 내부용액(inner solution)을 주입하였으며 Ag/AgCl 전극은 1mm 직경의 99% Ag 전선에 AgCl을 코팅하여 제작하였으며 내부용액이 증발되지 않도록 파라필름을 이용하여 견고하게 실링하였다.

전극 제작 후 고분자막 전극의 안정화를 위하여 전극을 시험 전에 각각의 inner solution 용액에 6시간정도 담궈 두었으며 개별 전극에서 발생하는 기전력(mV)을 측정하기 위하여 ORION사의 double junction reference electrode(그림 5.6)를 기준전극으로 기용하여 각 전극에 연결하였다.

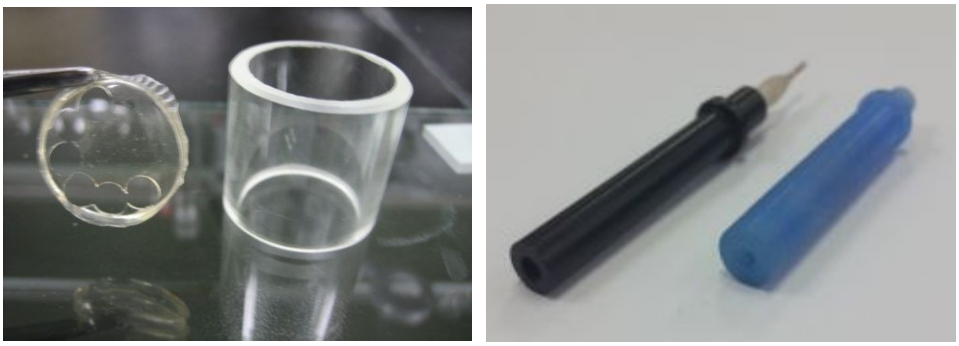


Fig. 5.5 Ion-selective membrane(left) and Ion-selective electrode(right)

Fig. 5.6 Feature of double junction reference electrode(ORION)

5.1.3 NO_3-K-Ca 정량검출 실험

본 논문에서는 NO_3-K-Ca 정량 검출실험에 앞서 4장에서 설명된 ISE 관련이론 중 $E = K + Slog[ion]$ 로 표현되는 넌스트 방정식을 이용하여 용액의 이온농도변화에 따른 EMF값의 변화를 확인하고 이 둘 사이의 상관관계를 고찰하고자 하였다. [ion]은 이온의 농도로 서술되지만 정확히 말하면 이온의 활동도(a)로 활동도계수 ɣ와 농도의 곱으로 나타난다. 그렇기 때문에 추후 실험에서 이온의 농도와 EMF의 관계를 분석하기 위해선 먼저 본 논문에서 사용된 양액 농도범위에서 ɣ값이 일정해야 하므로 본 실험에 앞서 실험에 사용된 용액의 활동도 계수를 식(4), 식(5)를 이용하여 계산해 보았다(표 5.2). 그 결과 1가 이온인 NO_3와 K의 이온 활동도 계수는 0.8~1사이의 값으로 확인되었고 2가 양이온인 Ca는 0.3~0.7 사이의 값으로 나타났다. 또한 양액 내에서의 EMF 값을 바탕으로 이온활성도(a)와 EMF, 이온농도와 EMF의 상관관계를 확인한 결과(그림 5.7) 이온농도와 이온활성도를 매개변수로 했을 때의 EMF 변화값이 매우 유사한 것으로 나타났다. 따라서 본 논문에서는 타겟이 되는 양액의 농도범위에서 ɣ가 일정하다는 전제하에 이온의 농도와 EMF의 상관관계를 분석하였다(그림 5.8).

Table 5.2 Activity coefficients of NO_3-N, K and Ca

NO3-N		K		Ca	
Concentration (Molar)	ɣ	Concentration (Molar)	ɣ	Concentration (Molar)	ɣ
1.28 x 10-4	0.982	5.75 x 10-5	0.982	3.24 x 10-5	0.930
1.28 x 10-3	0.945	5.75 x 10-4	0.945	3.24 x 10-4	0.807
1.28 x 10-2	0.851	5.75 x 10-3	0.851	3.24 x 10-3	0.567
1.28 x 10-1	0.674	5.75 x 10-2	0.674	3.24 x 10-2	0.306
1.28	0.484	5.75 x 10-1	0.484	3.24 x 10-1	0.165

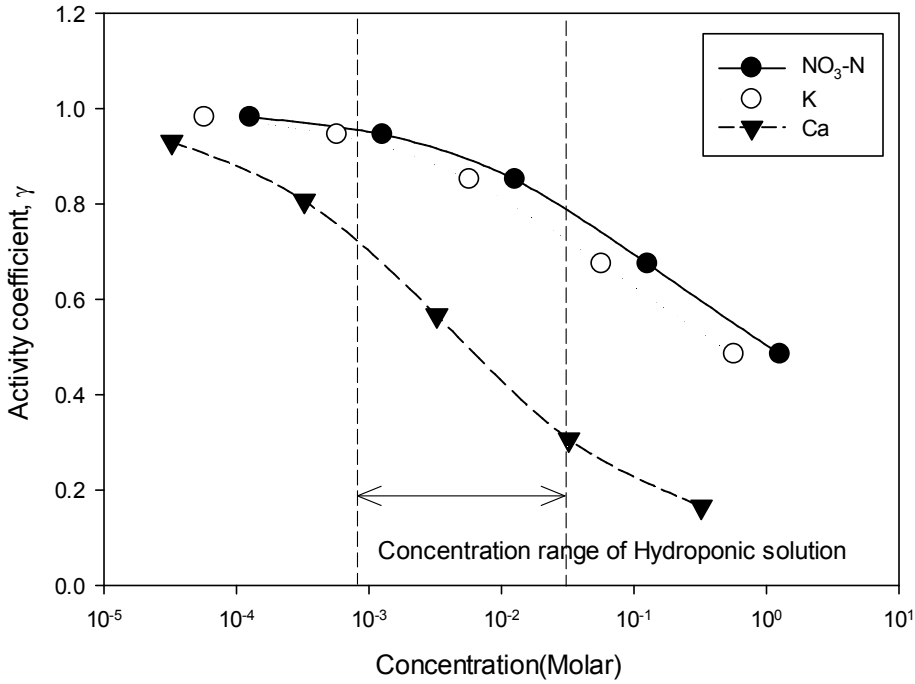


Fig. 5.7 Activity coefficients plot of NO_3-N, K and Ca

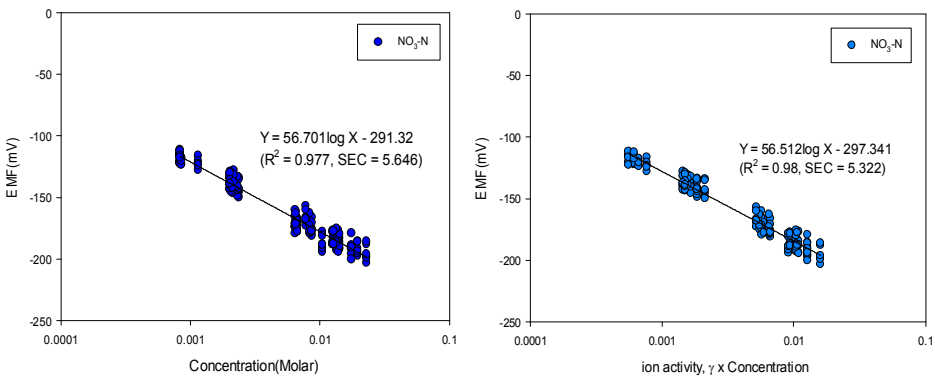


Fig. 5.8 Comparison between relationship of concentration with EMF(left) and relationship of ion activity with EMF(right)(for NO_3-N)

NO_3-K-Ca 의 정량검출연구를 위해 켈리브레이션을 위한 실험이 우선적으로 시행되었다. 양액 내 질산태 질소, 칼륨, 칼슘의 동시 측정을 위해 TDDA-NPOE, Valinomycin -DOS, Ca IonophoreⅡ-NPOE를 이온감지물질로 하는 PVC 멤브레인 기반 전극을 제작하였고 전극의 캘리브레이션을 위해 각 전극에 영향을 줄 수 있는 마그네슘과 인산이온을 포함한 3수준 대역(표 5.3)에서 조합되는 243개에서 요인설계법을 이용하여 27개의 켈리브레이션 용 시료 선발, 제조하였다. 제조된 복합용액의 실제 농도는 서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM)에 의뢰하여 측정하였다. 비료염 $NaNO_3$, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaH_2PO_4, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$를 이용하여 NO_3^-, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, PO_4^-이온이 주어진 농도조건에 맞도록 올바르게 조합하여 용액을 제조하였다. 측정은 앞서서 개발한 자동화장치를 이용하여 수행되었으며 3반복 측정되었다. 반복시마다 시료의 시퀀스는 임의 배치하여 시료순서에 의한 영향성을 제거하였다.

Table 5.3 Concentration range of macronutrients for calibration

(unit : ppm)

Macro nutrient	Concentration level		
	L(low)	M(medium)	H(high)
NO_3^-	3	30	700
K^+	3	30	700
Ca^{2+}	3	30	500
Mg^{2+}	3	30	300
PO_4^-	3	30	300

이러한 실험을 통해 켈리브레이션 식을 도출 한 후 실제 양액에서의 특성을 알아보기 위해 실험적으로 제작된 양액샘플에서의 측정실험을 시행하였다. 양액은 실제 수경재배에서 사용되고 있는 PBG 암면재배용 파프리카 양액을 사용하였고 본 양액을 dilution&spiking 하여 양액샘플을 제작하였다. 보다 정확한 실험을 위해 농도 대역은 아래 표 5.4와 같이 각 이온 당 4개의 농도대역으로 조성하였고 농도대역은 실제 수경재배

에.서 사용되는 100~400ppm 대역을 포함하도록 하였다. 아래 표 5.4와 같이 조성된 64개의 샘플 중 18개를 임의 선발하였다. 전극의 기전력(EMF) 측정 방법은 앞선 켈리브레이션 실험과 동일하다.

Table 5.4 Concentration range of macronutrients sample prepared for Paprika solution (unit : ppm)

Macro nutrient	Concentration level			
	LL(very low)	L(low)	H(high)	HH(very high)
NO_3^-	3	30	300	700
K^+	3	30	300	700
Ca^{2+}	3	30	200	500

5.2. ISFET을 이용한 양액이온 검출기술 기초연구

5.2.1 ISFET 칩 제작

최근 주변 첨단기술의 발전으로 On-Chip형 멤스(MEMS) 칩과 미세유체(micro fluid) 기술은 혈액, 수질과 같은 다양한 시료에서 이온성분을 측정하는 기술로 개발되고 있음이 보고되고 있다. 이러한 마이크로 칩 기술은 크기가 작아 분석에 필요한 시료 및 시약 소요량이 적을 뿐 아니라 저비용으로 대량생산이 가능하기 때문에 휴대용 기술로의 활용이 가능하다. 또한 자동 샘플링 기능을 추가하기에 용이하고 나노물질 사용으로 주변 노이즈에 대한 신호반응이 우수하여 센서에 적용하는 기술로는 유리한 이점이 있기 때문에 본 논문에서는 휴대용 양액분석기개발의 추후 발전가능성을 위해 ISFET이란 On-Chip 형 기술의 기초연구를 수행하였다.

본 논문에서는 Lab-on-a-Chip 기술을 적용한 분석용 마이크로칩 설계제작을 위하여 광식각기술과(photolithography)과 에칭(etching) 기술을 이용하였으며 이온 동시측정이 가능하도록 다중이온 적용형태로 1개의 기준전극을 멀티전극에 동시에 적용되도록 칩으로 설계하였다. 추후 연구에서 현장적용에 적합하도록 SiO_2(실리콘) 웨이퍼와 백금 금속을 사용하였다. 이들 재료는 안정성이 충분히 검증된 재료로써 전극 반응을 전극성에서 전기 신호로 검출해내기 위해서 MEMS 공정에서 잘 검증된 방법을 사용하였으며 백금 위에 박막 형태로 증착된 칩 형태로 고려하였다. 또한 본 논문에서 사용한 백금 박막 patterning은 기존의 제조 공정을 응용하여 그림 5.9, 5.10과 같이 설계하였다. 칩의 설계 및 제작은 KAIST NanoFAB센터(대전시 유성구)에 의뢰하여 결정했다.

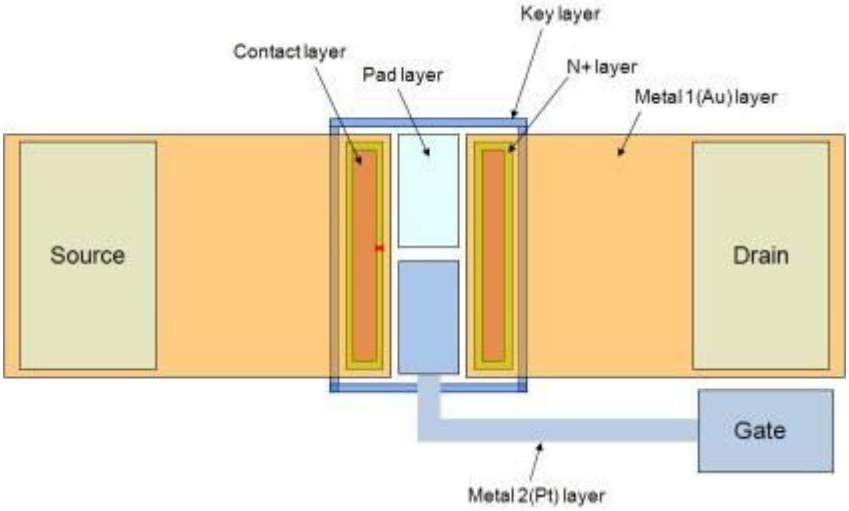


Fig. 5.9 Layout of Key layer

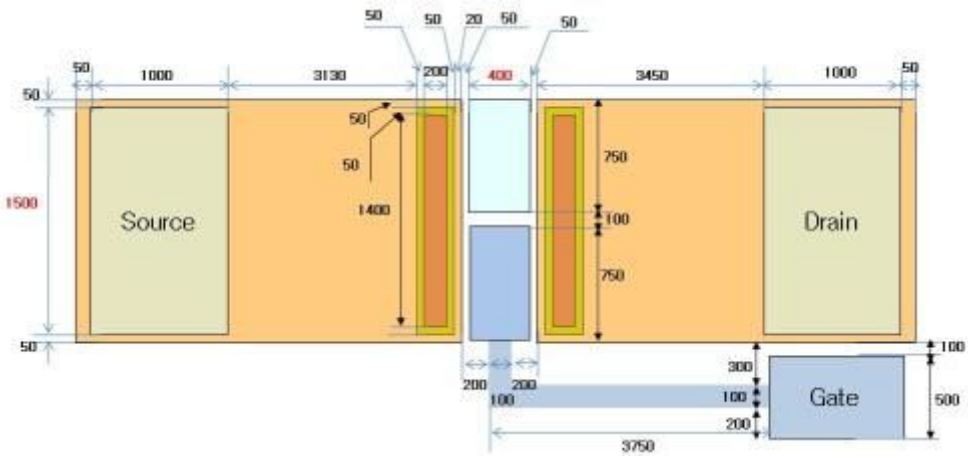


Fig. 5.10 Size information of Key Layer

ISFET 칩 제작을 위한 마스크 레이어(Mask layer)는 그림 5.11과 같은 순서로 이루어졌다.

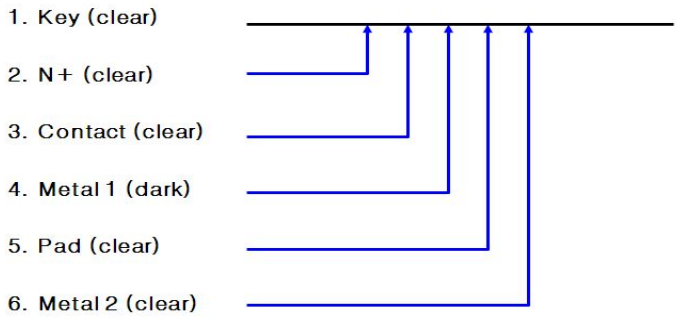


Fig. 5.11 Procedure of ISFET chip mask layer

회로설계는 시뮬레이션을 바탕으로 CAD를 이용하여 설계하였다. 기판으로 사용된 웨이퍼(wafer)는 한쪽면만 연마(polishing)된 p-type의 Si 웨이퍼이다. Si웨이퍼 위에 SiO_2를 증착하고 Si wafer와 전극부분을 절연하여 설계하였다. 또한 전기 분해 반응이 다른 금속에 비하여 덜 일어나고 양액 물질들과 접촉할 가능성이 높으므로 일반 물질에 안정적인 반응을 보이는 Au를 전극으로 증착 설계하였다. 또한 PR(Photo Resist)을 코팅하여 광식각 공정을 진행하여 제작하였으며 반도체 공정에서 최상층 금속 배선 위를 덮는 보호막으로 사용되는 Si_3N_4를 증착 설계하였다. Si_3N_4는 PECVD공정을 통하여 증착 제조하였다(그림 5.12, 5.13, 5.14).

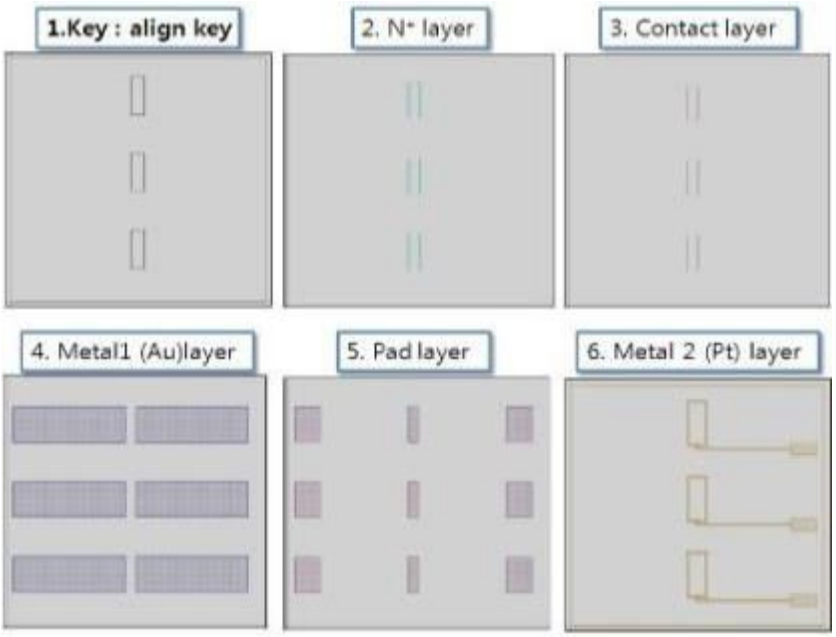


Fig. 5.12 Drawing of process step for ISFET chip

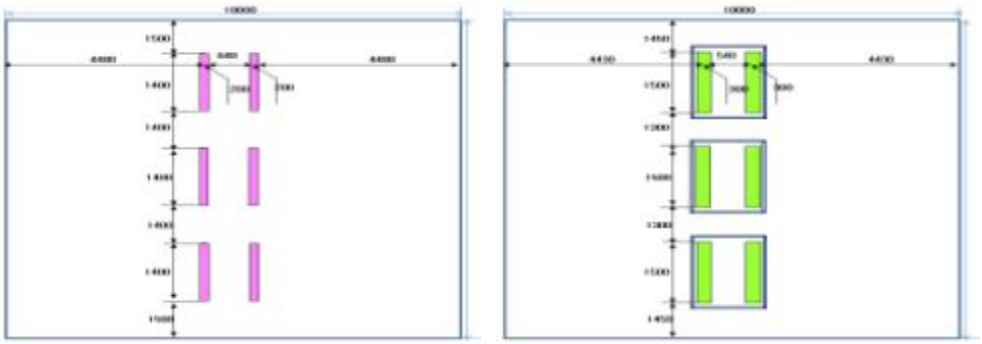


Fig. 5.13 Drawing of N layer(left) and contact layer(right)

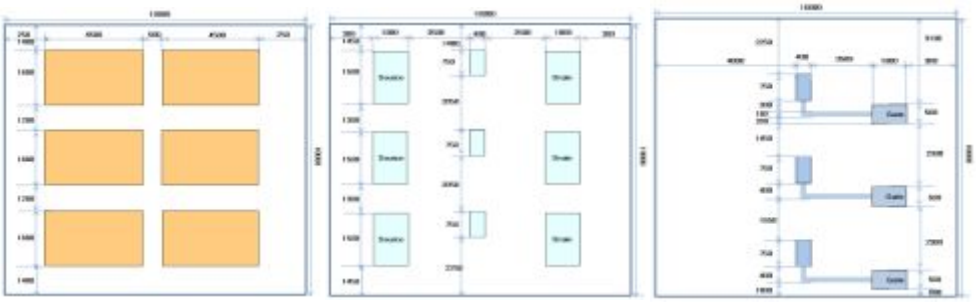


Fig. 5.14 Drawing of Au(left), pad(middle) and Pt layers(right)

제작된 칩은 그림 5.15에서 확인할 수 있으며 본 논문에서는 다중이온 검출을 위해 9개씩 잘라서 사용하였으며 ISFET chip의 표면에서 발생하는 전류신호를 쉽게 측정하기 위해서 와이어 본딩과 에폭시 코팅 과정을 진행하였다. 와이어 본딩(bonding)이란, 다른 말로 Welding 이라고 표현하기도 하며 본 논문에서는 금을 사용하였으며 서울대학교 반도체공동연구소에서 본딩을 수행하였다.

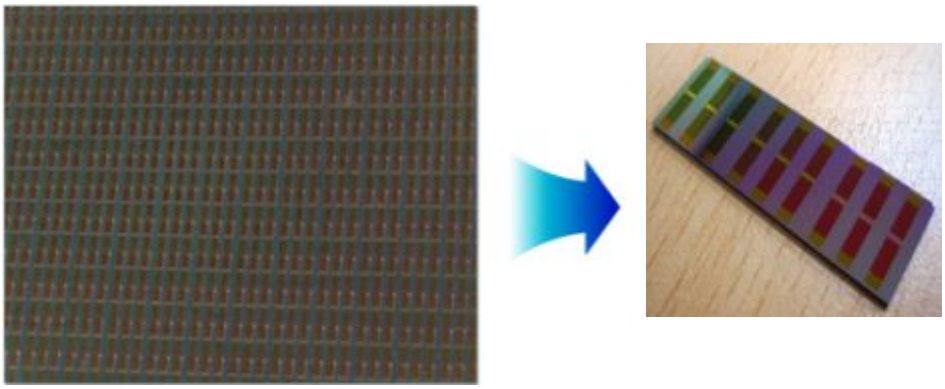


Fig. 5.15 Features of ISFET chip

에폭시 코팅이란 본딩된 와이어 부분이 도체와 노출되지 않도록 하는 공정으로 은 그림 5.16과 같이 투명 에폭시를 이용하였다. 에폭시 코팅과정은 에폭시 주제(20g)와 경화제(4g)를 5:1 비율로 정량하여 5분간 교반하였다. 교반 후 45~50분 정도가 지나면 흘러내리지 않을 정도의 점도가 생기는 데 이때 가림막을 이용하여 와이어 본딩된 부분을 도포한 후 가림막을 살짝 들어 PCB판 바깥 방향으로 움직이면서 가림막을 제거한 후 24시간 동안 상온에서 건조시켰다. 그림 5.16에서 와이어 본딩과 투명 에폭시를 이용하여 에폭시 코팅된 칩을 확인할 수 있다.

Fig. 5.16 Features of ISFET chip with wire bonding and epoxy coating

5.2.2 ISFET 칩의 성능실험

본 논문에서는 이전 실험에서 적용하였던 PVC 멤브레인과 문헌상에서 칩표면 부착에 우수하다고 보고한(Artigas 등, 2003; Artigas 등, 2001) 광경화성(photocurable) 멤브레인 기술을 적용하여 ISFET 칩의 성능실험을 수행하였다. 질산, 칼륨, 칼슘에 선택적인 광경화성 막은 표 5.5와 같이 제시된 조성으로 성분을 정량화 한 후(100mg 기준) 150㎕ THF(tetrahydrofuran)에 용해시켰다. 용해된 칵테일은 2분간 초음파세척기에 담그어 완전하게 용해시켰으며 칩 표면의 게이트 지점에 2㎕ 떨어뜨린 후 약 2분 동안 UV선에 조사하여 경화시켰다.

Table 5.5 Compositions of NO_3, K and Ca photocurable membrane

	NO_3	K	Ca
ionophore	TOAN *3.9mg*	valinomycin *2.3mg*	TMBPhPP *4.1mg*
Plasticizer	TOP *59.4mg*	Dos *46.4mg*	DOPP *55.1mg*
Matrix/Polymer (Photoinitiator)	Eb270+HDDA *34.7mg* (Irgacure651) *2.0mg*	Eb270+HDDA *48.4mg* (Irgacure651) *2.3mg*	Eb270+HDDA *38.4mg* (Irgacure651) *2.4mg*
Additive		KTpClPhB *0.6mg*	

ISFET의 전압인가와 전류 검출을 위한 신호처리 회로는 기존 문헌(Eggins, 2002)에 근거하여 그림 5.17과 같이 OP AMP를 이용하는 One stage 회로와 Two stage 회로를 구성하여 사용하였다. One stage 회로는 게이트 전압인 Vg를 일정하게 하고 드레인에서 소스로 흐르는 전류 I_D가 용액 농도에 따라 변하는 정도를 측정하는 방식이고 Two stage 회로는 게이트 일정한 I_D를 유지하기 위해 V_G값이 변하면서 그 변화된 V_G를 측정하여 용액의 농도를 관계시키는 방법이다. 본 논문에서는 두 가지 회로 모두 사용하여 ISFET 칩의 성능을 확인하였다.

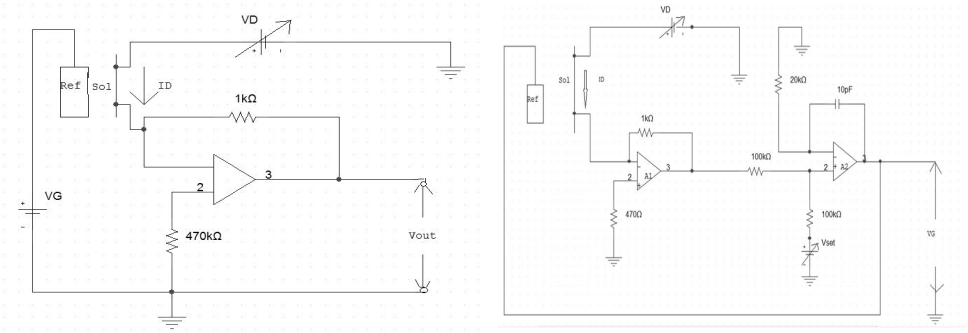


Fig. 5.17 Voltage circuit diagrams for detecting current signal(left : One stage circuit, right : two stage circuit)

ISFET 칩의 전류특성을 구명하기 위하여 Vgs와 Vds를 변화시키면서 그 때 발생한 Ids전류를 측정하였다. Vg는 1~5V, Vds는 0~5V 사이의 전압을 인가하였다. 또한 이온농도에 따른 반응 감도를 확인하기 위하여 그림 5.18(left)에서 보이는 NI6009 데이터로거(National Instrument 사)를 이용하여 10^{-6}M~10^{-1}M 대역에서 10배 간격으로 조성한 6개의 $NaNO_3$, KCl 용액을 저농도에서 고농도로 농도를 증가시키면서 전기신호값의 변화를 3반복하여 수집하였다. 게이트에 연결된 기준전극은 제작한 칩에 적용될 수 있는 소형 미니전극(DriREF N-45, Microsens, Switzerland)을 사용하였다(그림 5.18(right)).

Fig. 5.18 Features of NI6009 daga logger(left) and reference electrode(right)

5.3 휴대용 양액 분석기 개발

5.3.1 휴대용 양액 분석기 전용 전극 어레이 제작

ISE 기반 휴대용 양액 분석기는 앞선 실험에서 선발한 PVC멤브레인을 장착한 NO_3-N, K 전극을 제작하였고 Ca 전극의 경우 전극성능이 안정적이지 않다고 판단되어 우선 NO_3-N, K전극을 우선적으로 적용하였다. 휴대용 양액 분석기 전용 이온전극은 전극 몸체와 완전한 결합을 이룰 수 있도록 그림 5.19와 같이 나사산을 형성하여 기존의 PVC 전극보다 견고하게 고정될 수 있도록 하여 내부 용액이 증발에 의해 손실되지 않도록 하였다.

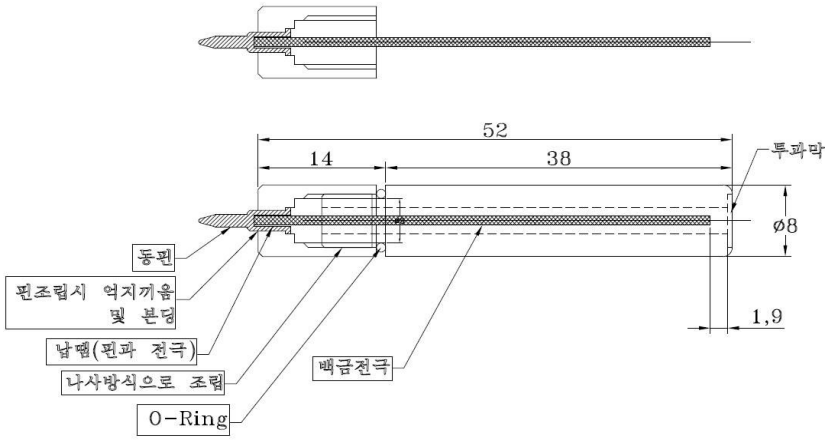


Fig 5.19 Drawing of internal reference electrode(up) and size information of PVC electrode body(bottom)

또한 앞선 실험에서 사용된 전극과 달리 휴대용 동시측정에 용이하도록 휴대용 양액 분석기 전용의 전극홀더를 추가적으로 설계 제작하였다. 전극 조합체(array)는 그림 5.20에 나타난 바와 같이 각 전극을 조합하여

동시에 측정할 수 있도록 원형 형태의 플라스틱 고정체에 원주를 따라 5개의 측정전극을 장착하고 원주 가운데에는 기준전극이 위치하여 하나의 기준전극을 이용하여 다수개의 이온선택성 전극에서 측정되는 기전력을 동시에 측정할 수 있도록 하였다. 기준전극은 크기가 작고 다루기 용이한 BAS사의 유리접합기준전극(내부용액 : 3M NaCl)을 사용하였다.

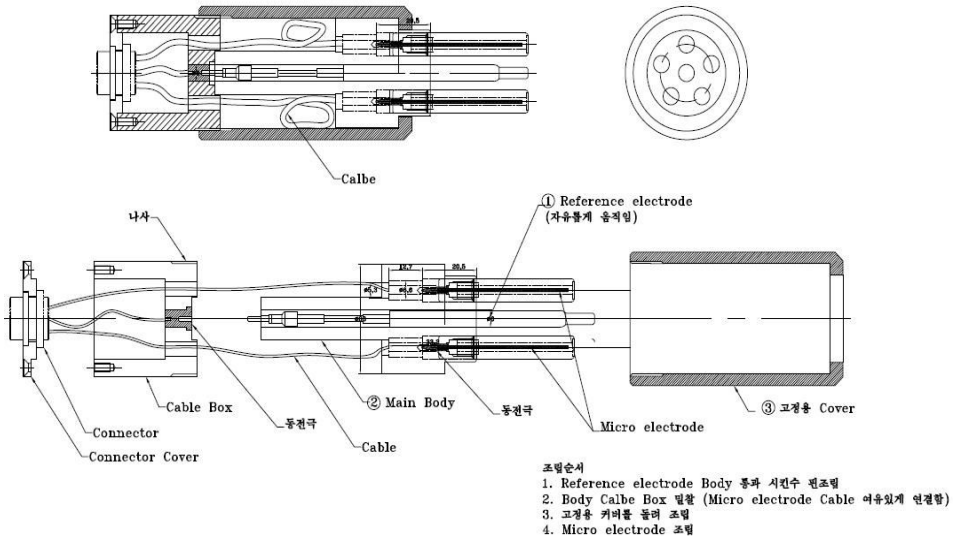


Fig. 5.20 Prototype drawing of sensor array consisting of multiple ISE

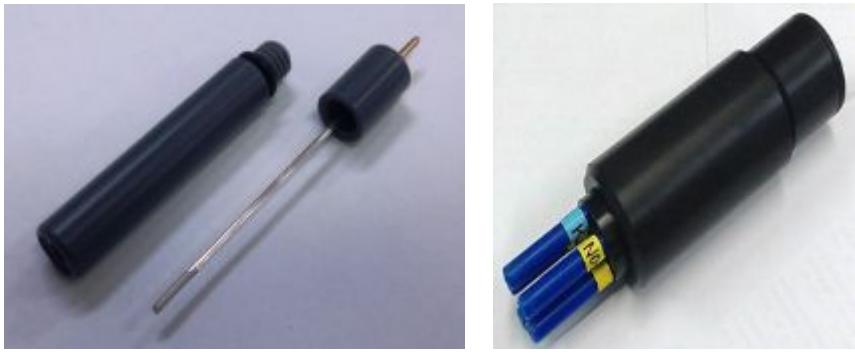


Fig. 5.21 Features of ion-selective electrode(left) and ISE sensor array(right)

5.3.2 신호처리 시스템 설계 및 UI 구성

신호처리 시스템은 그림 5.22에 나타난 바와 같이 크게 마이크로 컨트롤러를 중앙처리장치로 활용하여 총 5개의 센서 입력신호를 수집하고 7인치 터치 모듈에 값으로 표시하도록 구성되었다. 시료측정은 켈리브레이션과 측정을 연속으로 수행하는 관행적인 켈리브레이션과 기준 시료의 EMF 값 정보를 이용하여 데이터를 보정하여 실험실에서 작성된 look-up 형태의 켈리브레이션 식을 적용하여 시료의 농도를 예측하는 2점 정규화 방법 두 가지를 사용하였다.

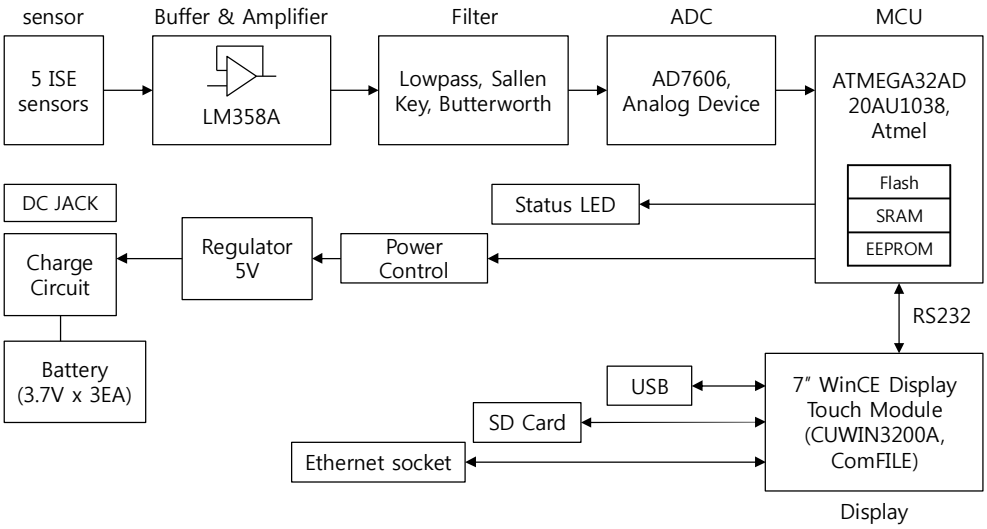


Fig. 5.22 Block diagram of a prototype portable analyzer

고분자 막에서 발생되는 전위차는 굉장히 작은 에너지(수pW～수백pW)를 갖고 있기 때문에 주변 노이즈에 의한 영향을 받기가 쉬우므로 신호처리를 위해 작은에너지를 신호처리가 가능한 에너지로 바꾸는 기술이 필요하며 이에 동반되는 노이즈를 효과적으로 제거하는 기술이 필요하다. 본 논문에서는 LM358A소자(Operational-AMP)를 이용하여 수집신호에 대해 버퍼링을 하고 필터를 적용하여 노이즈를 제거하도록 하였

다. 그림 5.23과 같이 Voltage-Follower 회로를 구성하여 부하(load)의 영향성을 제거하고 채널당 입력임피던스가 10^{12} 이상이 되도록 하였다. 이 증폭기 회로는 입력저항이나 귀환저항이 없으며 출력을 바로 반전입력단자에 접속시켜 구성되었다. 입력저항은 op-amp가 갖고 있는 높은 입력저항 그대로이며 출력저항은 증폭기가 갖고 있는 출력저항은 Zoi라 할 때의 아주 낮은 값을 가지므로 이 회로의 입력임피던스는 무한대에 가까울 만큼 매우 놓고, 출력임피던스는 0에 가까울 만큼 매우 낮다.

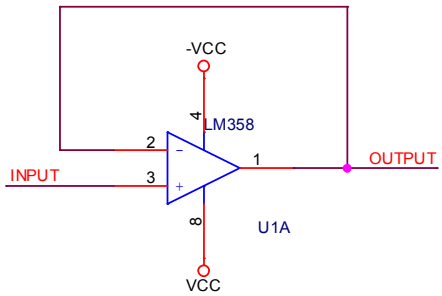


Fig. 5.23 Circuit diagram of voltage follower

또한 다수의 센서를 수집하기 위하여 그림 5.24와 같이 OP AMP를 이용하여 채널별로 신호의 버퍼링(완충증폭)을 수행하고 입력과 출력을 같게 하면서 nA정도의 미소전류를 mA정도까지 공급할 수 있도록 증폭하여 신호 감쇄가 없이 측정되도록 구성하였다. 채널 별 출력값은 기준전극과 관계시켜 그때의 EMF 값을 수집하여 A/D converter에 전달되도록 하였다.

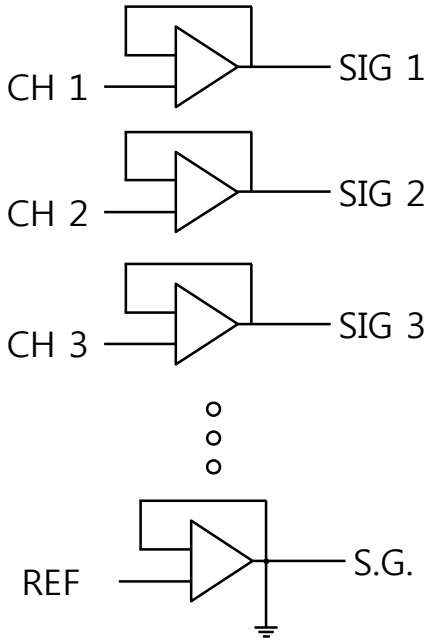


Fig. 5.24 Circuit diagram of voltage source buffering and impedance transformation

Filter는 주변에서 쉽게 노출되는 60Hz 전원 노이즈를 제거하고 센서의 원신호(raw signal)에 최대한 영향을 주지 않도록 그림 5.25와 같이 2차 active Sallen-Key 필터를 적용하였다.

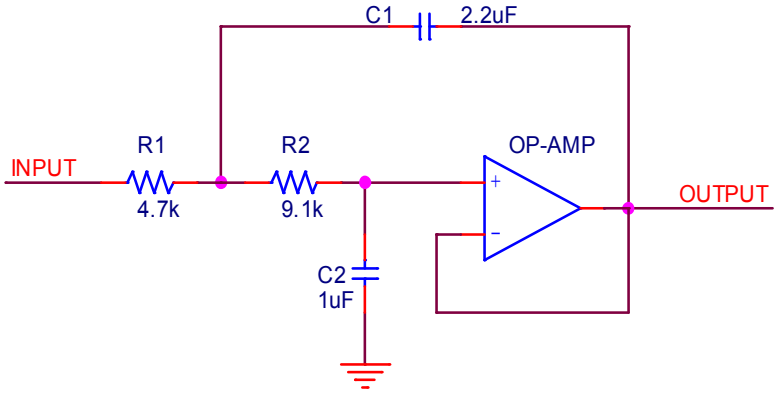


Fig. 5.25 Circuit diagram of Sallen-Key Low pass filter

신호처리 MCU 보드회로 제작을 위해 MCU(Mirco-Control Unit)은 본 논문에서는 Atmel사의 AVR 계열 디바이스인 ATMEGA32AD 20AU1038을 사용하였다. 이 디바이스는 GPIO,USART, SPI, TWI, Time, PWM 기능뿐만 아니라 EEROM과 Flash, SRAM이 내장된 One-Chip 구조형태로서 본 논문에서 개발하고자 하는 휴대용 분석기에 적합한 형태이다. 또한 본 시스템에서는 아날로그신호를 디지털신호로 변환해주는 소자인 ADC(Analog-Digital Converter)는 Analog Devices 사의 AD7606을 사용하여 구현하였다(그림 5.26).

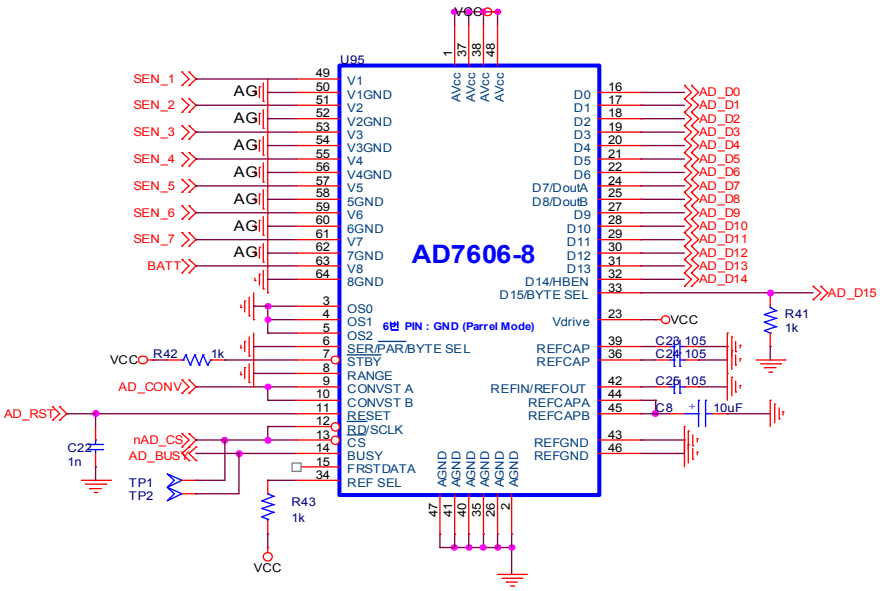


Fig. 5.26 Interface of the AD7606 analog digital converter

이 소자는 8채널까지 동시 샘플링이 가능하고 분해능도 16bit이며 모든 채널에 200kps의 처리성능을 갖는다. 또한 SNR(신호 대 잡음비)는 95.5[dB]로 우수한 성능을 갖는다. 인터페이스는 직렬 인터페이스와 병렬 인터페이스가 모두 가능하며 본 시스템에서는 실시간 처리를 위해 병렬 인터페이스 처리를 하였고 병렬 인터페이스의 타이밍도는 그림 5.27과 같다.

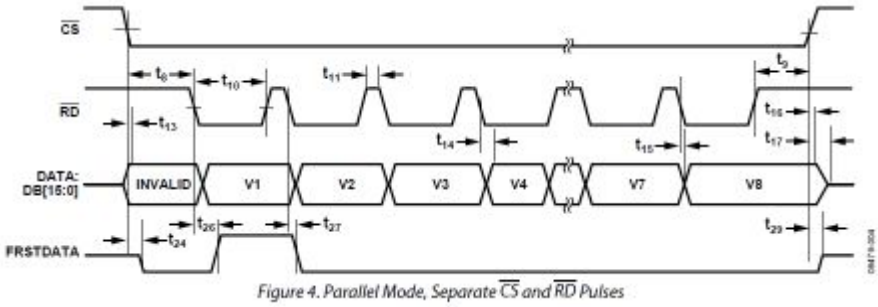


Fig. 5.27 Timing plot for the parallel interface

본 논문에서 개발한 휴대용 양액분석기는 그림 5.28에서 보는 바와 같이 Measurement, Calibration, Sensor Setup, Result 모드로 구성하였다.

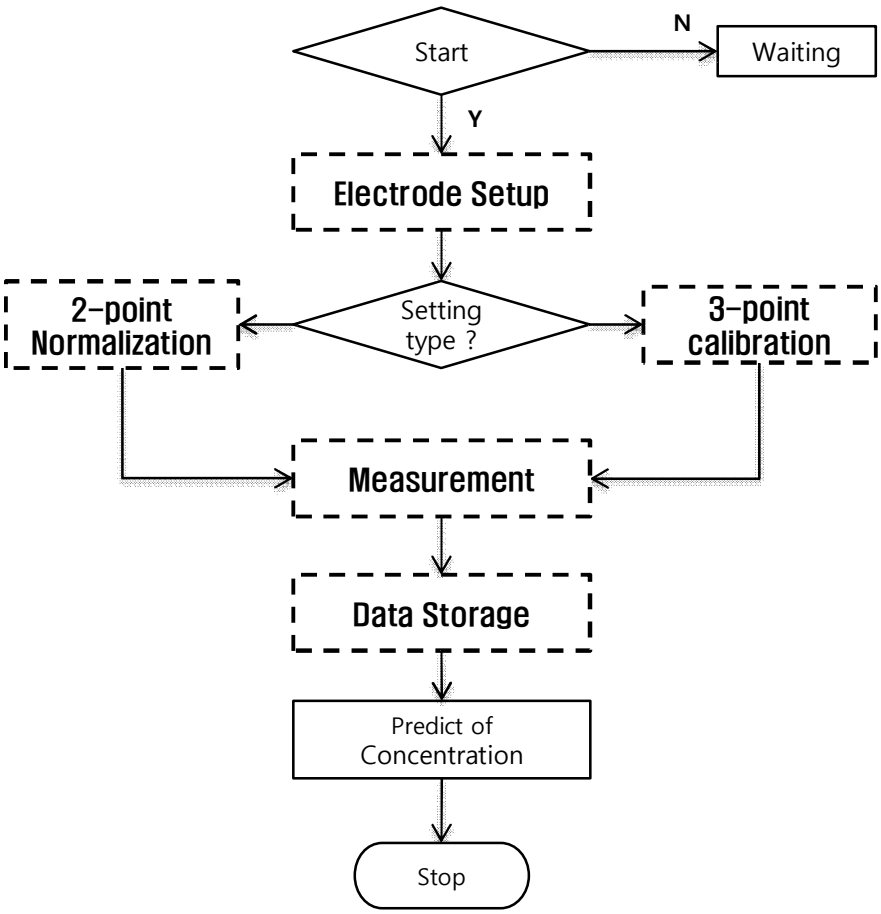


Fig. 5.28 Flow chart of main program

본 논문에서는 그림 5.29에서 나타난 바와 같이 휴대용 양액 분석기에 적용될 수 있는 두 가지 캘리브레이션 방법을 고안하였다. 하나는 실험실에서 이미 학습되어 만들어진 검량식을 현장에서 새롭게 장착된 전극에 바로 적용하기 위하여 실험실에서 측정되었던 두 가지 시료를 현장에서 재측정하면서 얻어진 기울기와 절편의 변화를 보정하는 2점 정규화방법과 다른 하나는 pH 측정기에서 사용되는 관행적인 방법으로 세 가지 시료 이상의 표준시료를 측정하고 회귀식을 실시간으로 계산하고 그 결과를 측정에 사용하는 방식이다. 이와 같이 두 가지 방식을 탑재함으로써 사용자가 선택하여 사용할 수 있도록 하였다.

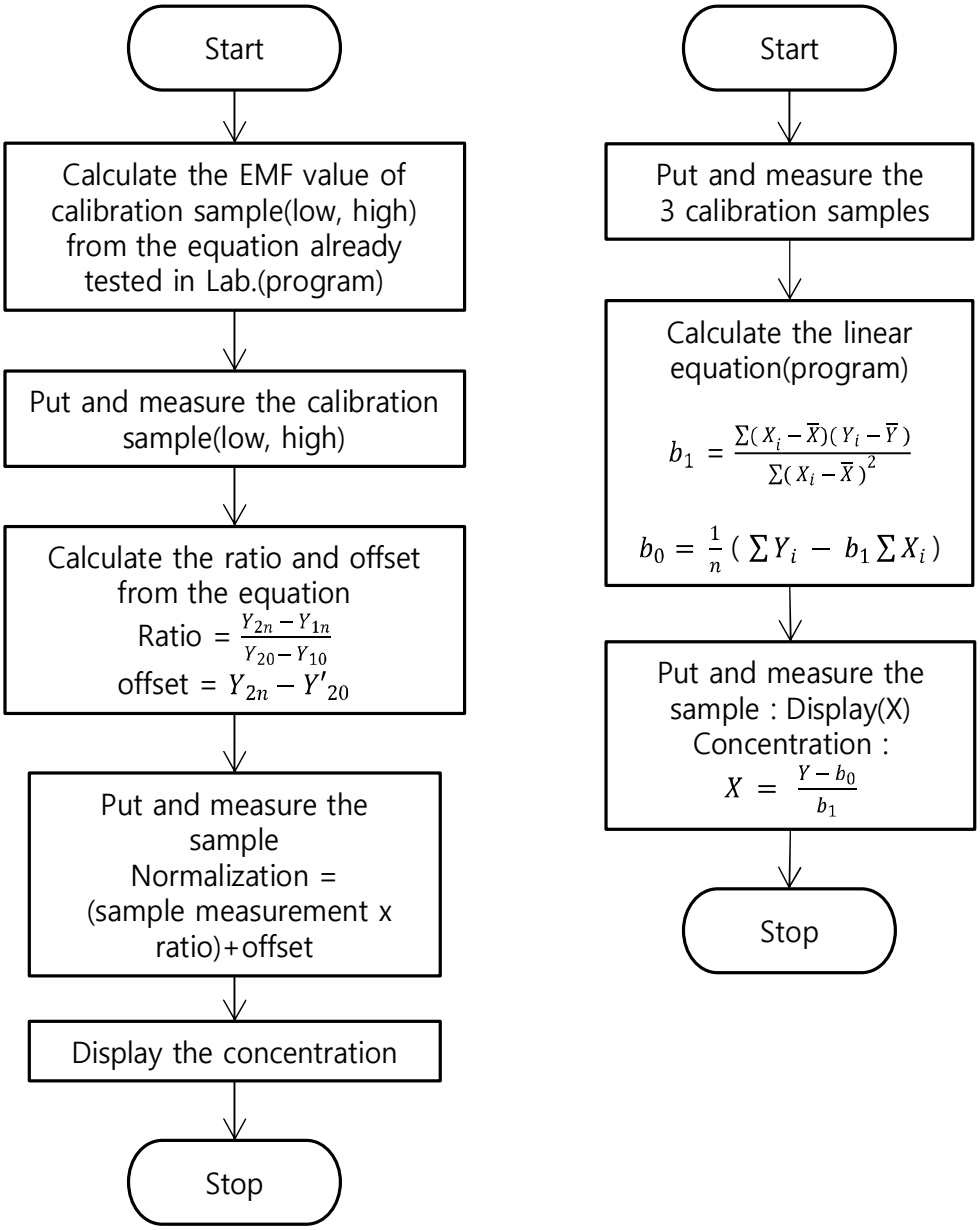


Fig. 5.29 Flow charts representing two different calibration methods of 2-point normalization(left) and simple linear regression methods(right)

5.3.3 휴대용 양액 분석기를 이용한 NO_3-K-Ca 동시 정량검출 실험

본 논문에서 개발된 휴대용 양액 분석기의 성능을 확인하기 위하여 NO_3-N전극, K전극을 휴대용분석기에 연결하여 실험을 진행하였다. 먼저 NO_3-N, K전극의 휴대용분석기의 적용성능 확인을 위해 전극의 세척과 드리프트 현상 및 반복 측정 성능을 확인하기 위하여 0.3ppm KNO_3 용액을 기본(Base)용액으로 사용하였다. 전극의 보정은 이미 농도를 알고 있는 저농도(LL - NO_3-N : 9.09ppm, K : 11.45ppm), 고농도(HH - NO_3-N : 320.1ppm, K : 644.1ppm) 용액을 이용하는 2점보정방법 (2 point normalization)으로 이루어졌다. 시료의 측정은 앞선 실험에서 사용한 양액을 희석 또는 스파이킹 한 29개의 시료 중에서 임의로 10개의 시료를 선정하여 3반복 수행하였으며 시료 변경에 따른 전극 세척은 0.3ppm KNO_3 용액을 이용하였으며 앞선 실험에서 개발한 자동화시험장비의 모터제어 시스템(그림 5.30)을 이용하여 수행하였다.

Fig. 5.30 Experimental setup using the prototype portable analyzer(left) and the view of the data displayed on the screen(right)

6. 결과 및 고찰

6.1 ISE 센서 어레이를 이용한 NO_3-K-Ca 정량검출 실험결과

그림 6.1(left)는 질산, 인산, 칼륨, 칼슘, 마그네슘의 5가지 다른 이온이 존재하는 복합용액에서의 질산전극의 농도에 따른 TDDA 멤브레인을 장착한 질산전극의 기전력을 관계시킨 결과를 나타낸다. 측정대역인 1~1000ppm 농도에서 동시에 측정된 두 개의 NO_3-N-01, NO_3-N-02 전극은 질산태 질소의 농도증가에 따라 일정한 기울기를 가지면서 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 두 개의 전극은 같은 멤브레인을 이용하여 제작되었음에도 불구하고 서로 다른 EMF 값을 나타내었으며 농도별 EMF 값도 대체적으로 높은 변이를 나타내었다. 질산과 칼륨 농도가 0.03ppm인 세척용액에서 측정된 값인 베이스라인(baseline) 값과 측정용액과의 차이를 이용하는 기준용액 보정방식인 경우는 그림 6.1(right)에 나타난 바와 같이 전극 간의 변이가 제거되는 특성을 보여준다. 두 개의 전극 사이에 측정된 값을 정규화된 값을 전환하는 2점 정규화방법을 적용한 결과 그림 6.2에 나타난 바와 같이 농도별 변이가 개선되어 질산태 질소 전극을 대표하는 검량선 작성에 사용되었다.

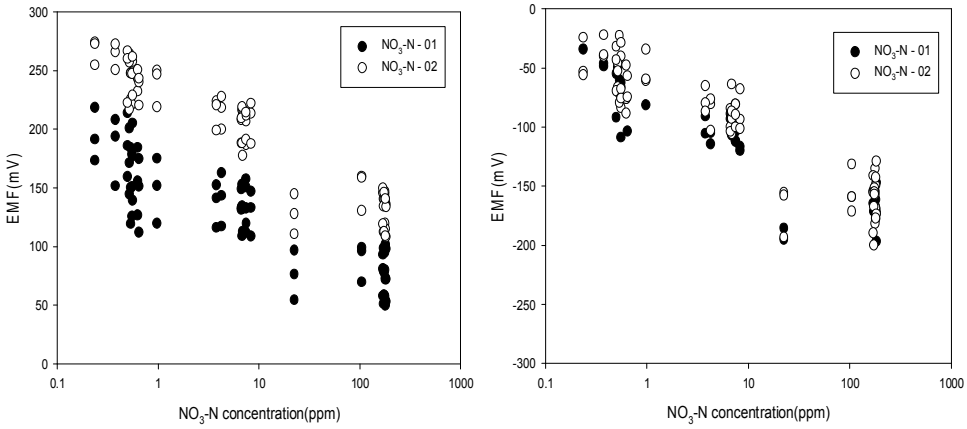


Fig. 6.1 Response curves of two NO_3-N electrodes to different NO_3-N concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement(left) and baseline correction(right) methods

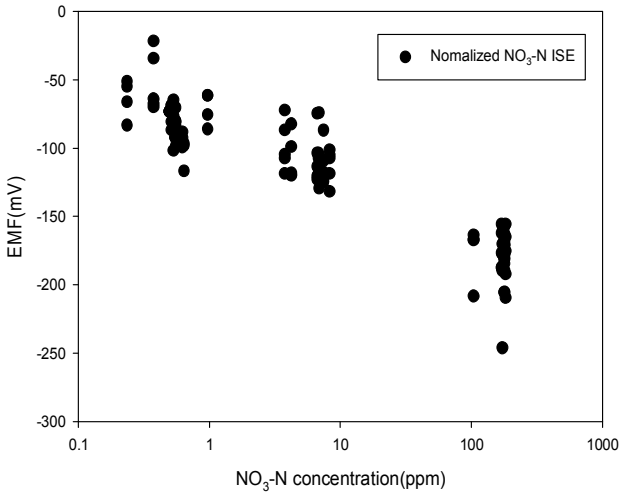


Fig. 6.2 Response curves of two NO_3-N electrodes to different NO_3-N concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using the 2-point normalization method

복합용액 내 칼륨에 대한 칼륨 전극의 반응특성은 그림 6.3에서 확인할 수 있다. 질산태질산 전극과 다르게 칼륨 전극은 베이스라인을 보정한 결과(그림 6.3(right))보다 직접측정값(그림 6.3(left))이 전극간의 EMF값이 유사하고 변이도 크게 존재하지 않는 경향을 나타내었다. 또한 1가 음이온인 질산태질소 전극과는 달리 1가 양이온인 칼륨전극은 그림 6.4와 같이 칼륨농도의 증가에 따라 일정한 기울기를 가지면서 증가하는 경향을 나타내었다.

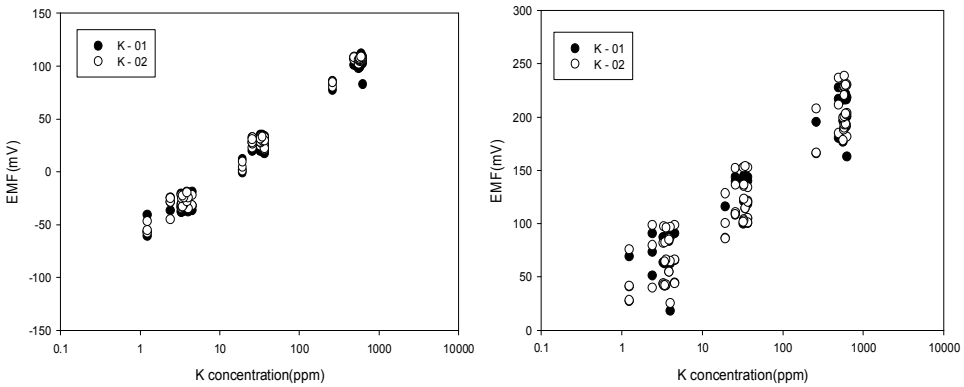


Fig. 6.3 Response curves of two K electrodes to different K concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement(left) and baseline correction(right) methods

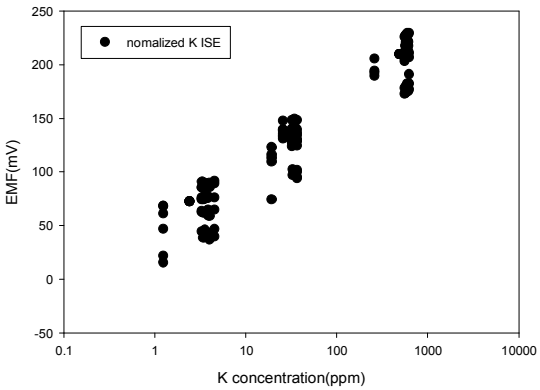


Fig. 6.4 Response curves of two K electrodes to different K concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using the 2-point normalization method

복합용액 내 칼슘에 대한 칼슘전극의 반응은 그림 6.5(left)에 나타난 바와 같이 칼슘 농도변화에 따른 칼슘전극의 EMF값은 뚜렷한 반응경향을 나타내지 않아 복합용액 내에서의 칼슘이온은 칼슘전극에 선택적으로 반응하지 않도 다른 이온에 높은 간섭 영향성을 받는 것으로 나타났다. 칼슘 전극의 EMF값은 그림 6.5(right)에 나타난 바와 같이 칼륨이온 농도에 비례하여 증가하는 문제점이 발생하였다. 이러한 특징은 관련 문헌 결과에 비해 예상하지 못한 결과로서 복합용액에서 칼슘이온에 선택적으로 반응하는 다른 이온선택성 멤브레인을 선발하는 것이 필요함을 발견하였다.

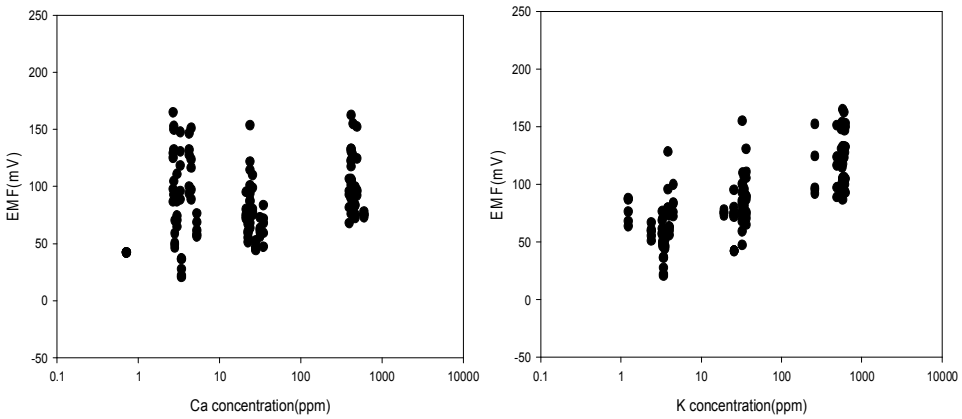


Fig 6.5. Response curves of two Ca electrodes to different Ca(left) and K(right) concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using the direct measurement method

또한 질산태질소 전극 2개, 칼륨 전극 3개, 칼슘 전극 2개를 장착하여 실험을 진행하였으나 자동화장치의 절연문제로 짝수 채널에 60Hz 노이즈가 영향을 주는 문제가 발생하여 수집된 데이터의 반을 손실하였고 남은 데이터의 안정성 또한 보장할 수 없다고 판단하여 자동화장치를 재정비 한 후 새로운 켈리브레이션 실험(ver. 2)을 수행하였다. 수행방법은 기존의 방법과 동일하며 칼슘 전극의 문제점을 보완하기 위해 칼슘 상용전극(Ca ISE, ORION 사)을 사용하였다(그림 6.6).

Fig. 6.6 Feature of Ca ion-selective electrode(ORION)

그림 6.7은 검량식 작성을 위한 켈리브레이션 실험(ver.2)에서 얻어진 질산태질소, 칼륨, 칼슘전극의 EMF신호로 베이스라인의 신호와 EMF의 신호가 안정적으로 수집되는 것을 확인할 수 있다. 또한 복합용액 내에서의 질산태 질소와 칼륨에 대한 각 이온전극의 반응특성은 그림 6.8에 나타난 바와 같이 각각 3개의 전극에 대해 전극간에 EMF 값이 유사하고 변이도 크게 존재하지 않기 때문에 베이스라인 보정없는 직접측정값을 검량선 작성에 사용하였다.

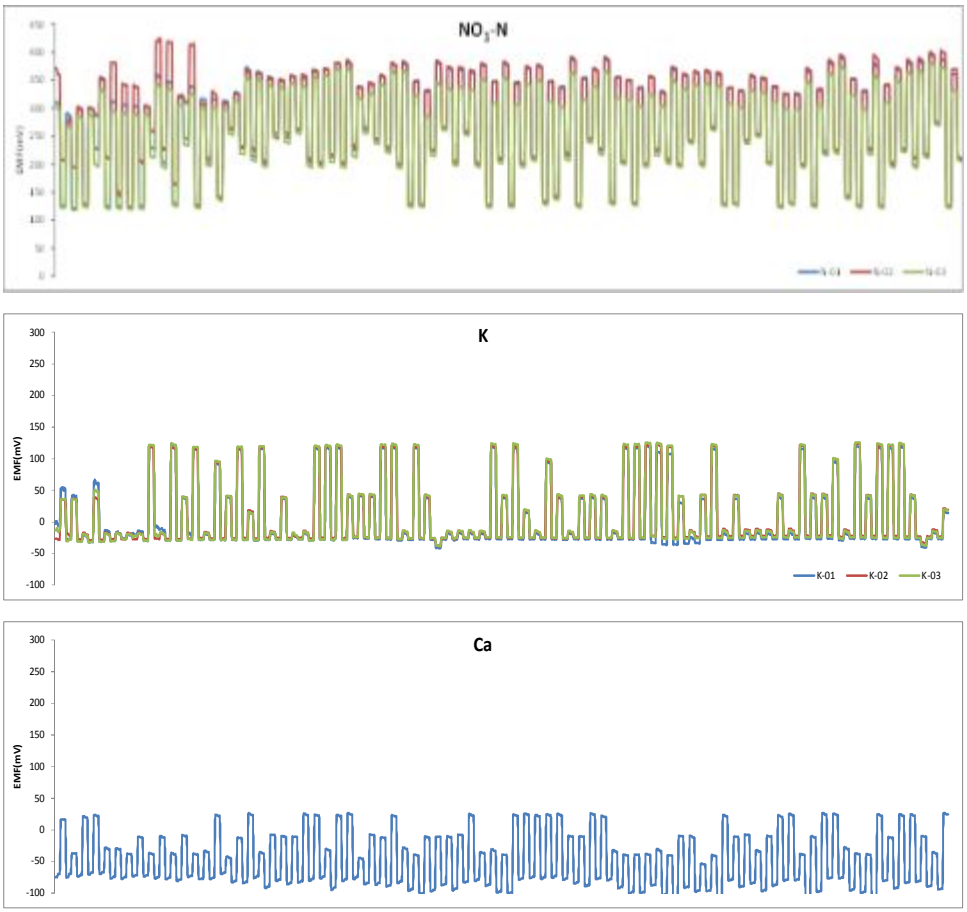


Fig. 6.7 Response profiles of NO_3-N, K and Ca ISEs in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions

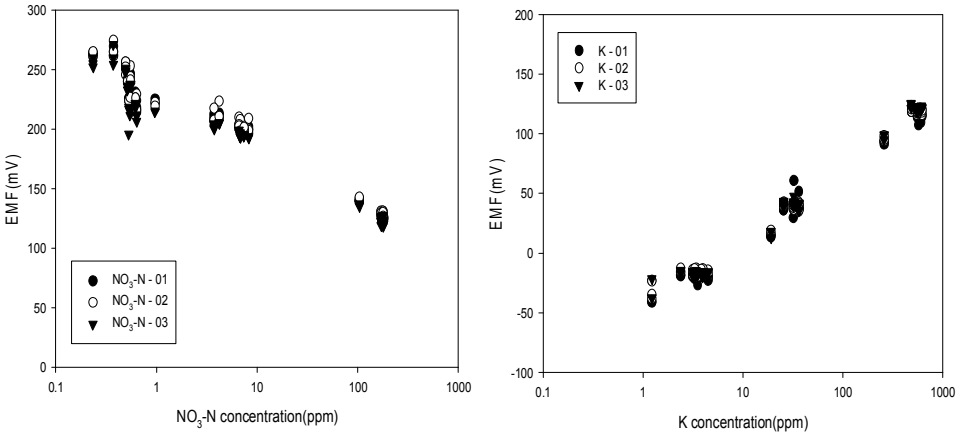


Fig 6.8. Response curves of three ISEs to different concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement(left :NO_3-N, right : K)

이렇게 구해진 각 전극의 켈리브레이션 식은 표 6.1에서 확인할 수 있으며 용액의 농도변화에 대한 ISE전극의 반응특성은 그림 6.9에서 확인할 수 있다. 그 결과 질산태 질소, 칼륨, 칼슘 전극 모두 0.9이상의 높은 결정계수값을 나타내었다. 하지만 질산태 질소 전극의 경우 Nernstian 기울기인 59.1mV보다 15mV정도 낮은 기울기를 나타내었지만 높은 결정 계수 값으로 보아 모델에 대한 설명력이 높은 것으로 확인할 수 있었다. 표준오차(SEC, Standard Error of Calibration)의 경우 질산태 질소 전극을 제외한 칼륨과 칼슘 전극은 10ppm 미만으로 나타났으며 질산태 질소 전극은 10.823ppm으로 10ppm 이하의 저농도 대역에서는 문제가 될 수 있으나 본 논문에서 사용된 PBG 파프리카 순환식 암면재배용 양액에서의 질산태 질소 농도는 178.5ppm으로 양액에 적용하기에 적합하다고 판단할 수 있었다.

Table 6.1 Regression equation between NO_3-K-Ca concentrations and EMF measurements for each NO_3-N, K, Ca electrode

Ion	Regression equation	Coefficient of Determination (R^2)	SEC
NO_3-N	Y = -44.37logX +228.6	0.949	10.823
K	Y = 60.526logX - 49.627	0.988	6.103
Ca	Y = 27.343logX - 50.27	0.988	2.795

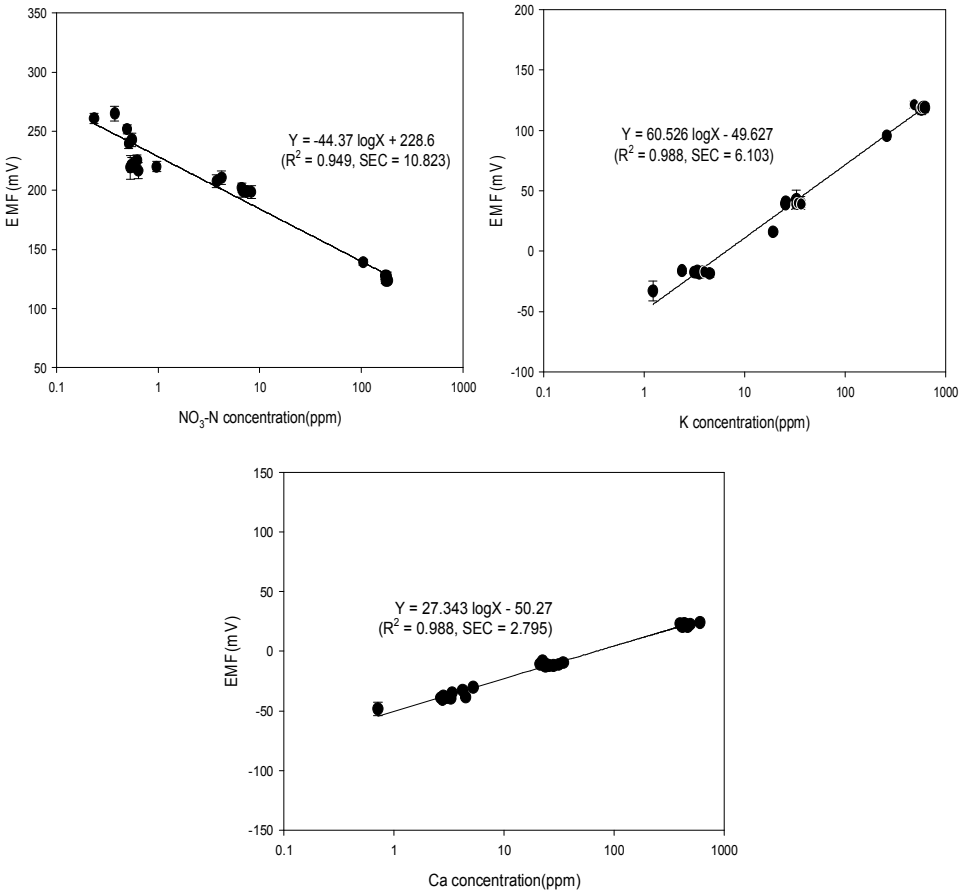
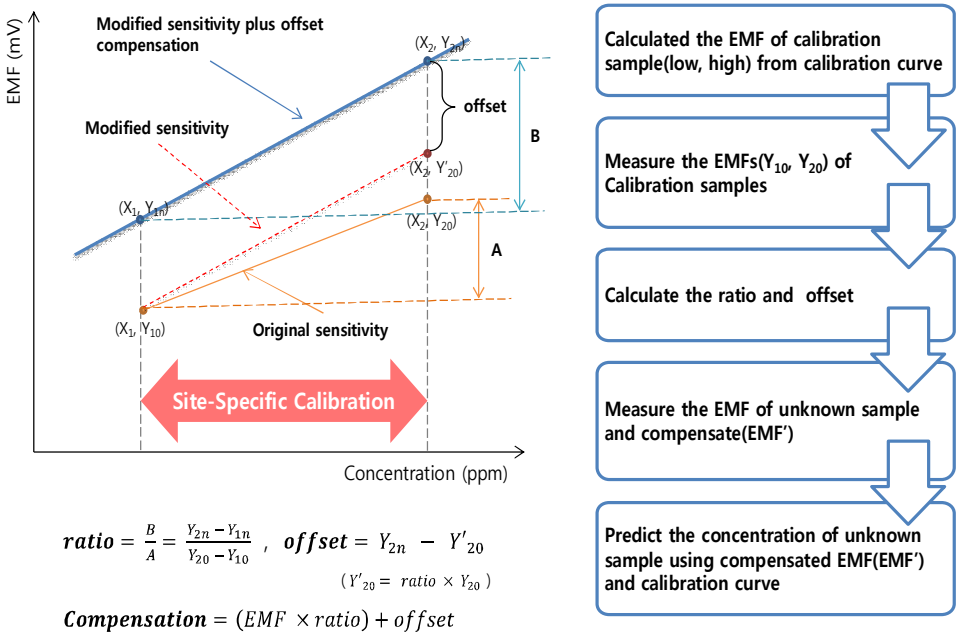


Fig. 6.9 Response curves of three ISEs to different concentrations in mixed solution of NO_3-P-K-Ca-Mg ions obtained using direct measurement

미지 시료의 농도 예측은 선행 연구에서 수행한 바와 같은 2점 정규화 방법을 적용하여 이루어졌다. 즉 그림 6.10과 같이 표준 2점에 시료를 측정하고 변화된 기울기와 절편값을 보상하여 이미 작성된 검량선을 사용하는 방식으로 멤브레인을 교체하면서 발생할 수 있는 EMF의 드리프트 문제와 매 측정시 마다 검량선을 작성하는 문제점을 제거할 수 있다.



$$ratio = \frac{B}{A} = \frac{Y_{2n} - Y_{1n}}{Y_{20} - Y_{10}}, \quad offset = Y_{2n} - Y'_{20}$$

$$(Y'_{20} = ratio \times Y_{20})$$

$$Compensation = (EMF \times ratio) + offset$$

Fig. 6.10 Schematic diagram(left) and algorithm procedure(right) of the 2-point normalization method used to measure real samples

이러한 2점 정규화 방법을 이용하여 표 6.1에서 얻어진 검량식에 파프리카 양액의 농도조건을 바꾼 18개의 미지의 시료에 대한 각 이온선택성 전극의 EMF값을 대입하여 예측한 농도 값과 표준분석실(서울대학교 농생명과학공동기기원(NICEM))에서 측정한 각 시료의 실제 농도 값을 선형 관계시켜 본 논문에서 제작한 이온선택성 전극의 양액농도 예측가능성을 구명해 보았다.

그림 6.11(up left)에서 질산태질소 전극의 경우 그 기울기는 0.907이며 표준 예측오차가 10.116ppm으로 분석기보다 평균적으로 9% 낮게 예측하고 오차값도 10ppm으로 분석기 예측성능과 거의 유사한 것으로 나타났으며 결정계수 또한 0.97로 통계학적으로 유의한 높은 상관관계를 나타내어 파프리카 양액 내 질산태 질소는 질산태 질소전극을 이용하여 정량측정이 가능한 것으로 판단되었다. 그림 6.11(up right)에서 칼륨 전극의 경우 기울기는 0.96, 표준 예측오차 23.78ppm으로 분석기보다 평균 4%낮게 예측하고 오차값은 약 20ppm으로 나타났으며 결정계수 또한 0.99로 매우 유의한 것으로 나타났다. 마지막으로 Ca 상용전극의 경우 그림 6.11(bottom)에서 보면 알 수 있듯이 기울기 1.035, 표준 예측오차 17.464ppm으로 분석기보다 3.5% 높게 예측되었고 결정계수가 0.9이상으로 질산태 질산 전극과 칼륨전극과 마찬가지로 통계적으로 유의한 높은 상관관계를 나타내었다.

본 논문에서 설계 제작한 이온선택성전극을 이용하여 양액 내 이온의 정량분석이 가능하다는 것을 NO_3-K-Ca 정량검출 실험결과를 통해 구명하였다. 따라서 이러한 다중이온 검출기술을 휴대용 분석장치에 적용하면 큰 파급효과를 얻을 것이라 사료된다.

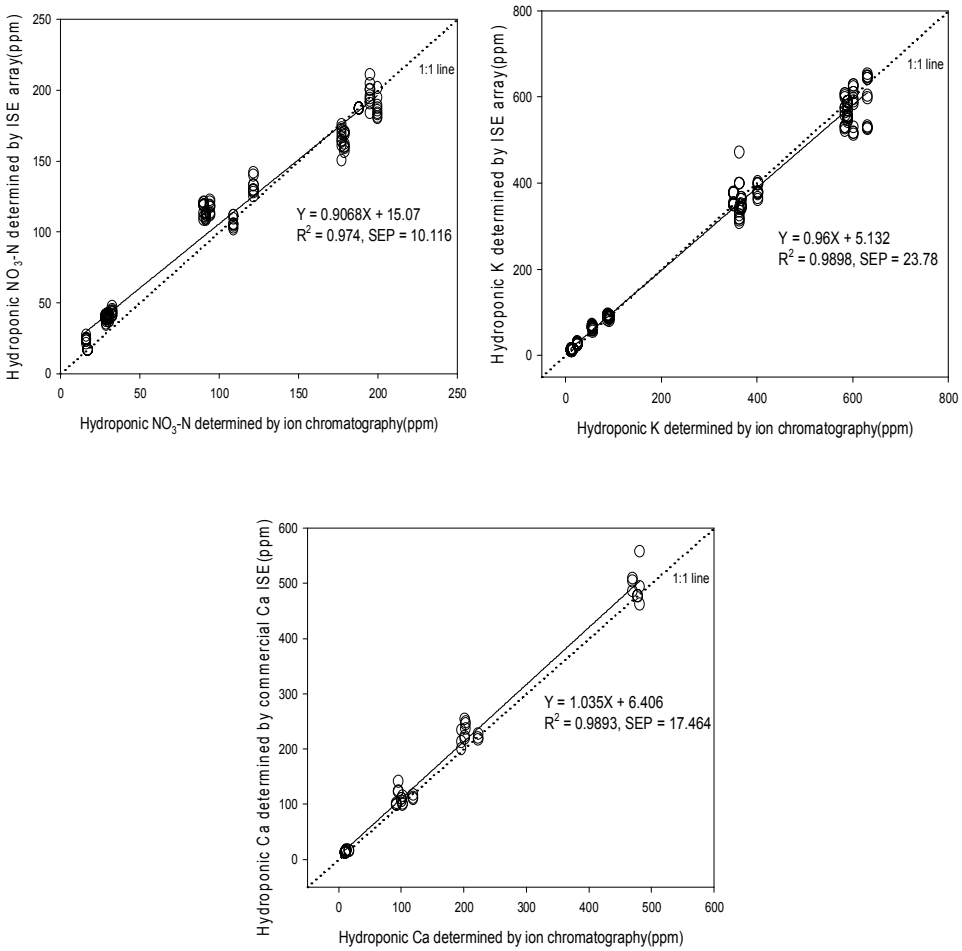


Fig. 6.11 Relationship curve between hydroponic target ion determined by ISEs and ion chromatography(up left : NO_3-N, up right : K, bottom : Ca)

6.2 ISFET 칩의 성능실험 결과

우선적으로 ISFET 칩의 전류특성을 구명하기 위한 실험을 수행하였다. 그림 6.12(left)에 나타난 바와 같이 일정 Vg값에서 Vds를 증가시킬 때 초기에는 그 전류값이 급속히 증가하지만 Vds가 1V 수준에서는 전류값이 일정해지는 경향을 보였다. Vds가 1.5V 대역에서는 Ids 전류가 포화되는 것을 그림에서 확인할 수 있으며 또한 그림 6.12(right)에서는 Vg가 증가할 때 Ids도 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 측정결과에 근거하여 이후 ISFET 칩 성능실험은 Vds = 1.5V, Vg = 3~5V 인가조건에서 수행되었다.

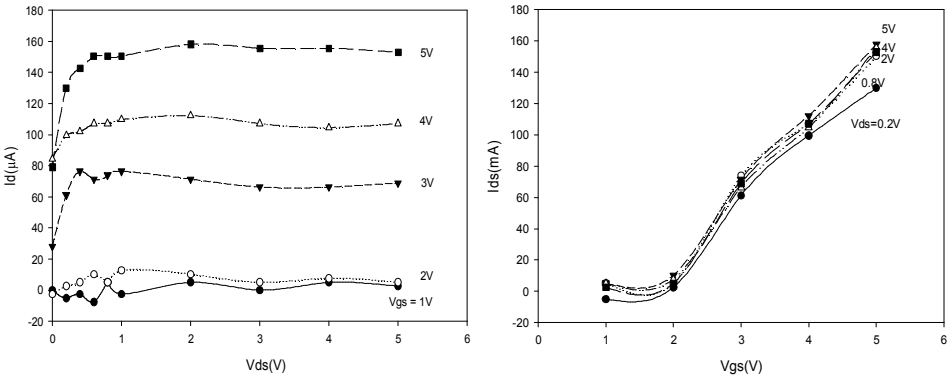


Fig. 6.12 Response curves of ISFET chip(left : Vds-Id curve, right : Vgs-Ids curve)

칼륨선택성 멤브레인을 도포한 ISFET 칩이 다른 농도의 칼륨 용액에서 측정된 실험결과는 그림 6.13과 같다. 광경화성 멤브레인(photocurable membrane)의 경우 10^{-3}M 이상에서 농도가 증가하는 경향을 보였으며 10^{-3}M~10^{-1}M 농도대역에서 약 50~60mV/decade의 감도가 얻어졌다. 하지만 PVC 멤브레인의 검출한계가 10-2M로 높아지고 반복성도 떨어지는 특성을 나타내었다. 명확한 이유는 밝히기 어려웠지만 PVC 멤브레인이 칩 표면과의 부착성이 상대적으로 떨어지는 문제인 것으로 판단하였다.

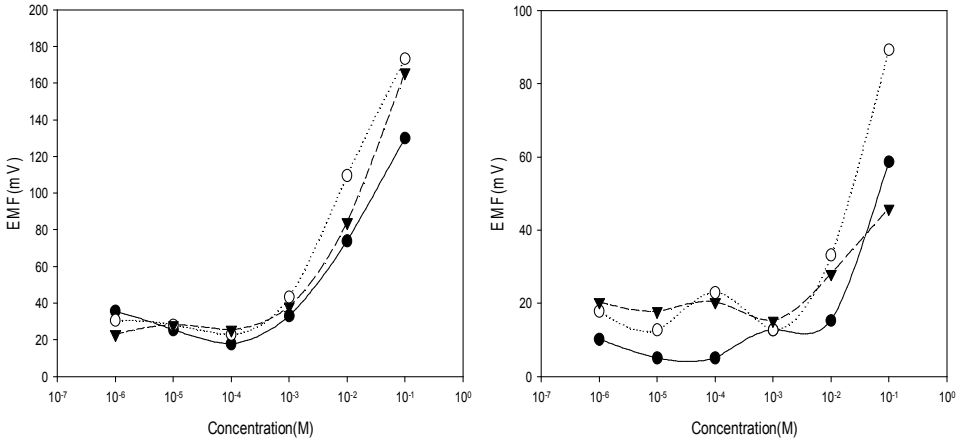


Fig. 6.13 Voltage response curves of K membranes to different K concentration(left : photocurable membrane, right : PVC membrane)

Two stage 회로의 경우 Vset 값은 0.009V~0.021V 전압대역에서 인가하였다. 그림 6.14는 용액의 농도가 증가할 때 One stage에서 얻어진 결과와는 반대로 전압 값은 감소하는 현상을 확인할 수 있는데 이는 OP AMP에 의한 반전효과로 인한 결과이다. Two stage 회로에서의 ISFET 칩 실험결과 데이터의 반복성이 현저히 떨어지고 감도 또한 만족스럽지 못한 결과를 나타내었다. 추후에 노이즈 제거, 신호의 안정성 확보를 위한 전자 요소 부품의 적용이 필요한 것으로 나타났다.

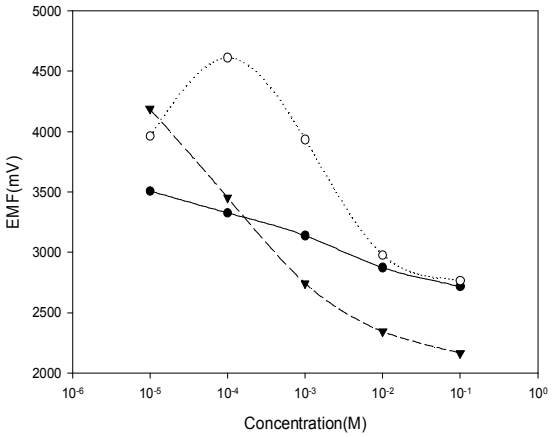


Fig. 6.14 Voltage response curves of K membrane to different K concentration with Two stage circuit

그림 6.15(left)는 단일채널(N-1)에 NO_3 광경화성 멤브레인이 도포된 ISFET 칩의 전압신호가 NO_3 농도에 따라 변하는 특성을 나타낸 결과이며 그림 6.15(right)는 세 개의 채널(N-1, N-2, N-3)로 데이터를 수집한 결과이다. 그림 6.15에 나타난 바와 같이 단일 채널의 경우 주어진 농도 대역에서 90mV 정도 변하는 감도를 나타내었으나 다채널의 경우 세 개의 채널 모두 50mV로 감소하는 현상이 나타났다. 이러한 특징은 채널간에 독립적인 데이터 수집이 되지 않고 채널간의 신호간섭이 발생하고 있는 것으로 판단할 수 있으며 칩 제작공정에서 고려한 채널간의 절연(isolation)이 확보되지 않은 문제인 것으로 추측할 수 있다. 따라서 추후 I-V 특성곡선에서 문제점을 검토해야할 것으로 사료된다.

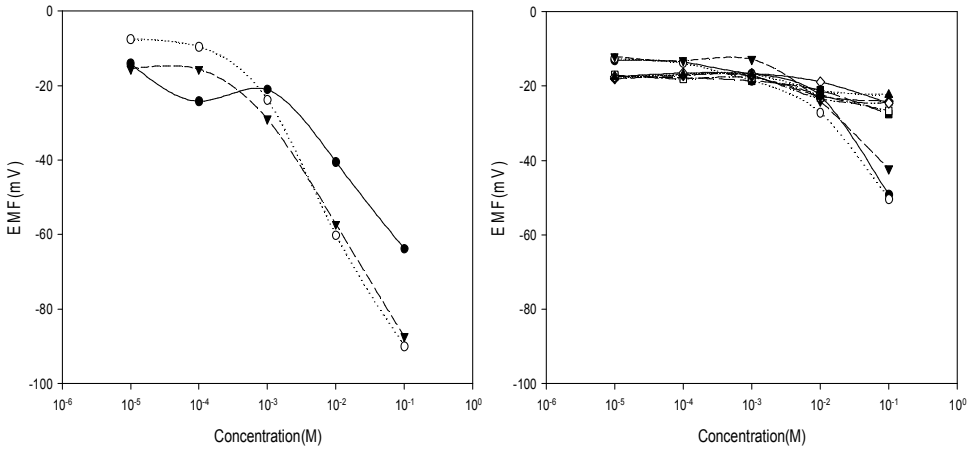


Fig. 6.15 Voltage response curves of NO_3 ISFET chip to different NO_3 concentration(left : individual channel, right : multi channel)

그림 6.16은 단일채널로 수집되는 K ISFET 칩의 전압변화(left)과 세 채널에서 수집되는 칩의 전압변화(right)를 나타낸다. 앞선 NO_3 ISFET 칩과 유사한 반응을 나타내는데 단일채널의 경우 농도변화에 따른 칩의 반응은 10^{-3}M 이상의 조건에서 일정 감도를 가지면서 변하는 경향을 보였지만 다채널의 경우 세 가지 채널 중 한 채널만 반응을 하고 다른 채널은 반응하지 않는 것으로 나타났다. 또한 반응하는 채널의 감도도 단일채널의 경우보다 현저히 떨어지는 현상을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞선 NO_3 ISFET 칩의 경우와 마찬가지로 칩 제작 시 채널별 독립적 반응을 확보하는 절연 공정과 관련이 있는 것으로 판단할 수 있으며 이러한 문제를 I-V 곡선에서 확인키로 했다.

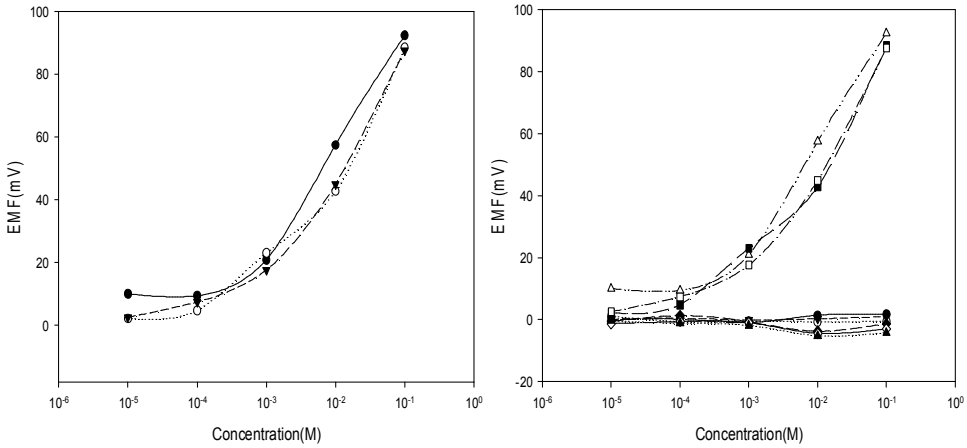


Fig. 6.16 Voltage response curves of K ISFET chip to different K concentration(left : individual channel, right : multi channel)

6.3 ISFET 칩의 문제점 검토

본 논문에서 설계제작 한 ISFET 칩에 다중 채널을 적용하여 다중 이온을 동시에 검출할 수 있는지를 구명하기 위하여 그림 6.17과 같이 Source와 Drain을 하나의 채널로 가정하여 3개의 채널을 선정하여 각각의 지점을 source①, source②, source③, drain①, drain②, drain③로 지정하였다. 그 후 source ①부분에 전압을 인가한 후 Drain ①, ②, ③부분에서 검출되는 전압을 측정하였다. source②, ③도 마찬가지로 전압을 인가하고 Drain에서의 전압을 측정하여 chip의 연결 상태를 확인하였다. 실험은 서울대학교 반도체공동연구소에서 수행되었으며 HP parametric analyzer(HP 사)를 이용하여 I-V 곡선을 얻었다.

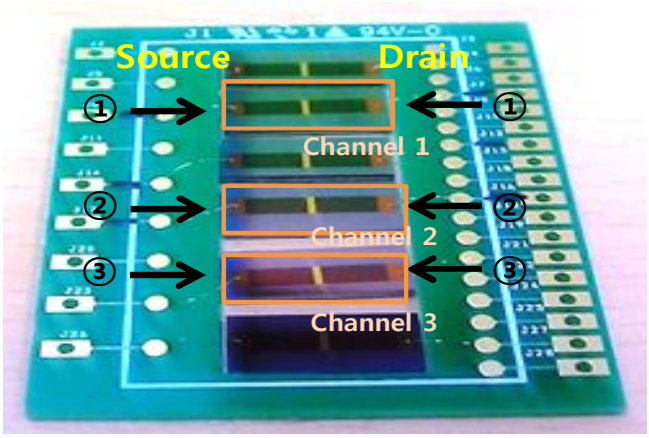


Fig. 6.17 Measuring points of ISFET chip for I-V curve

FET 각 채널에 Source와 Dratin사이에 전압을 인가하고 그때 발생하는 전류를 측정한 결과는 그림 6.18에 나타난 바와 같이 동일채널에 연결된 1-1, 2-2, 3-3에서 측정된 전류값과 다른 채널 간에 연결되는 조건인 1-2, 1-3등에서는 측정된 전류값이 전압 증가에 따라 비례적으로 증가하였으며 그 값들 사이에는 유의한 차이가 발생하지 않았다. 이러한 결과는 채널 간에 절연이 확보 되어 있지 않은 것으로 예상할 수 있으며

본 논문에서 설계 제작한 ISFET 칩으로는 다채널로 독립적인 측정이 불가능함을 의미한다. 또 다른 문제점으로, 인가전압이 최대 5V로 반도체공정에서는 비교적 낮은 전압 대역임에도 불구하고 전류값이 10㎂로 기대하였던 nA보다 훨씬 높은 전류로 FET 본래의 기능에 부합하지 않는 결과가 확인되었다. 결과적으로 ISFET 칩을 이용한 개별이온 동시검출기술의 가능성은 확인하였으나 본 논문에서는 확실한 결과를 낼 수 없었다. 추후 광경화성 막을 이용한 개별이온 동시검출 기술을 ISFET 칩에 적용한 연구의 필요성을 확인할 수 있었다.

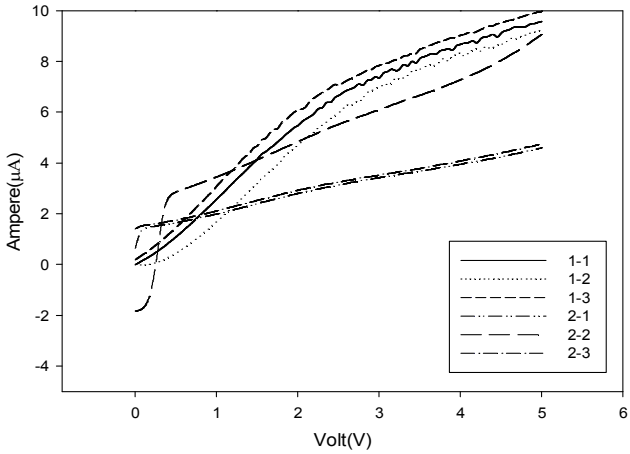


Fig. 6.18 I-V curves measured at ISFET chip

6.4 휴대용 양액 분석기를 이용한 NO_3-K-Ca 동시 정량검출 실험 결과

본 논문에서 개발한 휴대용 양액 분석기는 그림 6.19와 같이 제작되었으며 그림 6.19에서 나타난 바와 같이 7인치 WinCE Touch Panel에는 켈리브레이션, 측정, 센서구성, 결과값을 설정하거나 볼 수 있도록 설계하였다. 또한 그림 6.20에서 볼 수 있듯이 주 메인메뉴는 측정, 켈리브레이션, 전극설정, 결과 값을 클릭하면 각 세부메뉴 기능에 적합한 형태로 입력 및 표시가 가능하도록 구성하였다.

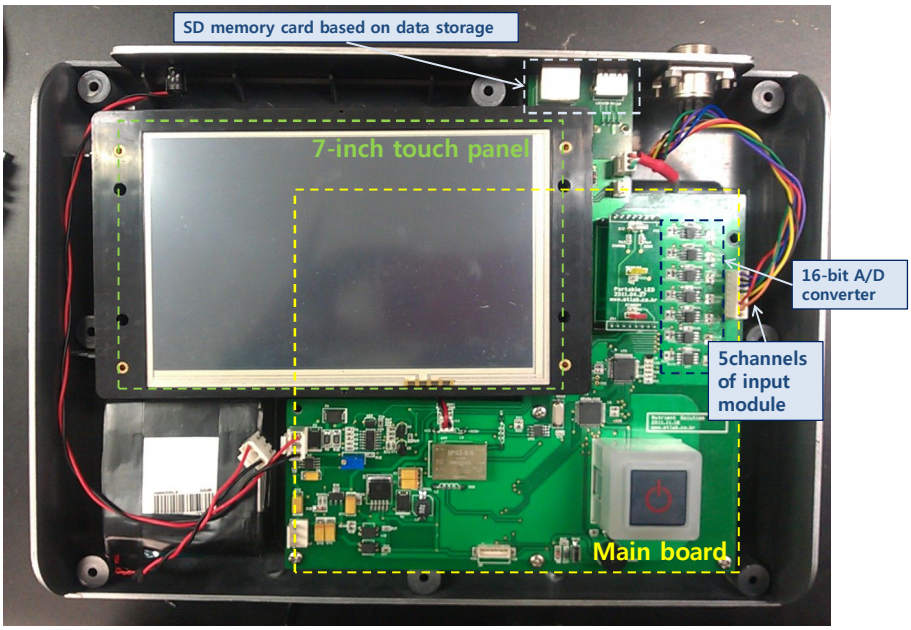


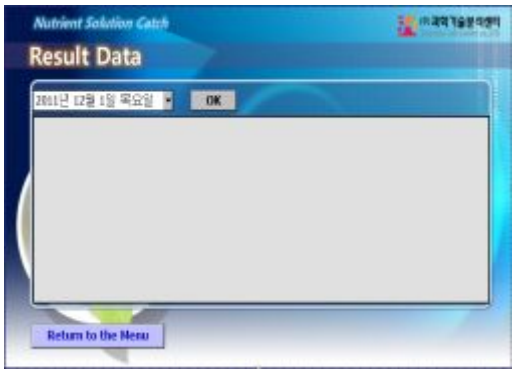
Fig. 6.19 Hardware parts of the developed portable analyzer

(a) Main Menu

(b) Measurement

(c) Sensor setup

(d) Calibration



(e) Results

Fig. 6.20 Screen view of the developed operation program

이렇게 제작된 휴대용 양액 분석기를 이용하여 앞선 NO_3-K-Ca 정량 검출연구에서 제조한 29개의 파프리카 양액시료중 임의로 10개를 선정하여 농도를 예측해보았다. 질산태 질소 전극의 경우 분석실에서 측정된 실제값과 휴대용 양액 분석기를 이용하여 측정한 농도값을 상관을 시킨 결과 그림 6.21(left)에서 나타난 바와 같이 휴대용 양액 분석기의 값이 평균적으로 10% 정도 높게 예측하는 경향을 보였지만 분석값과 유사한 결과를 나타내었다. 또한 결정계수는 0.93으로 비교적 높은 값을 나타내었으며 31ppm 정도의 표준오차를 보였다. 칼륨전극의 경우 그림 6.21(right)에서 나타난 바와 같이 분석실에서 측정된 실제값보다 3.7%정도 적게 예측되었지만 결정계수 0.99, 표준오차 23ppm으로 질산태 전극과 유사한 성능을 나타내었다. 두 전극 모두 30ppm 이하의 저농도 범위에서는 오차가 존재하지만 비교적 농도범위가 높은 시험양액 내에서는 질산태 질소와 칼륨측정에 적용이 가능한 것으로 사료된다.

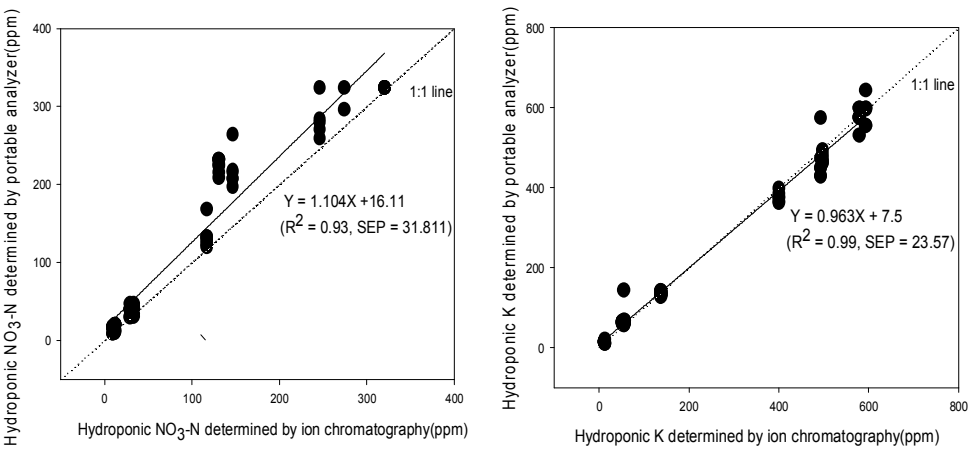


Fig. 6.21 Relationship curve between target ion determined by the portable analyzer and by ion chromatography(left : NO_3-N, right : K)

7. 요약 및 결론

파프리카 양액 내 질산태질소, 칼륨, 칼슘이온의 동시검출이 가능한 이온 선택성 멤브레인과 Ca전극을 선발하였으며 기존연구에서 제작한 자동화장치를 통하여 반응특성에 대한 평가를 수행하였다. 파프리카 양액 내 NO_3-N, K, Ca이온의 동시검출성능은 결정계수 0.974, 0.99, 0.989로 매우 높은 상관관계를 나타내었고 표준분석법과 비교하여 NO_3-N는 9% 낮게. K는 4%낮게, Ca는 3.5% 높게 예측되었다. 하지만 예측 표준오차가 각각 10ppm, 23.78ppm, 17.464ppm으로 실제 파프리카 양액과 같은 고농도의 용액에서의 측정은 가능하지만 다양한 양액에 적용하기 위해서는 반복측정성능 개선과 2점 정규화방법 외의 추가적인 보정기술을 통해 보다 정확한 예측성능을 확보하고 예측표준오차를 10ppm 미만으로 줄여야 할 것으로 나타났다.

휴대용 양액분석기개발의 추후 발전가능성을 위해 본 논문에서는 ISFET을 설계·제작하였으며 제작된 ISFET을 바탕으로 PVC membrane 이외의 광경화성 멤브레인(photocurable membrane)을 추가적으로 적용하여 NO_3-N과 K의 감도반응특성을 확인하였다. 하지만 칩 제작시의 N-P-N 반도체의 표면의 Si_3N_4 코팅막 불량에 의한 절연(isolation)공정 문제로 감도가 저하되고 채널간 간섭이 생기는 문제점이 발견되어 추가적인 실험은 수행하지 못하였고 각 이온의 농도변화에 따른 반응으로 이온농도 예측가능성만을 확인할 수 있었다. 추후 칩의 재제작을 통해 추가적인 연구를 시행하여야 할 것으로 사료된다.

ISE 전극기술을 이용한 양액 내 주영양분 농도를 측정할 수 있는 휴대용 양액분석기를 설계·제작하였다. 직접 제작한 Calcium IonophoreⅡ-NPOE PVC고분자 막전극이 기존연구와 달리 Ca이온에 반응하지 않는 문제로 인해 Ca 전극을 제외한 질산태질소 전극과 칼륨전극만을 이용하여 양액 내 질산태질소와 칼륨의 농도를 예측하는 실험을 진행하였다.

농도예측 실험결과 표준분석기 측정결과와 질산태 질소전극, 칼륨전극 각각 결정계수 0.93, 0.99로 0.9이상의 높은 상관관계를 나타내었다. 또한 표준분석기 측정결과와 비교하여 각각 10%높게, 3.7% 낮게 예측되었다. 따라서 본 논문에서 설계·제작된 휴대용 양액분석기를 이용하여 현장 적용에 가능한 조건을 확보하였으며 따라서 파프리카 양액 내 이온정량분석에 적용이 가능할 것으로 판단하였다.

8. 참고 문헌

1. 김민수. 2007. 양액 내 이온농도 측정용 이온 선택성 전극 개발. 석사 학위논문. 서울대학교.
2. 실시간 양수분 흡수추적에 의한 순환식 자동배액관리 시스템 개발. 2006. 농림부
3. 양액의 주영양분 동시 실시간 측정을 위한 On-chip형 휴대용 분석시스템 개발. 2012. 농림수산식품부
4. Arkadiy Morgenshtein. 2003. Design and methodology of isfet(ion sensitive filed effect transistor) microsystems for bio-telemetry. research thesis.
5. Artigas, J., A. Beltran, C. Jiménez, A. Baldi, R. Mas, C. Domínguez, and J. Alonso. 2001. Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis. Computers and Electronics in Agriculture 31(3): 281-293.
6. Artigas J., A. Beltran, C. Jiménez, J. Bartrolí, and J. Alonso. 2001. Development of a photopolymerisable membrane for calcium ion sensors: Application to soil drainage waters. Analytica Chimica Acta 426(1): 3-10.
7. Artigas J., C. Jiménez, C. Domínguez, S. Mínguez, A. Gonzalo and J. Alonso. 2003. Development of a multiparametric analyser based on ISFET sensors applied to process control in the wine industry. Sensors and Actuators B: Chemical 89: 199-204.
8. Bae Y. M. and S. I. Cho. 2002. Response of polymer membranes as sensing elements for an electronic tongue. Transactions of the ASAE, 45(5): 1511-1518.
9. Bae Y. M. and S. I. Cho. 2005. Use of a polymer membrane sensor array for quantification and discrimination of liquid food. Transactions of the ASAE, 48(1):251-256.

10. Bergveld P. 1972. Development, Operation, and Application of the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology. Biomedical Engineering, IEEE Transactions on, BME-19(5), 342-351
11. Brian R. Eggins. Cemical sensors and biosensors. John Wiley&Sons,LTD
12. Cai W., P. Zhao and Y. Wang. 2000. pH and pCO_2 microelectrode measurements and the diffusive behavior of carbon dioxide species in coastal marine sediments. Marine Chemistry, 70(1 - 3): 133-148
13. Craggs A., G. J. Moody and J. D. R. Thomas. 1974. PVC matrix membrane ion-selective electrodes. Construction and laboratory experiments. Journal of chemical education. 51(8): 541
14. Domingues D. S., H. W. Takahashi, C. A. P. Camara and S. L. Nixdorf. 2012. Automated system developed to control pH and concentration of nutrient solution evaluated in hydroponic lettuce production. Computers and Electronics in Agriculture 84(0): 53-61
15. Dorneanu S. A., V. Coman, I. C. Popescu and P. Fabry. 2005. Computer-controlled system for ISEs automatic calibration. Sensors and Actuators B: Chemical 105(2): 521-531
16. Gallardo J., S. Alegret and M. del 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: Chemical 101(1 - 2): 72-80
17. Gieling T H, G. van Straten, H. J. J. Janssen and H. Wouters. 2005. ISE and Chemfet sensors in greenhouse cultivation. Sensors and Actuators B: Chemical. 105(1): 74-80

18. Gutiérrez M., S. Alegret, R. Cáceres, J. Casadesús, O. Marfà 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
19. Hwang H. J., K. H. Ryu, S. I. Cho, K. C. Lee and G. Y. Kim. 1998. Development of an Automatic Nutrient-Solution Supply System Using Fuzzy Control. Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery 23(4): 365-372. (In Korean)
20. Kim. G. Y. 2003. Application of a strip ion-selective electrode sensor for hydroponic nutrient solution analysis - NO_3 analysis-.Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery 28(4): 335-342.(In Korean)
21. Kim H. J., J. H. Kim and Y. I. Nam. 1995. Automatic Control of pH and EC by Programmable Logic Controller in Nutriculture of Tomato. J. Bio. Fac, Env. 4(2) : 203-210
22. Kim H. J., Hummel J. W 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
23. 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.
24. 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.
25. 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.

26. Kim H. J., W. K. Kim, M. Y. Roh, C. I. Kang, J. M. Park and K. A. Sudduth. 2013. Automated sensing of hydroponic macronutrients using a computer-controlled system with an array of ion-selective electrodes. Computers and Electronics in Agriculture, 93(0), 46-54
27. Kim M. K., K. H. Ryu, Y. S. Jang, G. Y. Kim. 2002. Study on Automatic Mixing of Nutrient Solution Using Ion Electrodes for Closed-Loop Hydroponics. Journal of the Korean Society for Agricultural Machinery 27(5): 425-432. (In Korean)
28. Kim, M. S, T. S. Park, S. I. Cho. 2007. Application of Ion-Selective Electrodes to measure ionic concentrations of macronutrients in hydroponics. Journal of Biosystems Emgineering. 32(1): 37-43. (In Korean)
29. Kim, W. K., T. S. Park, Y. J. Kim, M. Y. Roh, S. I. Cho, H. J. Kim. 2010. Sensing NO_3-N and K Ions in Hydroponic Solution Using Ion-Selective Membranes. Journal of Biosystems Engineering. 35(5): 343-349. (In Korean)
30. Robert J. Forster, F. Regan and D. Diamond. 1991. Modeling of potentiometric electrode arrays for multicomponent analysis. Analytical Chemistry 63(9):876-882
31. R. Badlishah Ahmad and Wan Muhamad Azmi Mamat. 2010. Portable Embedded Sensing System using 32bit Single Board Computers, Data Acquisition. Michele Vadursi (Ed.).
32. Savvas D. 2002. SW－Soil and Water: Automated Replenishment of Recycled Greenhouse Effluents with Individual Nutrients in Hydroponics by Means of Two Alternative Models. Biosystems Engineering, 83(2), 225-236

33. Savvas D. and K. Adamidis. 1999. Automated management of nutrient solutions based on target electrical conductivity, ph, and nutrient concentration ratios. Journal of Plant Nutrition 22(9), 1415-1432
34. Sokalski T., A. Ceresa, M. Fibbioli, T. Zwickl, E. Bakker and E. Pretsch. 1999. Lowering the Detection Limit of Solvent Polymeric Ion-Selective Membrane Electrodes. 2. Influence of Composition of Sample and Internal Electrolyte Solution. Analytical Chemistry, 7 (6):1210-1214

Development of Portable Analyzer for Hydroponic Nutrients

Kim, Wonkyung

Abstract

To meet an increased demand for high quality and safe agricultural products, hydroponics, known as a soilless farming, has been considered to be and effective cultivation method in modern farming because the method can allow the efficient use of nutrients in growing plants in an automatically controlled-greenhouse. The need for protection and conservation of the environment requires the use of a closed system in hydroponic cultivation that can reuse nutrients and water while recirculating the nutrient solution. Because, automated sensing of nutrients in hydroponic solution would allow more efficient management of nutrients for crop growth, the objectives of in this study were 1)to fabricate the ISE(ion-selective electrodes) Sensor-Array and ISFETs(ion-selective field effect transistors) based on various ion-selective polymer membranes and photocurable membranes and 2) to develop based on a portable analyzer that can be easily used in greenhouses. Various ion-selective membranes for

nitrate, potassium and calcuim were evaluated using an automated test stand and mixed solutions of NO_3-P-K-Ca-Mg ions. And the ISEs and ISFETs fabricated were tested with real hydroponic samples (Paprika) with spiking and dilution. And the portable analyzer consisting of ISEs and programmed with 2-point normalization method for predicting the concentration of ions and data collect system was developed and tested with real hydroponic samples. The results of the ISE Sensor-Array consisting of the nitrate and potassium ion-selective membranes showed linear relationships between the amounts determined by the ISEs and standard analyzers. When comparing the ions of NO_3-N concentrations determined by the NO_3-N ISEs to the portable analyzer values, on the average, the NO_3-N ISE concentrations were 10% higher than those obtained by ion chromatography with an offset of 32ppm. The K concentrations determined by the K ISEs were 3.7% lower than those obtained by ion chromatography with an offset of 24ppm. For use with the ISFET, the sensitivities obtained by NO_3 and K ISFETs with photocurable membranes were 30mV/decade in standard solution both. However, the performance tests were not performed due to a problem of the ISFET fabricated in this study with a current leakage across the silicon substrate, which was related to a failure in the insulation process between individual source and drain channels.

Keywords : ISE, ISFET, Sensor-Array, 2-point normalization, Embedded systsem
Student Number : 2011-21246