최 종
연구보고서

전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템 개발

Development of a Automatic Measuring System of Ion-Concentrations in Discharged Nutrient Solution

연구기관

전남대학교

농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “ **전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템 개발** ” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004 년 8 월 19 일

주관연구기관명 : 전남대학교
총괄연구책임자 : 최 영 수
세부연구책임자 : 유 수 남
연 구 원 : 서 상 룡
정 종 훈
문 대 식
김 동 화
김 용 덕
김 구 필
김 주 황
최 성 문
송 우 창
참 여 기 업 : (주)대인물산
참여기업책임자 : 명 동 호
참여기업연구원 : 이 홍 철

요 약 문

Ⅰ. 제 목

전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

양액재배에 있어서는 배액을 재사용 하여 양액의 흡수를 극대화하고, 토양으로의 비료 유입을 최소화하는 폐쇄계시스템(closed recycling system)이 이상적인 양액재배시스템으로 평가받고 있다. 즉, 환경변화 및 작물 생육단계에 따라 양액 성분의 흡수율을 추적하여 개별 양수분의 혼합 비율과 양액과 배액의 혼입 농도를 자동 조절하는 순환식 양액관리 시스템이 이상적으로 인식되고 있다.

무기성분의 과잉축적, 영양의 불균형 등을 해소하기 위해서는 작물의 재배환경이나 생육단계에 따라 양액내 개별 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등의 관리가 필요하며, 이를 위해서는 배액 이온농도의 측정이 반드시 필요하다.

순환식 양수분의 효율적 관리를 유발하여 수자원과 비료의 막대한 손실 방지할 수 있을 것으로 기대된다. 양액재배면적은 1998년 기준으로 540ha이므로, 이를 기준으로 연간 3300ton 정도의 화학비료 손실을 막을 수 있으며 이는 금액으로 환산하면 약 9억원에 이를 것으로 추정된다.

이에 본 연구에서는 양액 이용 효율의 극대화와 폐액의 환경 오염 방지를 구현할 수 있는 환경친화적 온실 내 순환식 양액 재배를 위하여 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템을 개발하고자 하였다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 배액 이온농도 계측 시스템 개발
   - 배액 이온농도 분석에 적합한 전극 선정
   - 다중채널 센서 인터페이싱
   - 전위차계 개발
   - 센서 측도 설정 알고리즘 개발

· 계측 공정 관리 알고리즘 개발
· 이온농도 환산 프로그램 개발
· 이온농도 모니터링 프로그램 개발

2. 측정 공정의 자동화장치 개발
· 자동 양액 샘플링장치 개발
· 양액 교반장치 개발
· 표준용액 및 이온세기조절액 (ISA) 자동 관리장치 개발
· 자동 전극 세척장치 개발

3. 배액 이온농도 분석 및 현장 적용 실험
· 순환식 양액재배에 있어서의 양액 조제법에 따른 이온농도 조사
· 생육단계별 배액 내 다량 원소 농도 측정
  - 대상 이온: K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, S^{-2}, NO_3^{-}
· 개발된 자동 양액이온농도 측정시스템의 성능 평가실험

4. 모니터링 프로그램 개발
· 대화식 메뉴 프로그램 방식
· 이온농도, 시료온도, 측정일시 표시 기능
· 농도 변화 추이 표시 기능
· 이온농도 임계값 도달 및 공정 오작동 감시 기능

5. 경제성 분석 및 실용화기술 개발
· 이용비용 분석 등의 경제성 분석
· 부족이온의 정량 공급방법 등의 실용화 기술

Ⅳ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

생육단계와 생육환경에 따른 배액 내 이온 농도 분석을 위하여 오이 양액재배 실험을 실시하였으며, 그 결과와 일반 양액재배에 사용되는 작목의 양액조제법을 기준으로 배액 내 이온농도 측정에 적합한 전극을 선정하였다. 선정 이온전극은 다량원소인 K^{+}, Ca^{+2}, NO_3^{-}, SO_4^{-}-S, Mg^{2+} 이었으며, 배액 내 이온농도는 각각 K^{+}:100～450 ppm, Ca^{+2}:50～350 ppm, NO_3^{-}-N:50～350 ppm,

SO_4^--S:50～150 ppm, Mg^{2+}:0～100 ppm 으로 나타났다.

선정된 선택성 이온전극의 성능을 분석한 결과 대부분 목적하는 측정 성능이 확인되었다. 그러나 Mg^{2+} 이온의 경우 water hardness 측정 전극을 사용하여 측정하고자 하였으나 경도 측정 이온전극으로는 Mg^{2+} 이온의 검출이 적합하지 않은 것으로 나타났다.

시스템을 구성하는 H/W로서 5개 이온 농도와 pH, EC를 측정할 수 있는 8채널의 전위차계, 스텝모터로 구동되는 튜빙펌프를 이용한 정량토출장치, 다중채널 인터페이스, 유체펌프를 이용한 자동배액 샘플링 장치, 교반장치, 자동 전극 세척장치, 표준용액 및 이온세기조절액(ISA) 자동관리 장치 등을 개발하고 그 성능을 평가하였다.

시스템의 S/W로서 센서 측도설정 알고리즘, 계측 공정 관리 알고리즘, 온도보정을 포함한 이온 농도 환산 알고리즘, 모니터링 프로그램 등을 Visual C++를 이용하여 개발하였다.

시작기를 제작하여 그 성능을 평가하였다. 5개 이온의 측정 공정은 동일하게 동시에 이루어지므로 정량토출장치의 수를 줄이기 위해 솔레노이드 밸브를 이용한 배분기를 개발하여 2개의 정량토출장치만으로 정량토출이 이루어지도록 구성하였다. 배분기로부터 5개의 채널의 토출을 위한 튜빙펌프는 우수한 선형의 토출 성능을 보였으며, 채널간의 토출량 차이는 유의성이 인정되지 않는 것으로 나타났다.

사용한 각 이온의 모든 농도에서 모든 이온전극이 30초 이후에 안정화되는 응답특성을 나타내었으며, 측도 설정 주기는 매 측정 때 마다 측도설정이 반드시 필요한 것으로 판단되었다. 측도 설정에 사용되는 표준용액의 수는 측정 범위의 최소, 최대 농도의 2가지 표준용액을 사용한 경우가 측정 오차가 적었고, 3개 이상의 표준용액을 사용한 경우는 오히려 측도 설정 효과가 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

Stirring bar에 의한 전극 세척 성능은 매회 이온전극을 직접 초순수 용액으로 세척하는 경우와 차이를 보이지 않았으며, 일주일에 1회 정도 표준 방법에 의한 이온전극 세척이 필요한 것으로 나타났다.

개발된 시스템의 현장 적용 실험을 실시하였으며 전반적으로 이온크로마토그래피에 의한 측정치와 본 연구에서 개발된 자동 배액 이온농도 측정장치(AMICS)의 측정치가 최대 8% 이내에서 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 개발된 시스템은 현장 적용이 가능한 것으로 판단되었으나 NH_4-N과 SO_4-S는 IC를 이용한 측정치와 10% 이상 차이를 보여 더욱 정밀한 분석이 요구되었다.

2. 활용에 대한 건의

본 연구를 통해 실시간 배액 내 이온의 자동 측정 시스템 개발의 기초적인 연구가 성공적으로 수행되어 순환식 양액재배에 있어 비료의 효율적 재활용과 환경오염 최소화를 통한 폐쇄계 양액재배시스템 개발의 핵심적인 장비로 기여할 수 있게 되었다.

개발된 시스템의 성능 향상과 실용화를 위한 최우선 과제는 성능이 우수하면서도 저가의 이온전극 개발이다. 본 연구에서 전위차법을 이용한 배액 내 이온농도 측정의 완전 공정 자동화는 달성되었으나, 핵심적인 시스템 요소인 이온전극은 측정 가능한 이온의 종류도 아직 제한적이고, 사용 가능한 기간도 제한적이기 때문이다. 따라서 새로운 이온전극에 관한 연구가 적극적으로 추진되어야 한다.

배액 이온농도 자동 측정 시스템은 궁극적으로 양액 조제 및 공급의 최적관리에의 응용을 주요 목적으로 하고 있으므로, 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템 개발 등의 후속 연구에 대한 적극적인 지원이 필요하다.

본 연구에서 개발된 시스템은 모든 작목의 양액재배에 뿐만 아니라 수질관리와 오폐수, 산업 배출수, 지하수 및 생태계 시료의 이온성분 측정에 응용이 가능하다. 따라서 앞으로 다양한 작목과 재배 환경에서의 추가 성능시험 및 재배시험을 통한 적응성 연구, 상품화 개발 추진이 필요하며 아울러 활용 확대를 위한 적극적인 홍보로 실용화의 여건 조성을 추진할 계획이다.

SUMMARY

Ⅰ. Subjective

Development of automatic measuring system of ion-concentrations in discharged nutrient solution using ion-selective electrodes.

Ⅱ. Background and Objectives of the Study

1. Background

A closed recycling system has been considered as the most effective system in hydroponics because the system helps plants absorb fertilizer in nutrient solution and can contribute environmental pollution by deducing direct discharging of surplus fertilizer in fields. For the development of a closed recycling system, automatic measuring system of ion-concentrations in discharged nutrient solution is necessary in order to control inorganic ions individually and exclude surplus inorganic ions in nutrient solution. This study is aimed to develop a measurement system of 5 channels for detecting 5 macronutrients concentration in discharged nutrient solution using ion-selective electrodes.

2. Objectives

This study was carried out to develop a automatic measuring system of ion-concentrations in discharged nutrient solution which can apply to the closed recycling system of hydroponics.

Ⅲ. Scope and Contents of the Study

1. Analysis of ion-concentrations and ISE selection

- Analysis of ion-concentrations in discharged nutrient solution by culture experiment of cucumber in greenhouse.

- Selection of optimal ISEs to measure 5 macronutrients in discharged solution.

2. Design and construction of the system hardwares.
   - Potentiometer (I/O port, ADC, digital signal processing, data logger
   - Pumping devices (Pumps, Cartridges, tubes, driver)
   - Multi-channel interfacing
   - Automatic sampling device and washing device of ISE
   - Stirring device
   - Automatic control devices of standard solutions and ISA

3. Design and construction of the system softwares.
   - Algorithm for sensor calibration
   - Algorithm for measurement process control
   - Algorithm for output results
   - Monitoring program

4. Carried out test of performance in greenhouse

Ⅳ. Results and Study

Analysis of ion-concentrations in discharged nutrient solution was carried out by culture experiment of cucumber in greenhouse. Base on the results of the culture experiment, Ion-selective electrodes(ISEs) were selected. Ranges of ion-concentrations for the selected macronutrients measured in the discharged solution were K^{+}:100～450 ppm, Ca^{+2}:50～350 ppm, NO_3^{-}-N:50～350 ppm, SO_4^{-}-S:50～150 ppm, Mg^{2+}:0～100 ppm, respectively.

All of selected ISEs are suitable for the measurements of ion-concentrations of nutrient solution. However, results showed that the

electrode for the measurement of Mg^{2+} is not appropriate for the detection. The system modified to measure NH_4-N ion-concentration instead of Mg^{2+}.

System hardwares were designed and constructed. Following hardwares were developed and tested performance.: potentiometer, pumping devices, multi-channel interfacing, automatic sampling device, washing device of ISE, stirring device, and automatic control devices of standard solutions & ISA.

System softwares were developed and tested. Specific contents of the softwares are as follows: algorithm for sensor calibration, algorithm for measurement process control, algorithm for output results, monitoring program.

A distributor was designed in order to simplify the system. The distributor operated by solenoid valves enables the pumping of five channels with one tubing pump. Only two tubing pumps were used to pump out standard solutions, distilled water, nutrient solution, and ISA. Five channels had no differences in flow rates.

From the analysis of ISE signals, it showed that the settling time was appeared by 30 seconds for all electrodes. Also, performance tests of ISEs showed that calibration is always necessary for the every measurement of ion-concentration, and only two standard solutions are necessary for the best result of calibration.

Good measurement performance can be obtained by washing electrode just with stirrer. Therefore, a washing with standard washing method was recommended one time per one week in this developed system.

CONTENTS

Chapter 1 General scope of the study ····· 15
Section 1 Background ····· 15
Section 2 Objectives ····· 17
Chapter 2 State of arts ····· 21
Section 1 Foreign researches ····· 21
Section 2 Document research trend and related technology ····· 21
Chapter 3 Contents and results of the study ····· 24
Section 1 Basic design concepts ····· 24
Section 2 Analysis of ion-concentrations and ISE selection ····· 25
1. Materials and methods ····· 25
가. Outline of experiments ····· 26
나. Outline of ion-concentrations analysis ····· 26
다. Culture experiment ····· 26
라. Methods of ion-concentrations analysis ····· 29
2. Results and discussions ····· 31
가. Weekly variation of ion-concentrations ····· 31
나. Daily variation of ion-concentrations ····· 34
다. Selection of ISE ····· 37
Section 3 Development of system hardwares ····· 43
1. Basic design concepts ····· 43
2. Potentiometer ····· 44
가. I/O port ····· 45
나. A/D, digital signal processing ····· 46
다. Data logger ····· 47
3. Pumping devices ····· 50

가. Pumps, Cartridges and tubes ····· 50
나. Pump driver ····· 52
4. Multi-channel interfacing ····· 56
5. Automatic sampling device ····· 60
6. Stirring device and automatic transporting device ····· 64
7. Automatic washing device of ISE ····· 65
8. Automatic control devices of standard solutions and ISA ····· 67
Section 4 Development of system softwares ····· 68
1. Algorithm for sensor calibration ····· 68
2. Algorithm for measurement process control ····· 72
3. Algorithm for output of ion-concentrations ····· 74
4. Monitoring program ····· 77
Section 5 Construction of prototype ····· 78
1. System configuration ····· 78
2. Integration of main units ····· 81
3. Process control program ····· 85
Section 6 Performance tests ····· 90
1. Pumping performance ····· 90
가. Effects of pump type ····· 90
나. Effects of tube connections ····· 92
2. Measurement performance of ion-concentrations ····· 93
가. Final selection of ISE ····· 93
나. Frequency analysis of measuring signal ····· 94
다. Performances ····· 97
3. Washing performance of ISE and calibration interval ····· 102
4. Application tests to greenhouse ····· 103
가. Materials and methods ····· 103
나. Results and discussions ····· 105

Section 7 Feasibility analysis and practical applications ····· 109
1. Feasibility analysis ····· 109
2. Practical applications strategy ····· 111
Section 8 Conclusions ····· 114
Chapter 4 Achievements and contributions ····· 116
1. Achievements ····· 116
2. Contributions to related area ····· 116
Chapter 5 Scheme to utilize research results ····· 119
Chapter 6 Acquired foreign technical informations ····· 120
Chapter 7 References ····· 121
Appendices ····· 124

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 ····· 15
제 1 절 연구개발의 필요성 ····· 15
제 2 절 연구개발의 목표와 내용 ····· 17
제 2 장 국내외 기술개발 현황 ····· 21
제 1 절 국외 기술개발 현황 ····· 21
제 2 절 국내 기술개발 현황 ····· 21
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 ····· 24
제 1 절 배액 이온농도 자동측정 시스템의 설계방향 ····· 24
제 2 절 배액내 이온 농도 분석 및 전극 선정 ····· 25
1. 재료 및 방법 ····· 25
가. 배액 이온 농도 측정 실험 개요 ····· 26
나. 배액 이온 농도 분석 개요 ····· 26
다. 재배 실험 방법 ····· 26
라. 배액 이온 농도 분석 방법 ····· 29
2. 결과 및 고찰 ····· 31
가. 주간 이온 농도의 변화 ····· 31
나. 1회 양액 조제에 의한 일별 이온 농도 변화 ····· 34
다. 이온선택성전극(ISE) 선정 ····· 37
제 3 절 배액 이온 농도 자동측정 시스템 H/W 개발 ····· 43
1. 시스템 H/W 기본 구성 및 설계 방향 ····· 43
2. 전위차계 개발 ····· 44
가. 입력단 신호 처리부 ····· 45
나. A/D, 디지털 신호처리 ····· 46
다. 데이터로거 ····· 47
3. 정량토출장치 ····· 50

가. 펌프, 카트리지 및 튜브 ····· 50
나. 펌프 드라이버 ····· 52
4. 다중채널 인터페이싱 ····· 56
5. 자동 배액 샘플링 장치 ····· 60
6. 교반장치 및 자동 이송장치 ····· 64
7. 자동 전극 세척장치 ····· 65
가. 브러시를 이용한 전극 세척장치 ····· 65
나. 브러시를 이용한 전극 세척장치의 세척 성능 ····· 66
다. Stirrer bar를 이용한 전극 세척장치 ····· 67
8. 표준용액 및 이온세기조절액(ISA) 자동 관리장치 ····· 67
제 4 절 배액 이온 농도 자동측정 시스템 S/W 개발 ····· 68
1. 센서 측도 설정 알고리즘 ····· 68
가. 측도설정 알고리즘 ····· 68
나. 이온 농도 측도설정 프로그램 ····· 70
2. 계측 공정 관리 알고리즘 ····· 72
가. 계측공정관리 프로그램의 특징 ····· 72
나. 계측공정관리 프로그램의 구성 ····· 73
3. 이온농도 환산 알고리즘 ····· 74
가. 이온농도 환산 ····· 74
나. Ion 보정 방법 ····· 76
4. 모니터링 프로그램 ····· 77
제 5 절 시작기 제작 ····· 78
1. 시스템 구성 ····· 78
2. 배관 및 요소장치 통합 ····· 81
3. 공정관리 프로그램 ····· 85
제 6 절 시스템 성능 평가 및 현장 적용 실험 ····· 90
1. 용액토출 성능 ····· 90
가. 펌프 종류에 따른 토출 성능 ····· 90

나. 튜브 연결방법에 따른 토출 성능 ····· 92
2. 이온농도 측정 성능 ····· 93
가. 최종 이온 전극의 선정 ····· 93
나. 측정 데이터 처리를 위한 주파수 분석 ····· 94
다. 이온농도 측정 성능 ····· 97
3. 전극 세척 성능 및 측도 설정 주기 ····· 102
4. 현장 적용 실험 ····· 103
가. 재료 및 방법 ····· 103
나. 결과 및 고찰 ····· 105
제 7 절 경제성 분석 및 실용화 기술 개발 ····· 109
1. 경제성 분석 ····· 109
가. 소요측정시간 ····· 109
나. 이용비용 분석 ····· 110
2. 실용화 기술 ····· 111
가. 활용 기술 ····· 111
나. 이온의 정략 공급 방법 ····· 111
제 8 절 요약 및 결론 ····· 114
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 ····· 116
1. 목표달성도 ····· 116
2. 관련분야에의 기여도 ····· 116
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 ····· 119
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 ····· 120
제 7 장 참고문헌 ····· 121
부록 ····· 124

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

양액재배에 있어서는 배액을 재사용 하여 양액의 흡수를 극대화하고, 토양으로의 비료 유입을 최소화하는 폐쇄계시스템(closed recycling system)이 이상적인 양액재배시스템으로 평가받고 있다. 즉, 환경변화 및 작물 생육단계에 따라 양액 성분의 흡수율을 추적하여 개별 양수분의 혼합 비율과 양액과 배액의 혼입 농도를 자동 조절하는 순환식 양액관리 시스템이 이상적으로 인식되고 있다.

국내에서는 양액재배면적이 증가하고 있음에도 불구하고 아직까지 완전한 순환식 양액재배시스템이 사용되는 사례는 거의 없으며, 일부 순환식 양액재배 장비를 갖춘 곳에서도 단지 회수된 배액에 양수분을 첨가해 일정한 농도로만 유지시키고 있는 실정이다. 따라서 양액내 특정 성분이 저하되거나 높아져서 심한 이온 성분의 불균형을 초래하는 결과를 낳고 있다.

무기성분의 과잉축적, 영양의 불균형 등을 해소하기 위해서는 작물의 재배환경이나 생육단계에 따라 양액내 개별 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등의 관리가 필요하며, 이를 위해서는 배액 이온농도의 측정이 반드시 필요하다.

양액내 이온성분 변화를 측정하기 위하여 EC의 변화에 따른 개별 이온의 변화를 구명하는 연구 등이 시도되기도 하였으나 이는 간접적인 방법으로서 EC만으로 개별 이온의 성분 변화를 추적하기에는 한계가 존재할 수 밖에 없다. 또한, 단지 양액의 EC에 의하여 농도만을 조절하여 왔으나 농도 조절만으로는 개별 무기이온들의 조절은 불가능하므로 결과적으로 개별 무기이온의 실시간 계측과 같은 직접적인 방법이 필요하게 된다.

현재 배액의 이온농도 측정에는 다양한 휴대용 이온분석기나 AA나 ICP와 같은 고가의 정밀 이온농도 분석기가 사용되고 있으나 이들은 모두 복잡한 전처리나 측정 공정이 모두 수동적으로 이루어지기 때문에 자동 양액조제 및 관리를 위해서는 이온농도 자동측정 장치가 필수적으로 요구되고 있어, 배액 이

온농도 자동측정 시스템의 개발은 순환식 양액재배 자동화 시스템 개발에 핵심적인 장치로서 기여하게 될 것으로 기대된다.

2. 경제・산업적 측면

순환식 양수분의 효율적 관리를 유발하여 수자원과 비료의 막대한 손실 방지할 수 있을 것으로 기대된다. 양액재배면적은 1998년 기준으로 540ha이므로, 이를 기준으로 연간 3300ton 정도의 화학비료 손실을 막을 수 있으며 이는 금액으로 환산하면 약 9억원에 이를 것으로 추정된다.

현재 대부분의 양액재배 자동화시스템에 관한 핵심 장비나 기술은 전적으로 해외 수입에 의존하고 있어 본 연구 성과는 국산 기술 개발로 핵심 장비 수입 의존 탈피에 기여하고 이온농도 자동측정시스템의 국산화와 더불어 수출도 가능할 것으로 기대된다.

배액 이온농도의 자동측정은 최적 양액 조제 및 관리의 기반이 되므로, 적정 배액 혼입율 결정 및 양액 조제를 가능케 하여 작물생산비 및 생산량증가 초래할 수 있으며, 수질관리와 오폐수, 산업 배출수, 지하수 및 생태계 시료의 이온성분 측정에 응용이 가능하다.

3. 사회・문화적 측면

시설원예 농업에서 양액재배는 자본이 많이 드는 최고의 기술 집약적 농업으로 고품질 농산물을 안정적으로 생산할 수 있는 장점이 있어 최근 재배면적이 급격히 증가하고 있으나 재배후의 폐양액과 배지의 처리가 문제시되고 있다. 따라서 이러한 역기능을 해소할 수 있는 친환경 순환식 재배시스템의 보급이 시급함. 구체적인 예를 들면 양액재배 면적은 1990년에 2.8ha 였던 것이 1998년에는 540ha(배지경 520ha)로 증가하였다.

국내 양액재배면적의 60%정도가 폐액식 양액재배 시스템을 채용하고 있어 폐양액으로 인한 토양 및 수질 등의 심각한 환경오염 문제 대두되고 있다. 예를 들어 20%배액의 경우 지하수에 연간 2,000㎥/ha정도가 흘러 들어가게 된다고 가정했을 때 이는 화학비료로 환산했을 경우 6,100 kg/ha에 이르는 양이

된다.

환경오염에 대한 규제의 강화는 세계적인 추세로서 우리나라의 경우 농림부의 농약비료 사용량 절감목표는 2,004년까지 30%절감에 이르며, 네덜란드의 경우는 2,000년부터 모든 양액 재배를 폐쇄시스템 형태로 전환토록 규제하고 있는 실정이다.

제 2 절 연구개발의 목표와 내용

1. 연구개발 목표

양액 이용 효율의 극대화와 폐액의 환경 오염 방지를 구현할 수 있는 환경친화적 온실 내 순환식 양액 재배를 위하여 **전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템을 개발**한다.

개발될 양액 이온농도 자동측정 시스템에서는 배액 채취, 이온세기조절액 첨가, 표준용액 관리, 이온농도 측정 및 전극의 세척·보관 등의 전 공정이 자동적으로 이루어진다. 또한, 이온 전극에서 발생되는 전위차를 측정하기 위한 전위차계가 개발되며, 센서신호 처리를 위한 PC는 측도설정(calibration), 계측공정관리, 이온농도 환산 및 모니터링 기능을 갖도록 구성한다. 개발된 시스템은 양액 재배 농가에서의 적용 실험을 통하여 그 성능을 평가한다.

개발하고자 하는 배액 이온농도 자동측정 시스템은 양액 재배에 있어 폐쇄순환(closed recycling) 시스템에의 범용적 적용을 목표로 하고 있다. 일반적으로 재배 작물의 종류, 재배 환경, 생육단계에 따라 양액의 조성과 작물의 이온 흡수율은 다르지만 양액 조제기술의 발달로 현재 비교적 적정한 양액 조성이 이루어지고 있다고 볼 수 있다. 따라서 순환식 양액 재배시스템에서의 배액 내 다량성분 이온농도의 변이는 작물이나 재배 환경에 따라 크지 않을 것으로 추정된다. 그러므로 본 연구에서는 오이의 양액 재배를 대상으로 배액 이온농도 자동측정 시스템을 개발하고 그 성능을 현장 적용 실험을 통하여 평가하였으며, 측정 대상 이온은 양액내 다량원소인 K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, S^{-2}, NO_3^{-} 등 이다.

2. 연구개발 내용

가. 배액 이온농도 계측 시스템 개발

본 시스템에서 가장 핵심적인 요소인 이온선택성전극을 선택하기 위하여 오이의 순환식 양액 재배 온실에서 배액의 이온농도를 분석하여 각 이온농도 측정에 적합한 전극 형식을 선정 ($1 \sim 10^{-7}$ mol/*l*)하고, 동시에 다량원소를 실시간 측정할 수 있는 다중채널 센서 인터페이싱 개발 (다량 원소 5가지와 필요에 따라 pH 센서, EC센서, DO센서 등을 선택적으로 설치할 수 있도록 최소 6채널 이상) 한다. 이온 농도에 따라 전극으로부터 발생된 전위차를 입력하기 위하여 전위차계가 개발되며, 이온농도에 따른 전위차는 온도의 영향을 받으므로 온도 보상 회로가 첨가된 전위차계 개발된다. 배액 이온농도 계측 소프트웨어로서 표준용액 농도 측정에 의한 자동 센서 측도 설정 (적정) 알고리즘 개발, 순차적 측정 공정의 진행과 완전한 단위 공정 수행을 위한 시간 관리 등을 수행할 수 있는 계측 공정 관리 알고리즘 개발되며, 동시에 측도를 이용한 이온농도 환산 프로그램도 함께 개발된다.

나. 측정 공정의 자동화장치 개발

측정 공정의 자동화를 위해 자동 양액 샘플링장치 개발 (샘플 용액 여과장치 포함), 양액 교반장치 개발, 자동 이송장치 개발, 표준용액 자동 관리장치 개발, 이온세기조절액 (ISA) 자동 관리장치 개발 및 자동 전극 세척장치 등이 개발된다. 특히 양액 교반장치는 회전에 의한 액온의 변화가 작고 일정 회전속도를 유지할 수 있도록 개발되며, 측도 설정이나 전극 세척 및 보관 시 전극이나 용기 이동을 위한 자동 이송장치의 개발도 추진된다.

다. 배액 이온농도 분석 및 현장 적용 실험

이온전극의 선택과 표준용액의 선정을 위하여 실제 순환식 양액재배에 있어서의 양액 조제법에 따른 이온농도 조사를 조사·분석한다. 실험은 실제 농가 재배 규모의 온실내 양액재배 시설에서 수행되며, 생육단계별 배액 내 다량 원소 농도를 측정하게 된다. (대상 이온: K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, S^{-2}, NO_3^{-}). 측정은 정밀 분석을 위하여 실험실내에서 이온크로마토그래프 등을 사용하여 분석한

다. 개발된 자동 양액이온농도 측정시스템은 역시 현장 성능평가실험을 통하여 그 성능을 분석하고 문제점을 분석·보완한다.

라. 모니터링 프로그램 개발

이온농도, 장치 운영 상태를 자동으로 모니터링할 수 있는 프로그램 개발을 위하여, 대화식 메뉴 프로그램 방식인 이온농도, 시료온도, 측정일시 표시 기능, 농도 변화 추이 표시 기능, 이온농도 임계값 도달 및 공정 오작동 감시 기능 등이 포함된다.

마. 경제성 분석 및 실용화기술 개발

·투자비용 분석

·부족이온의 정량 공급방법 제시

3. 연차별 연구 개발 내용

구 분	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (2001)	배액 이온농도 계측 시스템 H/W 개발	· 이온농도 분석에 의한 전극 선정 · 다중채널 센서 인터페이싱
	측정 공정의 자동화(Ⅰ)	· 자동 배액 샘플링장치 개발 - 샘플 배액 여과장치 · 양액 교반장치 개발 · 자동 전극 세척장치 개발
	배액 이온농도 분석	· 양액 조제법에 따른 이온농도 조사 - 대상 작물: 오이 · 생육단계별 배액 내 다량 원소 농도 측정 - 대상 이온: K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, S^{-2}, NO_3^{-}
2차년도 (2002)	배액 이온농도 계측 시스템 S/W 개발	· 센서 측도 설정 (적정) 알고리즘 개발 · 계측 공정 관리 알고리즘 개발 · 이온농도 환산 프로그램 개발
	측정 공정의 자동화(Ⅱ)	· 표준용액 자동 관리장치 개발 · 이온세기조절액 (ISA) 자동 관리장치 개발 · 자동 이송장치 개발 · 전위차계 개발
	요소 장치 통합	· 이온농도 계측시스템과 측정공정 자동화장치의 통합
3차년도 (2003)	측정시스템의 현장 적용 실험 및 성능 평가	· 개발된 자동 배액 이온농도 측정시스템의 성능 평가 실험 및 문제점 분석 · 개발 시스템의 문제점 보완 · 수정 시스템의 성능 평가 실험
	모니터링 프로그램 개발	· 대화식 메뉴 프로그램 방식 · 이온농도, 시료온도, 측정일시 표시 기능 · 농도 변화 추이 표시 기능 · 이온농도 임계값 도달 및 공정 오작동 감시 기능
	경제성 분석 및 실용화 기술 개발	· 부족이온의 정량공급 방법 제시 · 투자비용 분석

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술개발 현황

국외에서는 이미 양액 재배 시 배양액과 다른 화학제가 지표면으로 유출되는 것을 막기 위해서 2000년대에는 모든 양액재배시스템을 폐쇄순환방식을 채택하도록 유도하고 있다. 일례로서 북유럽에서는 현재 토마토 시설재배의 경우 ha당 약 147kg의 N, 71kg의 P, 282kg의 K, 126kg의 Ca, 60kg의 Mg, 그리고 2200ton의 수분이 해마다 손실되는 것으로 알려져 있다.

외국에서는 최근 양수분의 과다 사용으로 인한 환경 오염 및 양분 유실을 방지하기 위하여 양수분 공급의 독립적인 제어, 작물의 생육단계에 맞는 수분과 양분의 공급, 적정한 작물생장과 품질을 저해하지 않는 범위 내의 양액 관리를 위한 on-line 경고시스템 개발 등에 관한 연구가 진행 중에 있다.

Maecelis et al.(2000). 또한 온실 내에서의 작물의 양수분 흡수 모델 개발에 관한 연구 (Heinen. 1997)도 이루어지고 있으나 아직 일부 비료 성분에 대한 고찰이 대부분이며, 양액 이온농도의 자동측정은 이용하지 못하고 있는 실정이다.

선지국에서도 현재 완전한 폐쇄순환방식의 양액관리시스템은 아직 개발되지 못한 실정이다. 그 주요 이유로는 환경변화 및 작물 생유 단계에 따른 양분 성분별 예측 제어 기술과 개별 무기 양분의 실시간 계측이 현재 불가능하기 때문이다.

그러나 생육 단계와 환경에 따른 양액 흡수율 추적에 의해서 개별적인 양분의 비율을 자동제어하고 또한 양액과 배액의 혼입 농도를 조절하는 순환식 양액관리 시스템이 이상적으로 인식되어 이 분야의 연구가 적극 수행되고 있다.

제 2 절 국내 기술개발 현황

현재 국내에서도 양액 재배 자동화시스템에 관한 연구가 수행된 바 있으나 대부분이 온실 내의 환경제어와 연계해서 전체적인 시스템 개발의 일부로서

연구되고 있다.

양액 재배에 있어 온도나 상대습도 등의 환경제어를 위한 시스템 구성 및 제어기 개발에 관한 연구는 비교적 활발히 이루어졌으나 순환식 양액조제에 핵심적인 양액 이온농도 자동측정장치 개발에 관한 연구는 전무한 실정이다.

양액 관리 시스템에 관한 연구 사례로서 정(1997) 등은 자동양액관리 시스템의 국산화를 위한 연구를 수행하였으며, 김(1995) 등은 PLC에 의한 양액의 pH 및 EC 자동조절에 관한 연구 결과를 발표하였다. 또한 류(1997) 등은 무인 양액 관리 시스템 및 활용기술 개발에 관한 연구를 수행하였다.

류(2000) 등은 구역별로 원소별 성분 농도와 급액량 제어가 가능한 연속식의 다구역 재배용 양액 자동공급 시스템을 개발하였다. 이 시스템은 양액 이온성분의 자동 측정장치와 연계되면 개별 양분제어 완전 자동화가 가능하게 되어 폐쇄형 양액재배 시스템에 근접한 시스템을 개발하였다고 할 수 있다.

손(1992) 등은 양액재배를 위한 배양액 지원 시스템의 개발을 위하여 배양액의 혼합성에 따른 전기전도도의 예측식을 유도하였고, 2000년에는 투입 비료염 및 각 이온농도에 의한 배양액의 전기전도도에 관한 연구를 수행하였으나 전기전도도만으로는 배양액내 이온 성분의 측정에는 미흡하였다.

황(1998) 등은 퍼지제어를 이용한 양액의 농도와 공급량의 예측 및 조제 알고리즘 개발을 시도하였다. 일사량, 온도, 상대습도, EC의 상태에 따른 농도와 공급율의 예측은 전문가의 지식을 바탕으로 추론하였으나 이러한 요인에 따른 실제 양분의 흡수량에 따른 양액 농도 변화는 고려하지 못하여 실용성에는 기대에 미치지 못하였다.

제 3 절 관련 기술의 앞으로의 전망

1998년 기준 우리나라의 시설원예 생산액은 농업 전체의 10%를 초과하고 있으며 이중 양액 재배 면적은 540ha로서 1990년에 비해 190배 이상 증가하였다. 양액 재배 면적의 증가에 따라 폐액에 의한 환경오염 방지와 양액 이용 효율 극대화를 위해서는 친환경적 순환식 양액재배시스템으로의 전환은 필연적

인 시대적 요구이다.

세계적으로 양분의 유출에 의한 환경오염은 엄격히 규제될 전망(예로써 네덜란드에서는 NO_3^-의 최대허용량을 25 mg/ℓ 로 제약할 예정임)이므로 양분의 유실을 막을 수 있는 환경친화적인 폐쇄순환방식의 양액관리시스템 개발은 세계적 추세이다.

개발하고자 하는 배액 이온농도 자동측정 시스템은 순환식 자동 양액관리 시스템에 직접적으로 이용될 수 있을 뿐 아니라 작물생육 모델링, 영양 장애 진단 등의 연구나 자동 수질 분석 장치 등에 폭넓게 응용될 수 있어 국내외적으로 파급 효과가 클 것으로 기대된다.

실질적으로 양액의 이온농도 측정에는 이온농도에 따른 이온선택성전극의 전위차를 이용한 전위차법과 이온크로마토그래프를 이용하는 방법이 널리 사용되고 있다. 일반적으로 이온전극에 의한 측정보다는 이온크로마토그래프에 의한 이온농도 분석이 보다 정확하고 1회 샘플채취로 다양한 이온 농도를 분석할 수 있다는 장점이 있다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 배액내 이온농도 자동측정에 Ion Selective Electrode(ISE)를 이용한 전위차법을 선택한 이유는 측정 성능과 더불어 실용화가 가능한 시스템을 구현하기 위하여 유용한 범위의 측정 정확도내에서 현장에서 보급 가능한, 즉 실용화가 가능한 배액내 이온농도 자동측정 시스템 개발을 목적으로 삼았기 때문이다. 더불어 현재 성능이 향상되고 있는 저가형 이온전극 개발에 관한 연구가 활발히 수행되고 있어 본 시스템의 실용화 전망을 더욱 밝혀주고 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 배액 이온농도 자동측정 시스템의 설계방향

이온선택성전극을 이용한 양액의 이온농도 측정은 다양한 공정들로 구성된다. 현재 시판되고 있는 측정 장비들은 전극과 전위차계로 구성되며, 자체 프로그램 상에서 자동 보정, 적정알고리즘, 공정 모니터링, 데이터 display 및 저장 등의 기능을 갖고 있다. 그러나 대부분의 전처리 공정 등은 모두 수작업으로 수행되고 있으며 이온농도 측정에 필요한 공정의 자동화는 수질검사 장비 등에 극히 제한적이고 불충분하게 시범적으로 적용되고 있는 실정이다. 그림 3-1은 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템의 개략도이다.

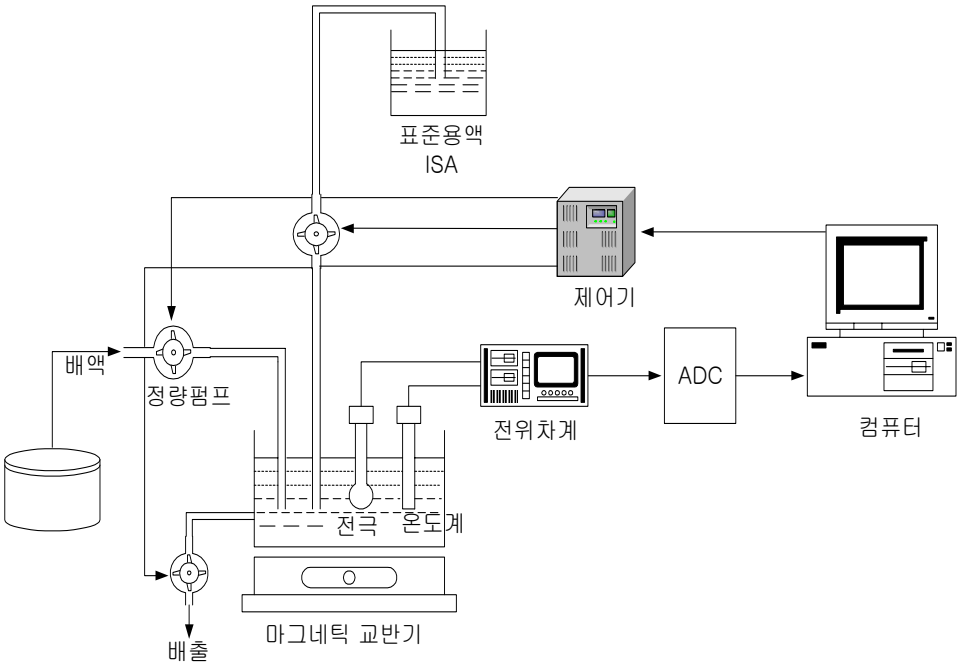


그림 3-1. 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템의 개략도

본 시스템의 주요부는 배액 샘플링장치, 교반장치, 자동 전극 세척장치, 표준용액 및 ISA 자동 관리장치, 배액 공급장치, 등의 주요 공정 자동화 장치와 계

측과 공정제어를 위한 전위차계와 제어부, 센서 및 작동기 인터페이싱부로 구성된다. 또한 위와 같은 제반 장치들을 전자동으로 관리하기 위한 공정 제어와 모니터링 기능의 공정자동화 프로그램이 개발·탑재되었다. 시스템은 다량원소 이온농도 측정을 위해 5채널의 측정장치가 구성되었으며, 전위차계나 제어부, 인터페이싱부는 추가 이온농도 측정, 추가 제어장치 구성이 가능하도록 확장 가능한 구조로 개발되었다. 무엇보다도 본 시스템은 실용화에 궁극적인 목적이 있으므로 최대한 단순구조로 구성되어 수리·보수가 용이한 단수구조를 갖고, 사용이 용이하며, 요구되는 측정 정밀도 내에서 최대한 경제성 있는 시스템이 되도록 설계하였다.

이상과 같은 설계방향을 고려하여 본 연구에서는 다음과 같은 특징과 주요 기능을 갖는 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템을 개발하고자 하였다.

- 측정이온: 다량원소 K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, S^{-2}, NO_3^{-} NH_4^{+}
- 실증 재배실험을 통한 배액 이온농도 측정에 적합한 전극 선정: $1 \sim 10^{-7}$ mol/*l*
- 이온농도 측정과 pH, EC, DO 센서의 추가 설치가 가능한 전위차계 개발과 인터페이싱
- 자동 적정 및 온도보상 기능의 이온농도 환산 알고리즘
- 계측 공정 관리 알고리즘
- 자동 양액 샘플링 장치
- 표준용액 및 ISA 관리장치
- 교반장치 및 전극관리법
- PC를 이용한 제어기 구성

제 2 절 배액내 이온 농도 분석 및 전극 선정

1. 재료 및 방법

가. 배액 이온 농도 측정 실험 개요

실제 양액 재배에 있어 생육단계, 재배 환경에 따른 양액 이온 농도의 변화(배액내 이온 농도의 변화)를 측정하기 위하여 오이를 대상으로 양액 재배를 실시하였다. 재배 실험은 전남 구례에 위치한 오이시험장의 유리온실에서 3,600주/10a의 재배 규모로 수행하였으며, 품종으로는 남부청장오이를 2002년 2월25일에 정식하여 3.27~6.20 까지 재배하였다. 양액은 오이전용액(10수염, 원예연구소)을 사용하였으며, 베드종류는 성형스티로폼이었으며, 급액방법은 누적일사량제어로 실시하였다. 더불어 재배 환경에 따른 배액 이온 농도 분석을 위하여 일사량, 온도, 습도 등의 기상 자료도 함께 측정하였다.

배액의 채취는 일주일 간격으로 매일 낮 시간 동안 3회 실시하였으며, 위치는 배액통 그리고 배액통으로부터 베드내 근거리와 원거리 등 모두 3곳에서 채취하였다. 또한 본 실험은 일주일 동안 2회 양액을 조제하여 공급하였으므로 1회 조제된 양액이 추가 양액 조제 없이 약 3일간 계속해서 순환되어 공급되게 된다. 이는 1회의 양액 조제에 위한 일별 이온 흡수율 변화를 분석하기 위하여 3주 간격으로 실시되었다. 따라서 3주 마다 1회 양액 조제에 의한 배액 내 이온 농도의 변화를 연속 3일간씩 측정하였다.

나. 배액 이온 농도 분석 개요

오이의 양액재배 실험에서 채취한 배액의 이온농도를 실내에서 DIONEX사의 이온크로마토그래프를 이용하여 정밀 분석하였다. 이는 실제 양액재배에 있어 배액에 포함된 이온의 정확한 농도를 분석하기 위하여 실시되었다. 분석 항목은 K. Ca, Mg, NO_3-N, NH_4-N, PO_4-P, SO_4-S, Na, Cl, pH, EC 이었으며 여기서 본 연구에서 목적으로 하는 다량원소 K. Ca, Mg, NO_3, S 이외의 이온 농도도 분석한 이유는 추후 다량원소 이온 농도의 변화에 따른 미량 원소 이온 농도 변화도 분석과 아울러 pH, EC와 이온 농도 변화와의 상관관계도 분석하고자 하였기 때문이다.

다. 재배 실험 방법

1). 시험품종 : 남부청장오이(대목 : 흑종호박)

2) 재배법

표 3-1

파종기	정식기	수확기간	재식거리	양액종류	베드종류	급액방법
'02.1.20	2.25	2002 3.27~6.20	190×15㎝ (3,600주/10a)	오이 전용액	성형스티로폼 (이중베드)	누적일사량 제어

※ 유인방법 : 원줄기 연장 줄기 내림재배

3) 처리내용 : 오이 전용액 급액

4) 양액 관리 방법

표 3-2

급액방법	급액량(㎖/주/회)	급액횟수	양액농도(EC)	관수자재
타이머 설정	100(2ℓ/주/일)	20	2.0	점적호스(13mm)

※시간설정 : 07:00, 08:00, 09:00, 10:00, 11:00, 11:30, 12:00, 12:20, 12:40, 13:00, 13:15, 13:30, 13:45, 14:00, 14:30, 15:00, 15:30, 16:00, 17:00, 20:00(1분30초)

5) 배양액조성 : 오이전용액(10수염, 원예연구소)

가) 양액조성표

표 3-3

다량요소(me/ℓ)					미량요소(ppm)				
N	P	K	Ca	Mg	B	Mn	Zn	Cu	Mo
12	2	7	5	2	3	2	0.22	0.05	0.02

나) 비료소요량

다량요소(g/ton)			미량요소(g/ton)	
비 료 종 류		소요량	비 료 종 류	소요량
A 액	질산칼슘 [$5(Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)NH_4NO_3$]	540	붕산 [H_3BO_3]	3
			황산망간 [$MnSO_4 \cdot 4H_2O$]	2
	질산가리 [KNO_3]	200	황산아연 [$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$]	0.22
	킬레이트철 [Fe-EDTA]	20	황산구리 [$CuSO_4 \cdot 5H_2O$]	0.05
	질산암모늄[NH_4NO_3]	16	몰리브덴산나트륨 [$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$]	0.02
B 액	질산가리 [KNO_3]	436		
	황산마그네슘 [$MgSO_4 \cdot 7H_2O$]	246		
	제1인산칼륨 KH_2PO_4]	91		

표 3-4

6) 배액 채취

가) 채취 일정: * 일주일 간격으로 양액 조제일로부터 익일 (주간 간격으로 이온 농도 변화 분석 목적)

* 3주 간격으로 조제일로부터 3일간 (1회 조제 양액이 순환 흡수되는 동안 양액내 이온 농도 분석 목적)

나) 채취 시간: 하루 3회, 09~10, 12~13, 16~17시

다) 채취 위치: 배액통, 양액통으로부터 베드의 근거리부, 원거리부 등 3곳.

7) 기타조건

가) 베드규격 : 1,000×240×250mm 성형스치로폼 이중베드

나) 온실규격 : 벤로형(3지붕형) 유리온실(H600×W950×L1600cm)

다) 난방온도 : 최저 12℃, 지온 18~22℃ 설정

라) 양액 재공급 간격 : 생육초기 -> 3~3.5일, 생육 중 후기 -> 2.5~3일

그림 3-2. 배액 채취 장비

그림 3-3. 재배 베드

그림 3-4. 양액 조제통

그림 3-5. 온실내 오이 양액재배 전경

그림 3-6. 양액 공급 펌프

그림 3-7. 양액 제어기

라. 배액 이온 농도 분석 방법

1) 분석 장비

오이 재배 실험을 통하여 채취된 이온 농도를 정밀 분석하기 위하여 이온크로마토그래프를 사용하였다. 다음은 이온 농도 분석에 사용된 이온크로마토그래프의 사양을 나타낸 것이다.

표 3-5 이온크로마토그래프의 사양

	양이온	음이온
Ion chromatograph	DIONEX사 DX-100	DIONEX사 DX-120
Analytical Column	IonPac CS12A(4×250㎜)	IonPac AS4A-SC(4×250㎜)
Guard Column	CG12A(4×50㎜)	AG4A-SC(4×50㎜)
Suppressor	Cation MicroMembrane Suppressor CSRS-ULTRA 4㎜	Anion MicroMembrane Suppressor ASRS-Ⅰ 4㎜
Eluent 시약	20mM Methane Sulfonic Acid(Fluka社)	1.8mM Sodium Cabonate, Anhydrous + 1.7mM Sodium Bicarbonate(SIGMA社)
Injection Volume (Sample Loop Volume)	18㎕	25㎕
Calibration Type	External	External
Dilution	30	30
Detection	전기전도도검출기	전기전도도검출기
Eluent Flow Rate	1㎖/min	1㎖/min
Standard Level	6 level	6 level

2) 시료전처리

시료채취 즉시 pH, EC를 먼저 측정하고 0.45㎛ pore size에 직경 25mm의 Membrane filter로 여과후 30배 희석후 양이온 및 음이온 컬럼이 장착된 이온크로마토그래프를 이용하여 분석하였다.

3) 이온 Standard

가) 양이온 Standard 조성표

Ion	level 1	level 2	level 3	level 4	level 5	level 6
Na	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
NH4	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
K	0	1	2	4	8	16
Mg	0	0.5	1	2	4	8
Ca	0	1	2	4	8	16

표 3-6

나) 음이온 Standard 조성표

Ion	level 1	level 2	level 3	level 4	level 5	level 6
Cl	0	0.25	0.5	1	2	4
NO_3	0	2.5	5	10	20	40
PO_4	0	0.75	1.5	3	6	12
SO_4	0	0.75	1.5	3	6	12

표3-7

4) 분석 항목

가) K. Ca, Mg, NO_3-N, NH_4-N, PO_4-P, SO_4-S, Na, Cl, pH, EC

나) 각각의 이온성분은 원소 성분함량으로 계산하여 각각의 데이터를 표기하였다. NO_3^- 이온량의 경우 NO_3-N의 N성분 양으로 환산 후 표기하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 주간 이온 농도의 변화

주간 간격으로 이온 농도 변화를 분석하였다. 그림 3-8의 (a)는 배액통에서 채취한 양액의 이온 농도이며, (b)는 베드내 양액통으로부터 원거리에 위치한 곳에서 채취한 양액의 농도이다. 매주 월요일에 양액을 조제하여 3일간 공급하고, 다시 목요일에 양액을 조제하여 공급하였으므로 일주일에 두 번 양액을 조제·공급하였다. 이들 양액 채취는 모두 양액 조제일의 다음날(화요일) 오전 10시에 이루어졌으며, 조제일 다음날에 샘플을 채취한 이유는 어느 정도 이온이 흡수된 상태의 농도를 분석하고자 했기 때문이었다.

그림에서와 같이 모든 이온이 1달을 주기로 이온 농도가 변하는 것으로 나타났으며, 전체적으로 위치 C에서의 농도가 위치 A(배액통내)의 모든 이온에 대해 농도가 다소 높게 나타났다. 초기 양액조제시 이온의 농도는 각각 NO3-N:33.6ppm, K:273ppm, Ca:100ppm, Mg:24.3ppm 인 것에 비교해 보면 초기 양액 내의 이온보다는 모두 높게 나타났다. 이것은 이온보다 물의 흡수 속도가 빠른 것으로 판단되며, 실제로 실시간 앵액 이온 농도 제어에서는 양액내 물의 농도도 고려하여 물과 이온의 흡수율도 분석해야함을 확인할 수 있었다. 주간 이온농도의 변화는 추후 유의성 분석 등의 통계처리를 실시하여 보다 정확한 결론을 도출할 예정이다.

Mg^{+2} 나 SO4-S 이온 농도의 경우는 전 재배기간 동안 농도의 변화는 거의 보이지 않았으나 K의 경우는 상대적으로 심한 농도의 변화가 관찰되었다. N 나 Ca 의 경우는 전반적으로 농도가 일정하게 나타났으나 5월 14일과 5월 20일의 5월 중순경에 높게 나타났다. 이러한 현상은 작물의 생육 특성과 재배환경과 관련이 있을 것으로 보여 측정된 기상자료와 연관하여 분석이 필요한 것으로 판단되었다.

Adam(1994)이나 김(2001) 등은 오이를 대상으로 EC에 따른 무기이온의 흡수량에 관한 연구 결과를 보고하였는데 그 결과를 요약하면 다음과 같다. “ 오이에서의 EC 처리에 대한 무기이온의 흡수율은 EC가 높은 구에서 높게 나타났는데 생육초기에는 EC와 관계없이 모두 비슷한 흡수율을 보였으나 정식 후 30일 이후에는 처리에 따른 흡수율의 차이를 보였다. NO3-N의 흡수율은 생육초기 이후 처리간 차이가 커졌으며, 각 수준에서 일정 수준을 유지하다가 후반기에 작은 폭으로 감소하였다. K의 흡수율은 생유 기간 동안 내내 높은 흡수율을 보였으며 모든 처리에서 6월 12일 까지 증가되다가 이후 감소되는 경향을 보였다. Ca의 흡수율도 처리간 차이가 나타났으며 생육 중기 이후에 감소되는 경향을 보였다. Mg의 흡수율은 생육 초기와 후기에서는 처리간 차이를 보이지 않았으며 생육 중기에는 처리간 흡수율의 차이를 보이지 않았으며 생육 중기에는 일정 수준으로 유지되었다. S의 흡수율은 생육기간 내내 처리간 차이가 크지 않았으며 생육 중기 이후에는 모든 처리에서 감소하였다.

무기이온 흡수량은 작물의 양액흡수량과 무기이온 흡수율에 의하여 결정되는데 EC가 낮을수록 무기이온 흡수량이 감소되었다. 생육초기에는 모든 이온에서 처리(EC농도)가 차이를 보이지 않았다. N:K의 흡수비율이 지속적으로 1:1.5~2.5 사이를 유지하여 EC가 증가하더라도 N:K의 흡수비율은 변화되지 않는 것으로 생각되었다. 오이의 Ca와 Mg의 흡수량은 처리 간 차이가 생육 후기까지 지속되었다. 또한 N, P 및 K의 흡수량도 생육기간 동안 처리간 차이를 유지하였는데 N과 K는 생육 중기 이후 일정 수준을 유지하였다. S의 흡수량은 생육 중기 이후 모든 처리에서 급격한 감소를 보였으며 생육 후기에는 처리간에 차이가 없었다.

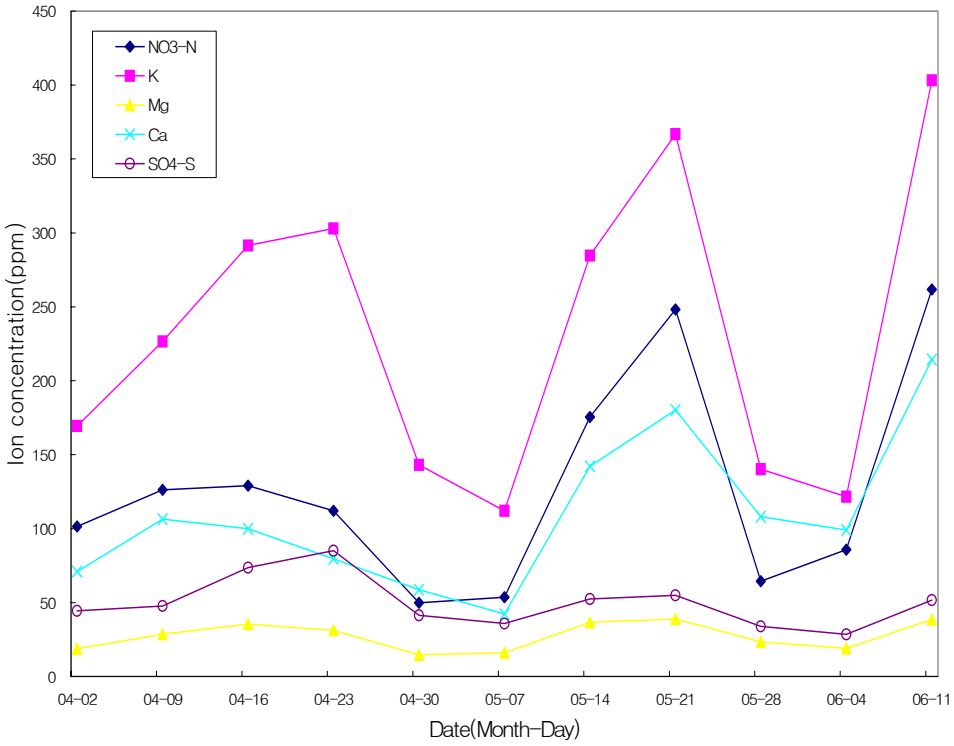
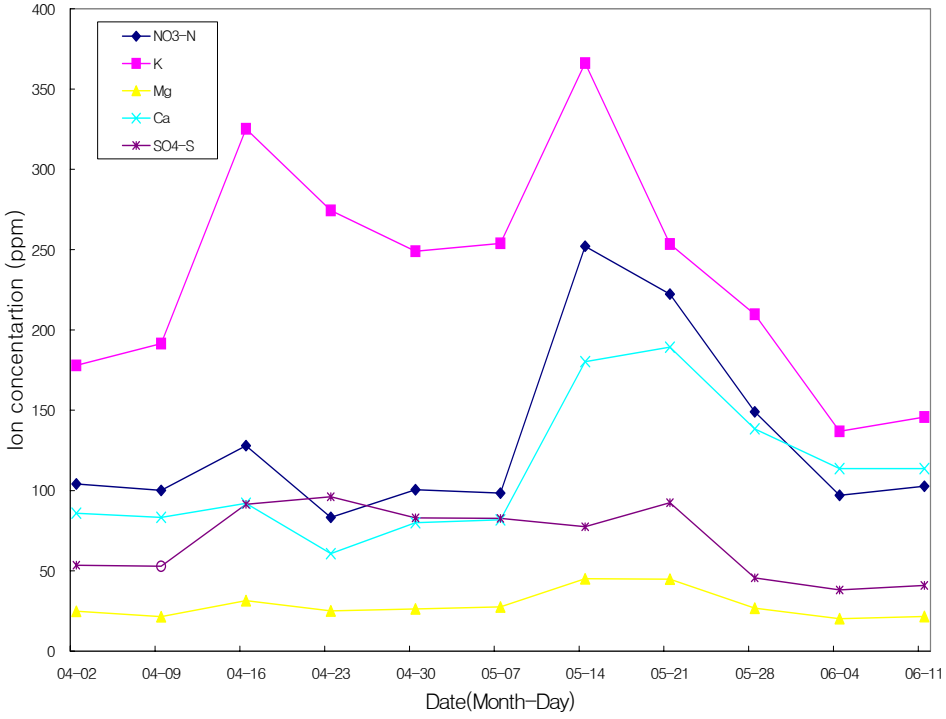


그림 3-8. (a) 위치 A (배액통)



(b) 위치 C (베드 끝 부분)

그림 3-9. 오이 양액 재배액 내의 이온 농도 변화

나. 1회 양액 조제에 의한 일별 이온 농도 변화

1회 조제 양액이 순환 흡수되는 동안 양액내 이온 농도를 분석하기 위하여 3주 간격으로 조제일로 부터 3일간 채취한 배액을 분석하였다. 그림 3-10과 그림 3-11에 그 결과를 나타내었으며, 배액 채취 부위는 배액통이었고, 채취 시간은 09~10(Time 1), 12~13(Time 2), 16~17시(Time 3) 의 하루 3회였다. 그림 3-10은 4월초 채취한 배액의 결과이고 그림 3-11은 5월 중순에 채취한 배액의 분석 결과이다. 모든 이온에 있어 날이 갈수록 농도가 낮아지는 것으로 나타났으며, SO4-S의 경우는 오히려 증가하는 현상을 보였으나 그 차이는 크지 않은 것으로 판단되었다. 또한 5월에는 4월에 비해 모든 이온에 있어 시간의 경과에 따라 농도가 감소하는 경향은 동일하였으나 그 농도는 SO4-S와 PO4-O를 제외하고는 2배 이상 높게 나타났다.

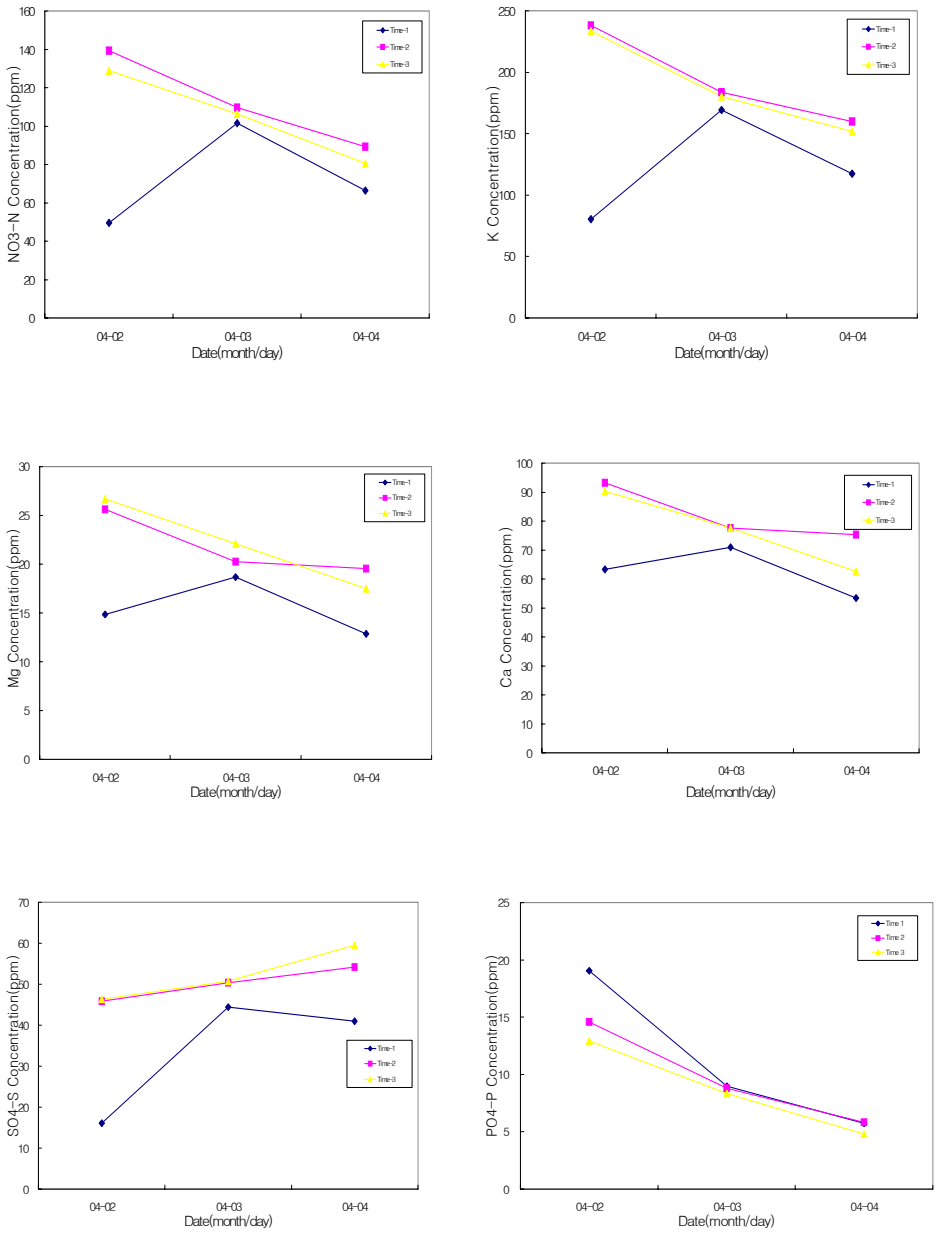


그림 3-10. 양액의 순환 공급에 따른 이온 농도 변화 (4월2일~4월4일)

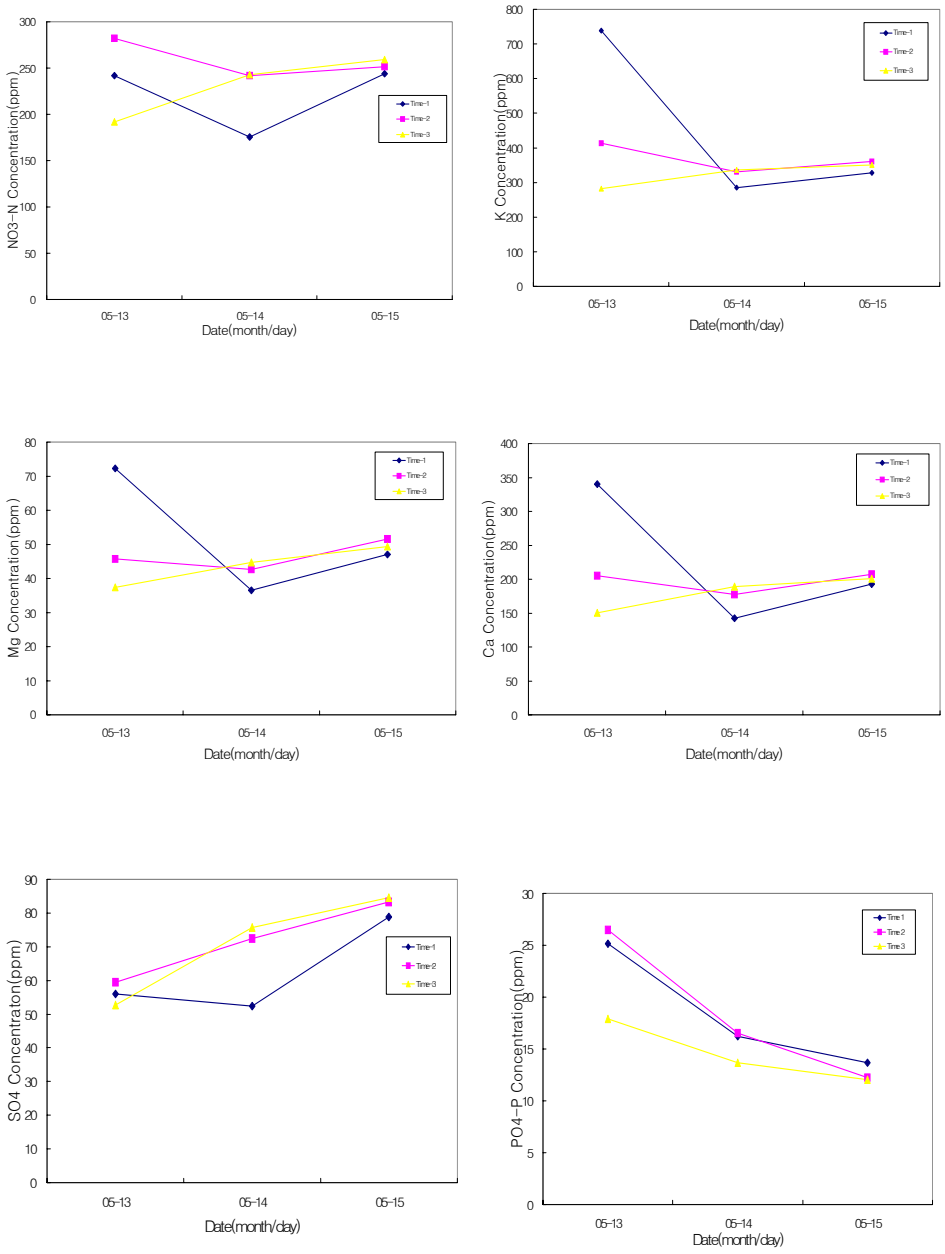


그림 3-11. 양액의 순환 공급에 따른 이온 농도 변화 (5월13일~5월15일)

다. 이온선택성전극(ISE) 선정

1) 선정 기준

이온 전극의 선정을 위하여 기초자료 조사를 통한 배액 이온 농도 자료와 작물(오이) 재배실험을 통한 실제 배액의 이온 농도 분석 자료를 기초로 양액 재배에 있어 배액 내 다량원소의 이온 농도 측정에 적합한 전극을 선정하였다.

기초자료 조사를 통하여 주요 과채류인 오이, 방울토마토, 피망, 멜론, 딸기에 대하여 배양액별 이온 농도를 정리하였다. 표 3-8에는 그 중 오이, 방울토마토, 멜론, 딸기에 대한 배양액 조성을 나타내었다. 표 3-9는 표 3-8과 같은 배양액 조성을 위하여 배합해야 하는 비료의 농도로 나타낸 것이다.

표 3-8 작물의 배지경 재배용 배양액 조성표 (me/*l*)

작물명	양액종류	N			PO_4-P	K	Ca	Mg	SO_4-S
		계	NO_3-N	NH_4-N					
오 이	오이전용액	12			2	7	5	2	2
	일본원시액	15			3	6	8	4	4
	야마자키액	14	(13)	(1)	3	6	7	4	4
	일본원시액	17.3	(16)	(1.3)	4	8	8	4	4
	화란PBG		15.75	0.5	4.5	8	8.5	2.75	2.5
토마토	일본원시액		16	1.3	4	8	8	4	4
	야마자키액		7	0.7	2	4	3	2	2
	화란PBG		13.5	0.5	4.5	9.25	9.25	3.5	7
멜 론	일본원시액		16	1.3	4	8	8	4	4
	야마자키액		13	1.3	2	6	7	3	3
	시즈오카대학		8	1	3	6	8	4	10
	화란PBG		13.5	-	3.75	6	9	2	2.25
딸 기	일본원시액		16	1.3	4	8	8	4	4
	야마자키액		5	0.5	1.5	3	2	1	1

※ N≒N+Ca, P≒Mg, N : P=3~4 : 1

◦ 미량원소:Fe(2～5ppm) ,Mn(0.5ppm), Cu(0.05ppm), Zn(0.05ppm), B(0.5ppm), Mo(0.02ppm)

◦ 조제순서: P, Ca, Mg, NO_3SO_4, K 순으로 조제

표 3-9 고형 배지경을 기준으로 한 오이 양액 조성표 (단위: g/물 1톤)

비 료 종 류		일본 야마자키	일본 원시액	벨기에 EVRDC	네델란드 PTG	한국 원예연액
A 액	질산석회$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	826	944	1,118	850	590
	질산가리 KNO_3	206	268	120	100	237
	킬레이트 철 Fe-EDTA(12.5%)	20	20	6.8	18	20
B 액	질산가리 KNO_3	400	540	597	558	476
	황산고토 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	492	492	336	308	246
	질산고토 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	-	-	55	50	-
	제1인산가리 KH_2PO_4	-	-	222	204	-
	제1인산암모늄NH_4NO_3	114	152	-	-	76
	질산암모늄NH_4NO_3	-	-	-	70	-
	<미량원소>					
	붕산 H_3BO_3	2.86	2.86	1.55	1.54	3.00
	황산망간 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$	2.13	2.13	1.70	1.7	2.00
	황산아연 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.22	0.22	1.45	1.45	0.22
	황산구리 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.08	0.08	0.19	0.20	0.05
	몰리브덴소다 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2$	0.025	0.025	0.12	0.12	0.02
EC(mS/cm)		2.0	2.2	2.5	2.0	2.0

일반적으로 양액 재배에 있어 이온 농도의 변화는 기준 농도의 50%～250%의 범위에서 농도가 변하는 것으로 알려져 있다. 이를 근거로 표 3-10에는 이들 과채류의 배양액 이온 농도 변화의 최대 범위를 나타내었다.

표 3-10 배양액내 이온 농도 변화의 최대 범위 (ppm)

작물	NO_3-N		K		Ca		Mg		SO_4-S	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
오이	36	219	117	780	48	424	12	121	6	53
토마토	19	224	78	897	28	460	12	121	5	93
멜론	22	224	117	780	68	448	12	121	6	133
딸기	14	224	58	780	20	400	5	121	2	53

표 3-11에는 선택한 전극의 특성을 나타내었으며, 표 3-10과 비교하여 선택된 모든 전극에서 이온 농도 최대 변화를 충분히 측정 가능한 것으로 판단되었다.

표 3-11 선택된 이온 전극의 특성

Ion Type	Direct Masurement Range		Slope	pH Range	Temp Range (℃)	Reference Electrode	Interferences
	Molar	ppm					
Ca^{+2}	1.0 ~5×10^{-6}	40,000 ~0.2	27±2	3~10	0~50	Single Junction	Pb^{+2}, Hg^{+2},Cu^{+2}, Ni^{+2}
NO_3^-	1.0 ~7×10^{-6}	62,000 ~0.5	57±2	2.5~11	0~50	Double Junction	CLO_4^-, I^-, CN^-, BF_4^-
K^+	1.0 ~1×10^{-6}	39,000 ~0.04	56±2	2~12	0~50	Double Junction	CS^+, NH_4^+
S^{-2}	1.0 ~1×10^{-7}	32,100 ~0.003	27±2	2~12	0~80	Double Junction	Hg^{+2}, Hg^+
Ca^{+2}/ Mg^{+2}	1.0 ~1×10^{-5}	4,000 ~0.4	26±3	5~10	0~50	Single Junction	Cu^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Fe^{+2}

2) 배액내 이온농도의 분포분석

오이 재배 실험을 통하여 실측된 배액내 이온농도의 발생빈도를 분석하였다. 이는 이온전극의 선정에 필요할 뿐 아니라 표준용액의 선정에도 중요한 역할을 하기 때문이다. 측도설정을 위해서는 기지의 표준용액을 사용하게 되는데 본 연구에서는 2종류의 표준용액을 사용하여 측도설정을 수행하도록 하였기 때문에 가능한 한 실제 배액내 이온농도에 가장 근접한 표준용액을 사용하여야만 측정의 정확성을 높일 수 있다. 분석된 데이터는 오이 재배 전 기간에 걸쳐 측정·분석된 것을 사용하여 재배기간 전반에 걸친 각 이온농도의 분포를 분석하였다. 그림 3-12 은 이온별 농도 발생 빈도를 발생수로 나타내기 위하여 20 ppm 단위로 발생빈도를 나타낸 것으로, 이온별로 많은 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

K^{+}이온의 경우 100~450 ppm 사이에 걸쳐 넓게 분포하고 있어 생육단계에 따라서 배액내 이온농도의 변화가 다양한 것으로 나타났다. 반면에 Mg^{+2} 이온의 경우는 100 ppm의 좁은 범위 내에서 분포하였고, 50 ppm에서 집중적으로 발생빈도를 나타내었다. 이는 Mg^{+2} 이온의 경우 상대적으로 다른 이온에 비해 흡수율이 높음을 암시하는 것으로 이온농도 제어 측면에서 용이할 것으로 예측되었다. Ca^{+2} 과 NO_3^{-}-N 이온의 경우는 50~350 ppm 의 범위에 분포하였으며, 두 이온 모두 100 ppm에서 가장 발생빈도가 높은 것으로 나타났다. SO_4-S 이온의 경우는 50~150 ppm의 범위에서 비교적 고른 분포를 나타내었다. 이러한 이온들의 경향은 실제 배액을 이용한 양액조제에 있어 사용되는 비료와 직접적으로 연관이 있으므로, 기본 양액의 조제법과 연관된 배액관리시스템에 직접적인 활용이 가능하다.

이와 같은 이온농도의 분포는 초기 양액 조제시의 농도를 기준으로 높거나 낮은 농도에 폭 넓게 분포하고 있으므로 배액 재순환을 이용한 양액재배를 위해서는 수분 흡수율의 변화도 함께 고려되어야 할 것으로 판단되었다.

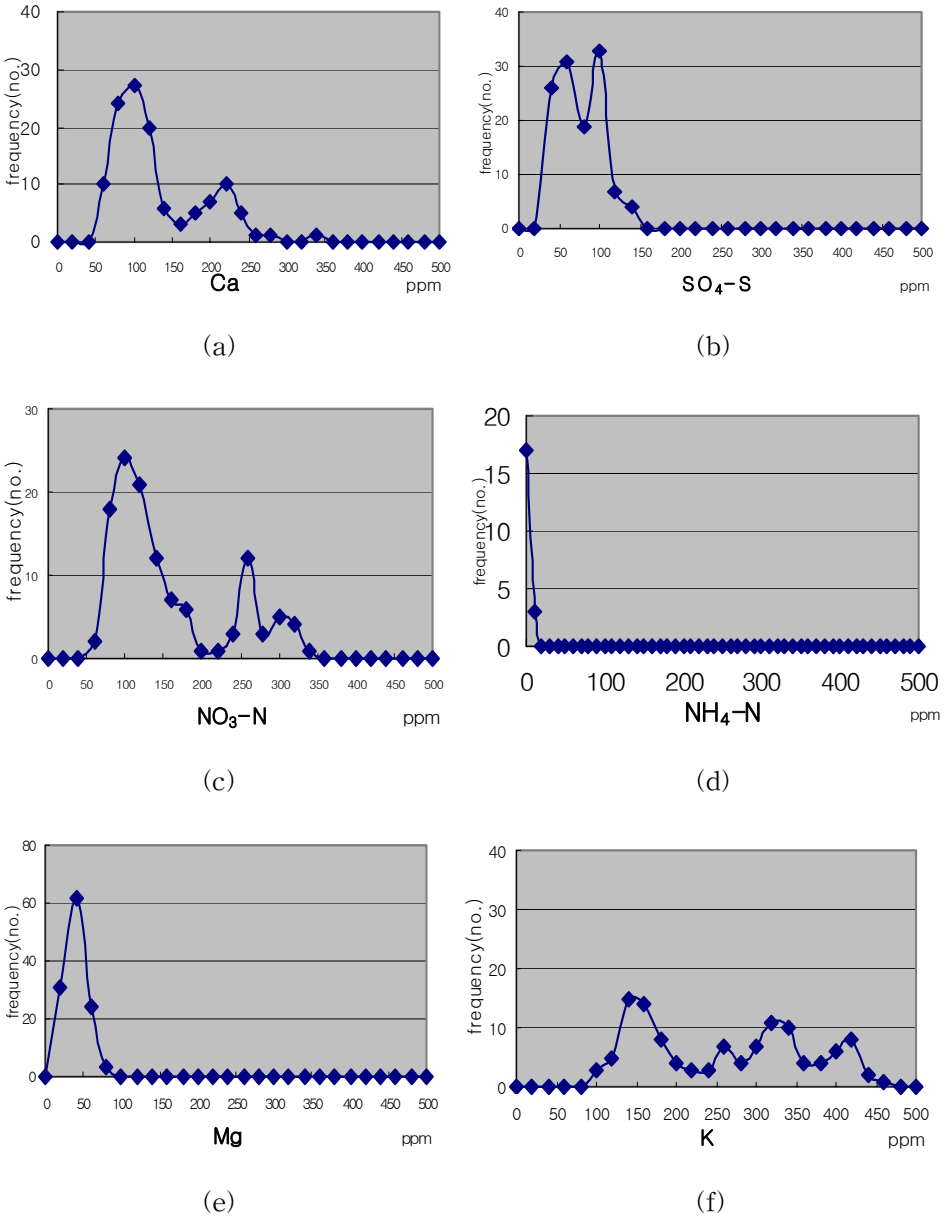


그림 3-12. 배액내 다량원소이온의 농도 분포

3) 센서의 재현성

이온전극은[이온전극 | 측정용액 | 비교전극]의 측정계에서 측정대상 이온에 감응하여 Nernst식에 따라 이온활량에 비례하는 전위차를 나타낸다

$E = Eo + (2.303\ RT\ /\ zF)\ \log\ a$

여기서,

E : 측정용액에서 이온전극과 비교전극간에 생기는 전위차(㎷)

Eo : 표준전위(㎷)

R : 기체정수(8.314 J/°K, mol)

zF : 이온전극에 대하여 전위의 발생에 관계하는 전자수(이온가)

F : 페러데이(Faraday) 정수(96480 C)

a : 이온활량(mol/ℓ)

(2.303RT /zF)는 이론전위구배라 하며 이온활량의 역수의 상용대수를 pK라 할때 1pX당 전위차를 나타내는 값으로서 25℃에서 1가이온은 59.16 ㎷, 2가이온은 29.58 ㎷의 값이다. 또한 이온활량은 활량계수(γ)와 이온농도(C)간에 a=γC 의 관계가 있다.

그러므로 Nernst식은 이온농도(C)와 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$E = Eo + (2.303\ RT\ /\ zF)\ \log\ \gamma\ C$

$E = Eo + (2.303\ RT\ /\ zF)\ \log\ \gamma + (2.303\ RT\ /\ zF)\ \log\ C$

따라서 활량계수(γ)를 알고 있으면 전위측정에 의하여 직접이온 농도의 측정이 가능하다.

여기에서

$E = Eo + (2.303\ RT\ /\ zF)\ \log\ \gamma$ 를 일정한 값이라고 하면

$E = Eo + (2.303\ RT\ /\ zF)\ \log\ C$ 가 된다.

측정용액 중의 총이온강도가 일정할 때는 활량계수도 일정하게 된다. 그러므로 표준액을 사용하여 이온농도의 전위차와의 관계를 구하고 미지 시료 용액

의 전위차를 측정하여 대상이온의 농도를 구할 수 있다.

선택된 전극의 재현성을 분석하기 위하여 K^+ 이온 전극을 대상으로 표준 용액의 농도를 측정하여 그 재현성을 분석하고자 하였다. 이온 전극의 반응 특성은 측도 설정 알고리즘, 이온농도환산 프로그램개발 등에서 연관되어 분석되어야 하므로, 전극 선정의 타당성을 평가하는 하나의 기준으로 삼고자 일부 전극에 대하여 실시한 것이다.

그림 3-13은 K^+ 이온 농도 6.9 ppm 용액(오이 전용액 1배액)에서 3초 간격으로 1분간 3반복하여 측정한 결과이다. 그림에서와 같이 5초 이전에 이미 steady state 상태에 도달하는 것으로 나타났다. 반복 간에는 센서의 안정화를 위해 1회 측정 후 전극을 증류수로 세척하고 30분 후에 다시 반복 측정하였다.

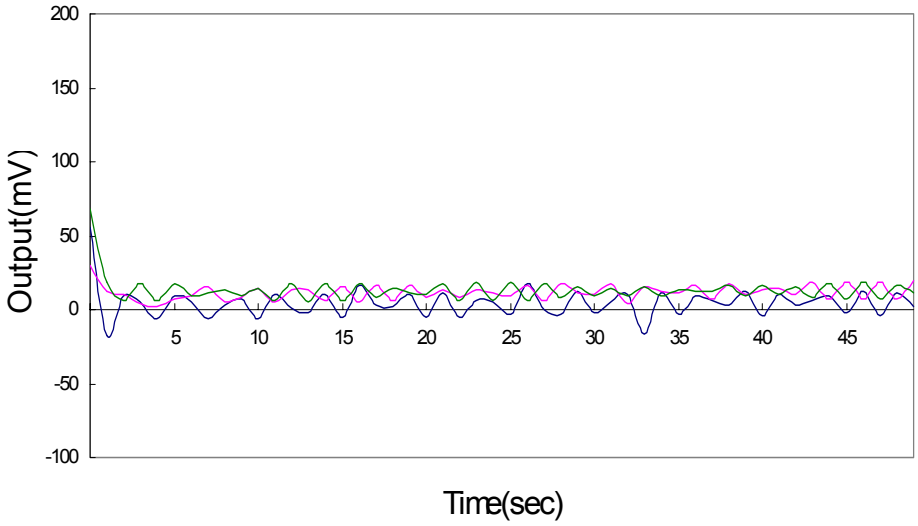


그림 3-13. K^+ 이온 농도 150 ppm에서의 전극의 응답특성

제 3 절 배액 이온 농도 자동측정 시스템 H/W 개발

1. 시스템 H/W 기본 구성 및 설계 방향

본 시스템의 주요부는 배액 샘플링장치, 교반장치, 자동 전극 세척장치, 표준

용액 및 ISA 자동 관리장치, 배액 공급장치, 등의 주요 공정 자동화 장치와 계측과 공정제어를 위한 전위차계와 제어부, 센서 및 작동기(actuators) 인터페이싱부로 구성된다.

제어부로는 데스크탑 PC를 이용하며, 센서와 작동기의 인터페이싱은 최소한의 port를 사용하여 compact한 구조와 기능을 갖도록 설계하였다. 작동기의 전원은 가능한 한 AC 220V를 사용하는 것을 채택하여 시스템 자체 내의 직류 전원장치의 구성을 줄여 전력 부담을 감소시켰으며, 정량펌프의 경우 DC 12V로 구동되는 것과 스텝모터로 구동되는 것을 함께 사용하였다. 측정하고자 하는 이온의 수가 5개 이므로 5개의 독립적인 장치가 병렬적으로 필요하다. 그러나 각 채널의 공정은 동일하므로 각 공정은 하나의 제어신호로 하나의 작동기에 의해서 수행되도록 하여 최대한 시스템이 단순화될 수 있도록 설계하였다.

2. 전위차계 개발

선택성 이온전극으로부터 입력되는 이온 농도 신호를 컴퓨터로 읽어드리기 위하여 전위차계를 개발하였다. 개발된 전위차계는 그림 3-14에서와 같이 노이즈 제거 및 증폭을 위한 10채널 입력신호처리부, MUX, ADC, 디지털 신호처리부, RS232C 데이터 통신부로 구성되어 있다.

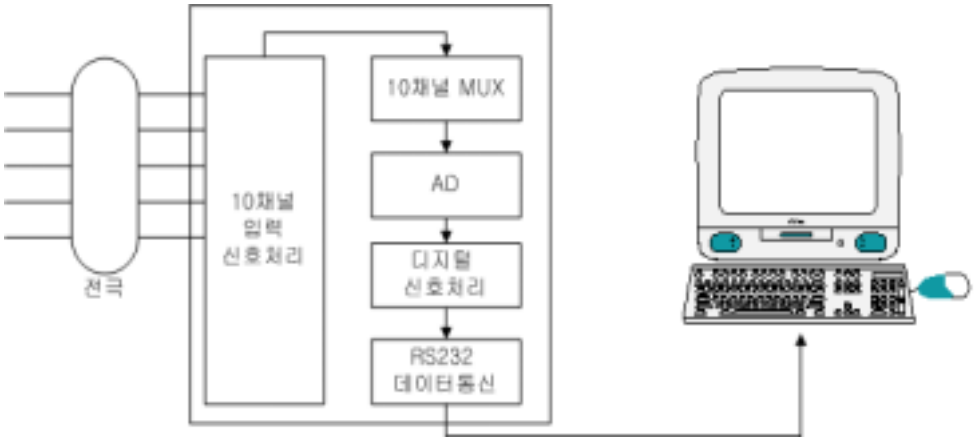


그림 3-14. 전위차계의 구성

전극간 전위차는 입력 신호처리회로에서 노이즈 제거 및 증폭회로를 통한 신호처리를 한 후 AD회로에 AD 값으로 변환한다. AD값은 이동평균법을 적용한 디지털 신호처리를 거쳐서 RS232 통신으로 PC에 측정된 값을 전송한다.

PC에 설치된 소프트웨어는 측정된 값을 모니터링 하는 데이터 로깅 기능 및 제로와 스팬 교정을 할 수 있도록 되어 있다.

가. 입력단 신호 처리부

고분자 막의 전위차를 측정하기 회로에 있어서 주요한 문제점은 전극(electrode)의 임피던스가 100MΩ 이상으로 매우 높아서 일반적인 전압 측정 회로로는 막 경계면에서 분극현상이 발생하여 막 전위차를 계측할 수 없다는 것이다. 따라서 막 전위차를 계측하기 위한 회로에는 다른 전위차 측정 회로와는 다른 몇가지 부가적인 회로를 구성하였다.

1) 전압의 차동 증폭 회로 이전에 완충회로(Buffer circuit)를 구성하여 원신호의 노이즈 특정을 강화시키며,

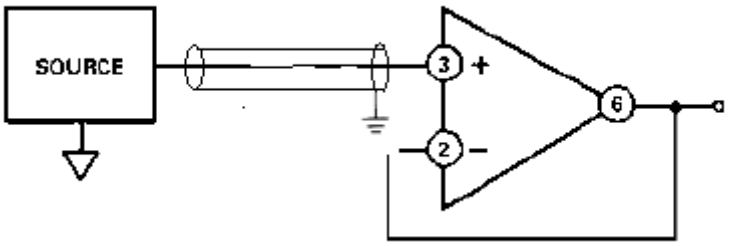


그림 3-15. Buffer circuit의 구성

2) 입력 임피던스가 매운 높은 OP Amp를 사용하여 전압계에 입력되는 신호의 임피던스를 낮춰주었다.

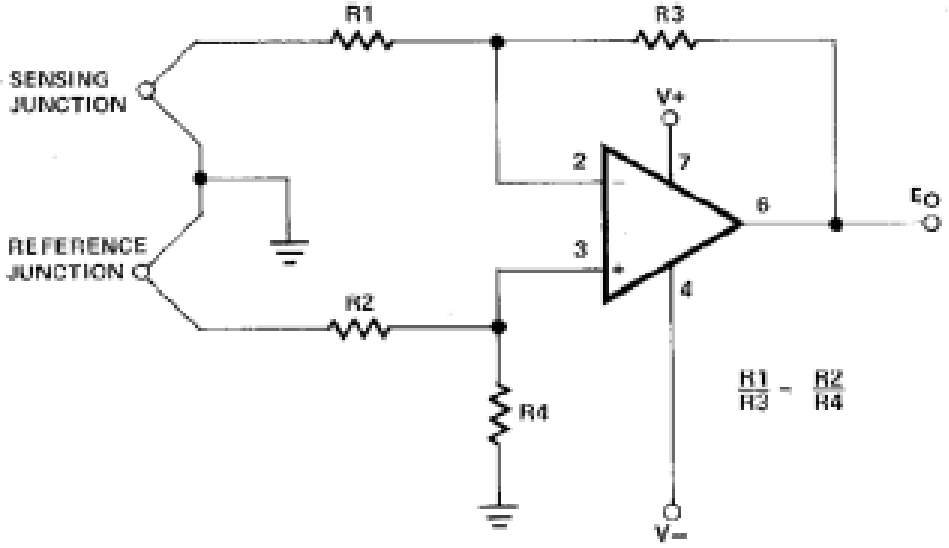


그림 3-16. 임피던스 강하 회로

나. A/D, 디지털 신호처리

본 시스템의 마이크로프로세서는 8 bit CMOS 제어기로 내부에 A/D회로, EEPROM, RAM, 8개의 pull up port 등을 가지고 있으며, RISC CPU로 빠른 실행속도를 가지고 있는 Microchip의 PIC16F877을 사용하였다.

PIC16F877은 Flash 프로그램 메모리 구조를 가지고 있어서 F/W 변경시 수정이 용이하며 전력소비가 적고, RISC 칩의 특성을 살려 명령어의 내부 병렬처리를 통하여 단 한번의 패치만으로 명령어 실행이 가능하여 실행속도가 빠르다. 또한 8k×14 word 의 대용량의 Flash 프로그램 메모리와 368×8 바이트의 데이터 메모리(RAM) 그리고 256 ×8 바이트의 EEPROM 데이터 메모리를 가지고 있어 본 시스템에서 처리해야 할 대상이 10채널 정도 되는 측정해야 할 대상이 많고 내부 연산이 많은 시스템에 적합하다. 다음 표*에는 PIC16F877에 대한 특성을 나타내었다.

표 3-12 Specification of the system controller

Model	PIC16F877
Operating Frequency	20MHz
Resets(and Delays)	POR, BOR
Flash Program Memory(14bit word)	8K
Data Memory	368 Bytes
EEPROM Data Memory	256 Bytes
Interrupts	14 Bytes
I/O Ports	Ports A,B,C,D,E
Timers	3
Capture/Compare/PWM modules	2
Serial Communications	MSSP, USART
Parallel Communications	PSP, I2C
10bit Analog-to-Digital Module	8 input channels
Instruction Set	35 Instructions

그림 3-17. 개발된 전위차계

다. 데이터로거

데이터 로거의 그래픽 유저 인터페이스는 다음과 같다. 10개의 채널을 독립적으로 선택하여 각 채널별로 측정된 데이터를 그래프로 표시하역 직관적으로

측정된 데이터의 변화를 파악할 수 있다. 전위차계와 통신은 통신 연결 스위치를 누르면 프로그램에서 자동적으로 탐색하여 연결을 시도, 검색하여 통신을 연결하여 데이터를 측정하여, 측정 중, 선로상의 문제, 또는 여타 다른 문제로 인하여 통신이 끊겼을때 자동적으로 통신을 복원하려는 시도를 하여 통신이 정상화되면 다시 데이터의 측정 및 그래프로 데이터를 표시하게 된다.

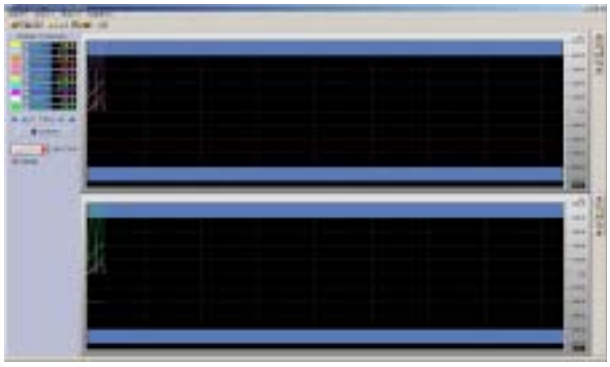


그림 3-18. 데이터 로거의 그래픽 유저 인터페이스

데이터 로거는 또한 제로와 스팬교정을 수행할 수 있도록 하여 시간이 지남에 따라 또는 기기의 환경 변화에 따른 제로와 스팬의 교정값이 변경되었을때, 새로의 교정 작업을 수행하여 기기의 정확성을 유지하도록 하였다. 교정기능을 수행할 수 있는 창은 다음과 같다.

그림 3-19. 스팬 교정을 위한 윈도우

본 프로그램에서는 축적된 데이터를 저장하여 과거의 측정된 기록을 검토할 수 있으면 또한 텍스트 파일 형식으로 저장할 수도 있어 Excel이나 SAS 같은 다른 분석 프로그램을 이용하여 데이터를 분석할 수 있도록 하였다.

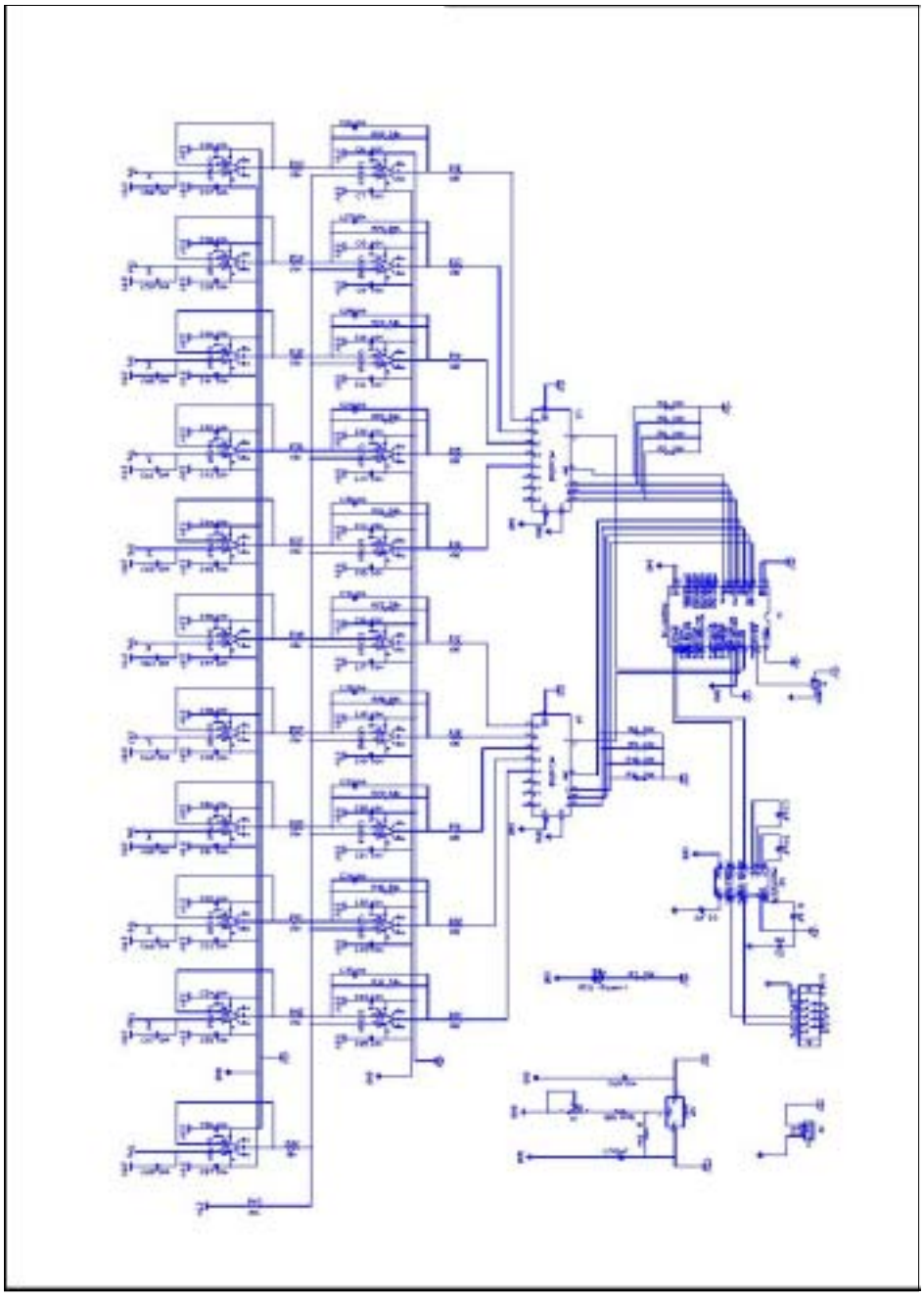


그림 3-20. 개발된 전위차계 회로도

3. 정량토출장치

전극을 이용한 이온농도 측정은 표준용액, 배액 및 ISA 용액 등을 반응기에 정량 토출해야만 측정의 정확도를 확보할 수 있다. 본 시스템의 정량토출장치는 배액, 표준용액, ISA 및 증류수의 토출에 사용하는 튜빙 펌프와 시료 및 측정 완료된 용액의 배출 목적으로는 구동이 간단한 다이어프럼 펌프, 그리고 이 펌프를 구동하는 펌프 구동장치로 구성되었다. 특히 다이어프럼 펌프는 각 이온 측정용 반응기에 독자적으로 사용되나 튜빙 펌프는 multiple channel pumping이 가능한 것을 채택하였으며, 본 시스템이 5개의 이온농도를 동시 측정하므로 5개 채널의 동시 토출이 가능한 펌프를 선정하였다.

가. 펌프, 카트리지 및 튜브

튜빙 펌프는 MasterFlex사 제품을 사용하였으며, 전체 시스템에서 2개의 튜빙 펌프를 사용하였다. 하나의 튜빙펌프는 배액, 표준용액 및 증류수의 토출용으로 사용되고, 다른 하나는 오직 ISA의 토출에만 사용하였다. 그 이유는 배액 및 표준용액의 채취량은 100 cc로 결정하여 동일한 튜브와 펌프로 구동이 가능하나 ISA의 경우는 시료 100 cc 당 2 cc만을 첨가해야 하므로 배액의 채취에 이용되는 튜브는 유량이 과도하여 사용할 수가 없기 때문이었다. 따라서 사용된 튜빙 펌프의 사양은 동일하나 펌프에 사용된 튜브가 관의 안지름이 2.06 mm와 0.89 mm인 튜브가 사용되었다. 표 3-14에는 사용된 튜빙 펌프의 사양을, 표 3-13에는 다이어프럼 펌프의 사양을 각각 나타내었다.

펌프의 구동은 튜빙 펌프의 경우 정확한 속도제어가 가능한 스텝모터를 이용하였으며, 다이어프럼 펌프는 DC 12V의 인가로 작동된다.

표 3-13 다이어프럼 펌프의 사양

Max pressure (m, water-col.)	Max flow rate (ml/min)	Voltage (Vdc)	Current draw (mA)	Weight (g)	Dimensions (mm)
5	250	12	max 360	30	34×23×35

그림 3-21. 다이어프럼 펌프의 외관

표 3-14 튜빙펌프와 드라이버의 사양

Pump head				
No. of rollers	Max no. of cartridges(ch)	Drive rpm	Flow rate (mL/min)	Dia. of tube (mm)
3	8	1 to 100	2.2~220 0.44~44	2.06 0.89
Pump driving motor (stepping motor)				
Rated voltage (Volt)	Rated current (A)	Resistance(Ω)	Inductance(mH)	Max. brake torque (kgf-cm)
4.5	2	2.3	4.3	14

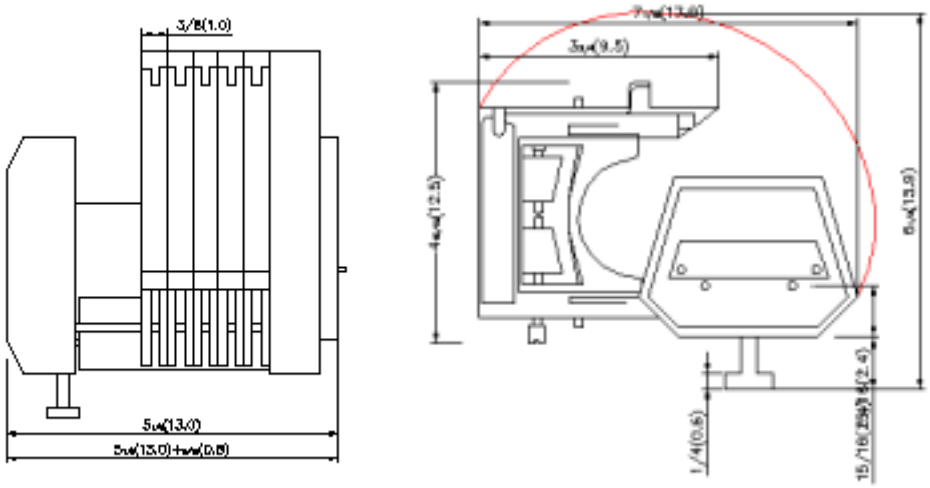


그림 3-22. 튜빙펌프의 구조도

나. 펌프 드라이버

1) Tubing pump driver

스텝모터를 이용한 정량펌프의 제어에서, 원하는 양액의 양을 계산하고 이양에 비례하는 펌프의 회전각을 환산한 후 회전각을 1펄스당 회전각으로 나누어 주면 제어 시스템에서 스텝모터를 구동하기 위해 만들어주어야 하는 펄스수가 계산된다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\text{펄스수} = \frac{\text{공급량} * K}{1\text{펄스당회전각}}$$

여기서 K는 공급량과 회전각사이의 환산계수 이고, 1 펄스 당 회전각도는 스텝모터의 특성에 의하여 결정된다.

Stepping motor 의 구동부에 대한 구성도는 그림 3-24과 같으며, 각 부의 기능은 다음과 같다.

1) pulse 발진기 : 1회 펄스당 1스텝씩 모터가 회전하므로 펄스의 속도에 의해 모터의 회전속도가 결정되며, 펄스의 수에 의해 회전각도가 결정된다.
2) logic 부 : 입력된 pulse를 이용 모터를 실제 구동하기 위하여 모터의 각핀에 공급해야하는 phase신호 생성한다.
3) 증폭부 : logic 부로부터 생성된 phase 신호는 모터를 직접구동하기에는 미량의 신호이므로 이 신호를 증폭하여 motor를 구동한다.
4) 직류 전원부 : motor및 각종 회로를 구동하기 위하여 전원을 공급한다.

스텝 모터의 구동부와는 별개로 여러 개의 스텝모터를 일정시간만큼 일정속도로 구동하기 위해서는 여러 개의 스텝모터 중 작동할 모터를 선정하고 속도에 맞게 펄스를 생성하는 모터 드라이버 컨트롤러가 필요하다. 본 연구에서 개발한 스텝모터 제어용 컨트롤러는 크게 PC로부터 속도, 동작시간 그리고 작동모터의 번호를 입력받기 위한 통신부, 모터를 선정하는 모터 셀렉터 , 모터의 회전속도에 맞게 회전 펄스를 선정해주는 펄스생성기로 구성된다.

1) 통신부는 : RS232C 통신방식으로 비동기 전이중방식의 통신을 사용하여 모터 구동에 필요한 정보를 PC로부터 받는다.
2) 모터 선정부 : 사용될 모터에 전력을 공급하고, 생성된 펄스가 모터드라이브에 공급될 수 있도록 구성된다. 전력공급을 위하여 8개의 릴레이를 사용하여 구성되었다.
3) 펄스 생성부 : 펄스의 생성부는 정확한 펄스의 생성을 위하여 마이크로 프로세서 내부에 있는 타이머 인터럽트를 이용하여 생성하였다. 생성방식은 타이머 출력포트의 ON/OFF 제어를 하였다.

그림 3-23. 제작된 스텝모터구동 정량펌프와 드라이버

스텝모터를 구동하기 위해서는 모든 스텝모터에 스텝모터 드라이브를 설치하여야 하나, 본 실험에서는 1개의 스텝모터 구동드라이브에 3개의 스텝모터를 연결하여 사용할 수 있도록 하였다. 전체 시스템 여건상 동시에 여러 개의 스텝모터를 구동하지 않으므로 이론적으로는 스텝모터 구동드라이브 1개만 있으면 되지만, 그럴 경우 스텝모터를 선택하는 배선이 복잡해지고 사용해야하는 릴레이의 수가 많이 필요하고, 릴레이 구동을 위한 전력의 소모도 많아지므로

동시에 구동해야하는 릴레이 수를 8개 이하라고 했을 때 모터구동 드라이버 1개당 3개의 모터를 연결하는 것이 최선이라는 결과를 얻었다. 스텝모터 연결배선도는 그림 3-24에 나타내었다.

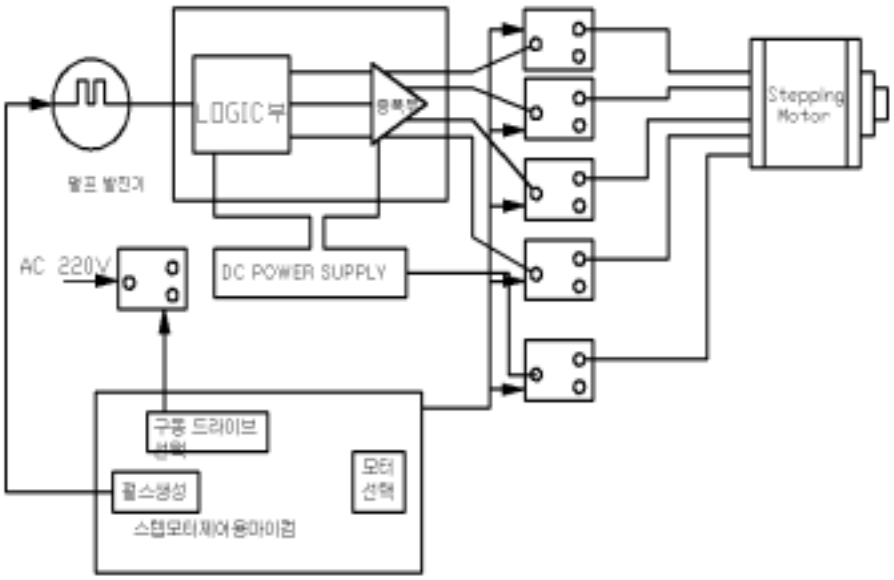


그림 3-24. 스텝모터 드라이버의 구성도

이 경우 모터 선택을 위하여 사용되는 릴레이 1개와 모터에 전원을 공급하는 릴레이 4개, 모터 구동 드라이버 선택용 릴레이 1개 등 모두 6개의 릴레이가 1개의 스텝모터를 선택하여 구동하는데 사용된다. 스텝 모터는 최대 9개를 구동할 수 있으며, 용액 배출 등을 위한 ON/OFF 신호로 동시에 구동 가능한 모터는 3개이다. 사용된 마이크로 프로세서는 3개로 펄스의 생성과 통신에 1개, 모터의 선택과 모터구동드라이버 제어에 2개가 각각 사용되었다.

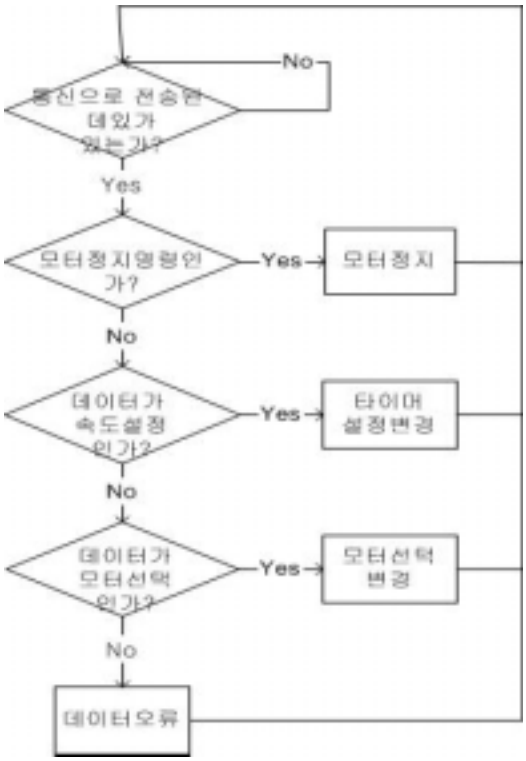


그림 3-25. 스텝 모터 구동 알고리즘의
순서도

2) Diaphragm pump driver

다이어프럼 펌프는 일종의 DC 모터로 구동되는 펌프로서 I/O 포트를 통하여 12V 직류전압을 인가하여 구동시간을 제어함으로써 토출량을 변화시킨다. 즉, 측정 용기에 유입되는 각 용액의 양은 일정하게 결정되므로 펌프의 측도설정에 따라 해당하는 시간만큼 직류전압을 인가하여 펌프의 배출량을 ON/OFF 제어한다. 다이어프럼 펌프는 각 측정 용기내의 용액을 독립적으로 배출하므로 용기마다 1개의 배출관을 이용하지만, 튜빙 펌프는 측정 이온의 수가 5개이므로 5 ch을 동시에 구동하게 된다. 튜빙 펌프나 다이어프럼 펌프 모두 구동신호에 따른 토출량은 정확히 직선관계를 나타내었으며, 구체적인 성능 평가는 제4절 시스템 성능 평가에 나타내었다. 한 예로서 그림 3-26은 다이어프럼 펌프의 입력 직류전압과 토출량과의 관계를 나타낸 것이다.

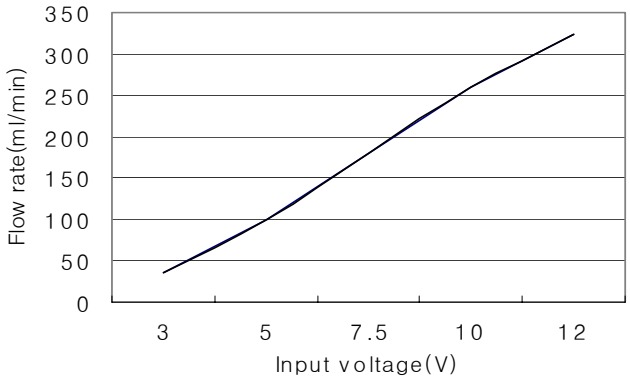


그림 3-26. 다이어프럼 펌프의 입력 전압에 따른 토출량

4. 다중채널 인터페이싱

개발 목표로 하고 있는 배액 이온 농도 자동 측정시스템은 궁극적으로 양액 재배 관리 시스템과의 접목을 목표로 하고 있고, 현재 양액 재배 시설에 널리 보급되어 있는 양액 조제장치를 비롯한 관리 시스템이 PC를 이용하고 있는 점을 감안하여 센서와 전위차계의 입출력 특성을 고려한 PC 인터페이싱을 설계하였다.

가. 전위차계와 정량펌프 구동 드라이버 인터페이싱

이온전극에 의한 이온 농도 측정은 전위차계에서 전극에서 발생되는 전위차를 측정하여 이루어진다. 본 연구에서 측정 목표로 하는 이온은 5가지이나 추후 자동 이온농도 관리 시스템에의 적용을 위하여 미량원소와 pH, EC 등의 측정도 가능하도록 다중 채널 인터페이싱을 목표로 하고 있다. 본 시스템 개발에 있어 가장 주안점으로 고려되고 있는 사항은 정밀도와 더불어 실용화를 위한 제작비 절감이다. 일반적으로 다중 채널의 아날로그 입력수가 많아질 수록 DAQ board 가격은 올라가게 된다. 따라서 본 연구에서는 이온 농도의 측정을 위해 개발될 전위차계가 다중채널의 입력을 받아 그 신호를 DAQ board를 통하지 않고RS232C를 통하여 PC와 통신이 가능하도록 하였다. 이러한 목적으로 mV 단위의 전위차를 RS232C를 통하여 받아드리는 소프트웨어를 개발하였다. 전위차계에서는 전극으로부터 입력된 전위차값을 string으로 바꾼 후 PC로 전

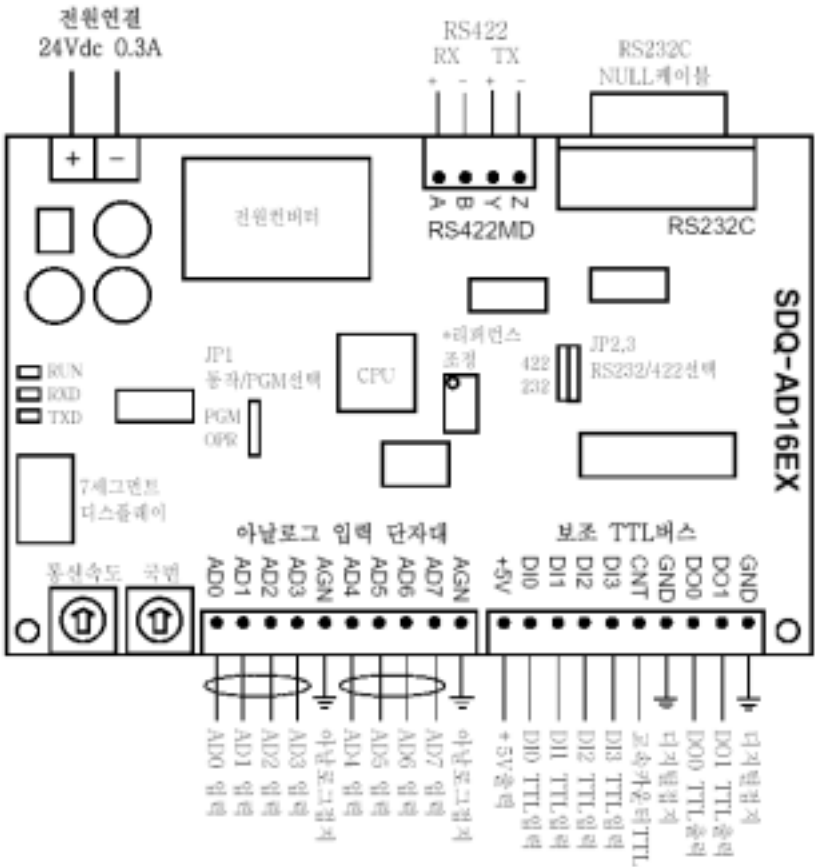
달하고 PC에서는 그 string으로부터 다시 mV 단위의 전위차로 환산하게 된다. 보다 구체적인 인터페이싱 방법은 전위차계에서 기술하였다.

정량펌프의 구동을 위한 드라이버의 인터페이싱은 전위차계와 마차가지로 RS232C 통신방식을 이용하였다. 즉, 비동기 전이중방식의 통신을 이용하여 모터 구동에 필요한 정보를 PC로부터 전달받아 스텝모터 드라이버에 의해 튜빙펌프가 제어되며, 보다 구체적 제어장치와 방법은 정량토출장치에서 기술하였다. 다이어프럼 펌프의 경우는 PC로부터 I/O board를 통해 ON/OFF신호로써 구동시간을 기준으로 s/w를 단속하여 제어되도록 하였다.

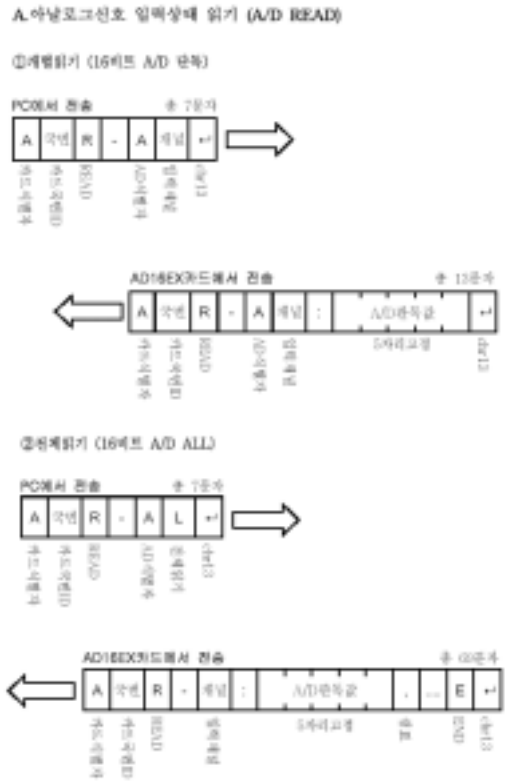
나. 센서 인터페이싱

센서 계측시스템의 블록도는 다음과 같다.

그림 3-27.



AD변환기에서부터 데이터를 읽어오는 통신프로토콜은 다음과 같다.
그림 3-28.



프로그램 실행화면은 다음과 같다.
그림 3-29.

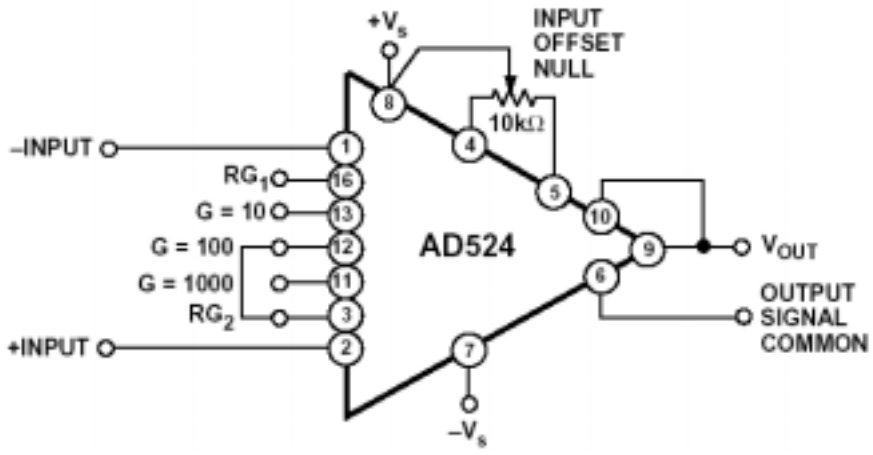
전극의 신호를 증폭하기 위하여 사용된 AD524칩의 사양이다.
그림 3-30.

FEATURES
Low Noise: 0.3 μV p-p 0.1 Hz to 10 Hz
Low Nonlinearity: 0.003% (G = 1)
High CMRR: 120 dB (G = 1000)
Low Offset Voltage: 50 μV
Low Offset Voltage Drift: 0.5 μV/°C
Gain Bandwidth Product: 25 MHz
Pin Programmable Gains of 1, 10, 100,1000
Input Protection, Power On–Power Off
No External Components Required
Internally Compensated
MIL-STD-883B and Chips Available
16-Pin Ceramic DIP and SOIC Packages and
20-Terminal Leadless Chip Carriers Available
Available in Tape and Reel in Accordance
with EIA-481A Standard
Standard Military Drawing Also Available

이 칩을 이용하여 전극으로부터 측정된 신호를 100배 증폭하여 전극의 신호를 측정 한다.

1) 양액 농도측정 전극 증폭모듈

그림 3-31.



2) 온도 측정 모듈

온도 측정은 PT100모듈을 이용하여 온도를 측정하며 그림과 같이 브릿지 회

로를 구성하여 온도를 측정하였다. 온도 센서는 배액 채취 용기에 설치하여 측정 온도 조건에 따른 시료 온도 조절과 이온 농도 환산 보정에 이용하였다. 그림 3-32.

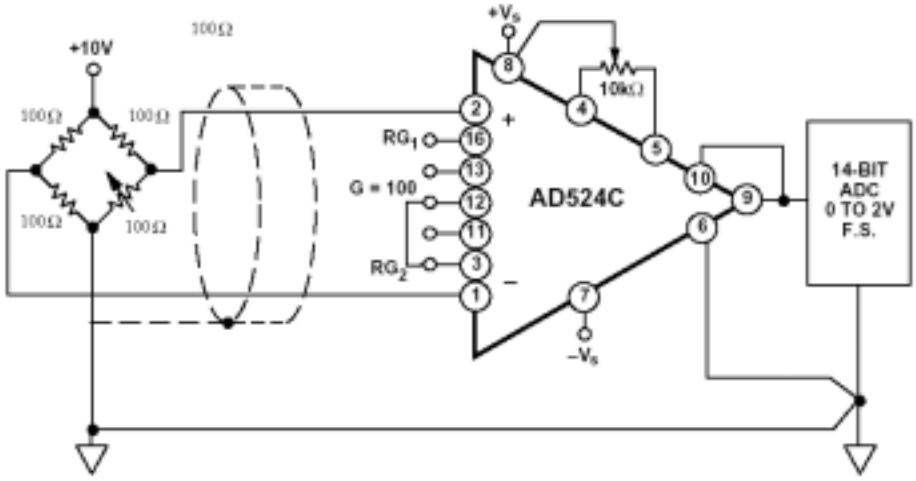


그림 3-33은 사용된 센서 pt100Ω 의 응답을 나타낸 것으로 대기 상태의 온도 센서를 물속에 넣어 그 온도 변화를 측정한 것이다. 응답 기울기는 -0.55(초기 10초 동안) 이었고, 대부분 30초 이후에 안정된 것으로 파악되었다.

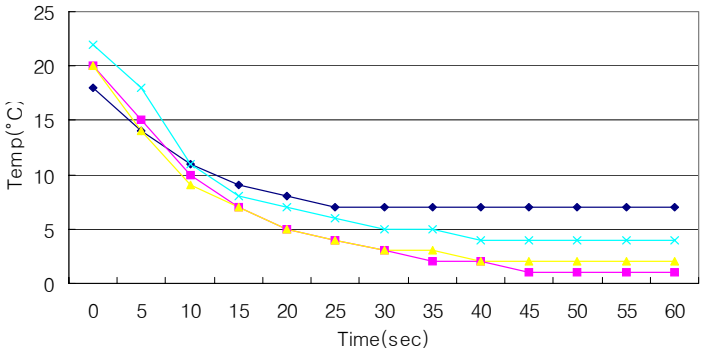


그림 3-33. 온도 센서의 응답 특성

5. 자동 배액 샘플링 장치

측정주기에 따라 배액통으로부터 측정에 필요한 일정량의 배액을 샘플링하여야 한다. 샘플링 용기는 측정 장치에 부착되어 있으며 용기의 용량은 각 채널의 표준용액 및 샘플 배액의 양이 각 50 cc 이므로 최소한 250 cc용량이어

야 한다. 따라서 설치된 샘플링 용기는 500 cc 용기를 사용하였으며, 배액의 온도를 측정하기 위한 온도계를 설치하였다. 이온농도 측정은 시료의 온도에 따라 변하며 일반적으로 1가 이온의 경우는 2%, 2가 이온의 경우는 4% 오차를 발생시킨다고 알려져 있다. 그러므로 매회의 농도 측정 시는 샘플링 용기내의 배액의 온도를 측정하여 온도에 의한 보정을 실시하였다. 이는 각 이온에 따른 용기 내로의 배액 추출은 동시에 이루어지므로 각 용기의 온도는 동일하며, 그 대표치로서 샘플링 용기의 온도를 사용한 것이다.

샘플링 용기 내에서 온도를 측정하여 온도변화에 따른 보정을 실시하더라도 가능한 한 배액과 표준용액의 온도가 동일한 상태에서 측정하는 것이 측정의 정확도를 높일 수 있다. 이온농도의 측정은 실온(20~25℃) 상태에서 이루어지는 것이 일반적이므로, 과도한 배액의 온도 상승이나 하강시에는 시료의 온도를 적정온도로 유지시켜주는 장치가 필요하게 된다. 이를 위하여 샘플링 용기에 온도에 따라 시료의 가열 및 냉각이 가능한 장치를 설치하였다. 특히 여름철에는 그림 3-34와 같이 온실 내부의 온도가 40℃ 부근까지 상승해도 배액의 온도는 25~26℃범위를 유지하는 것으로 나타났으며, 온실 내부 온도가 여름철보다 낮은 25℃ 부근일 때도 이보다 약간 낮은 22~23℃를 유지하는 것으로 나타나 배액의 온도는 하루주기 동안 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.(부록 참조). 또한 그림 3-35는 온실 기온이 하루 중 최대로 올라가는 오후 3시에 6월 하순 4일간의 온실기온, 온실의 상대습도, 배지온도, 배액의 온도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 온실기온과 온실의 상대습도는 반비례 관계를 나타내고, 온실기온의 변화에도 배액의 온도는 차이가 없이 거의 일정한 것으로 나타났다.

그러나 시료의 온도는 항상 일정한 것이 바람직하므로 본 시스템에서는 배액의 온도를 일정하게 유지시키는 장치를 개발하였다. 즉, 배액의 온도가 측정에 적합한 온도보다 높을 때는 시료의 냉각을 위해서 지하수를 용기 주위에 순환시켜 시료 온도를 떨어뜨렸으며, 저온의 경우는 샘플링 용기 하단에 설치한 가열용 교반기를 작동시켜 시료의 온도 상승을 유도하였다. 즉, 측정초기에는 배액의 온도를 먼저 측정하여 온도가 측정에 적합한 상태가 되도록 조치

후 일반적인 측정 공정이 시작되도록 하였다.

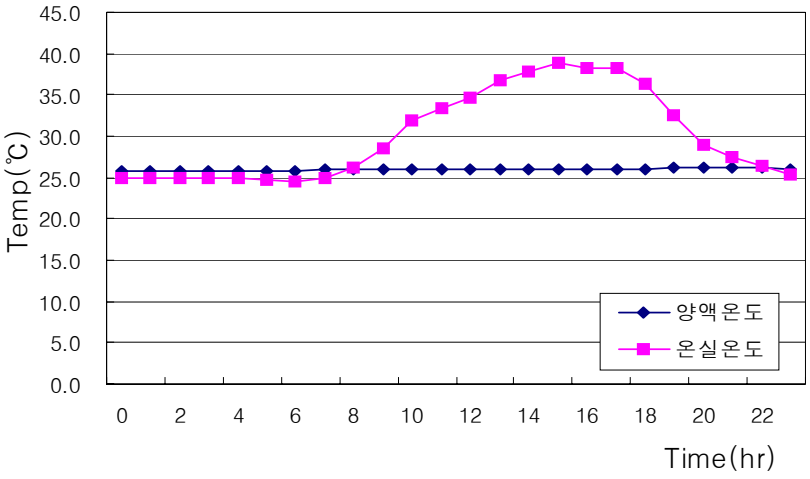


그림 3-34. 온실 일일 실내온도 변화에 따른 배액 온도의 변화 (2004. 7.23)

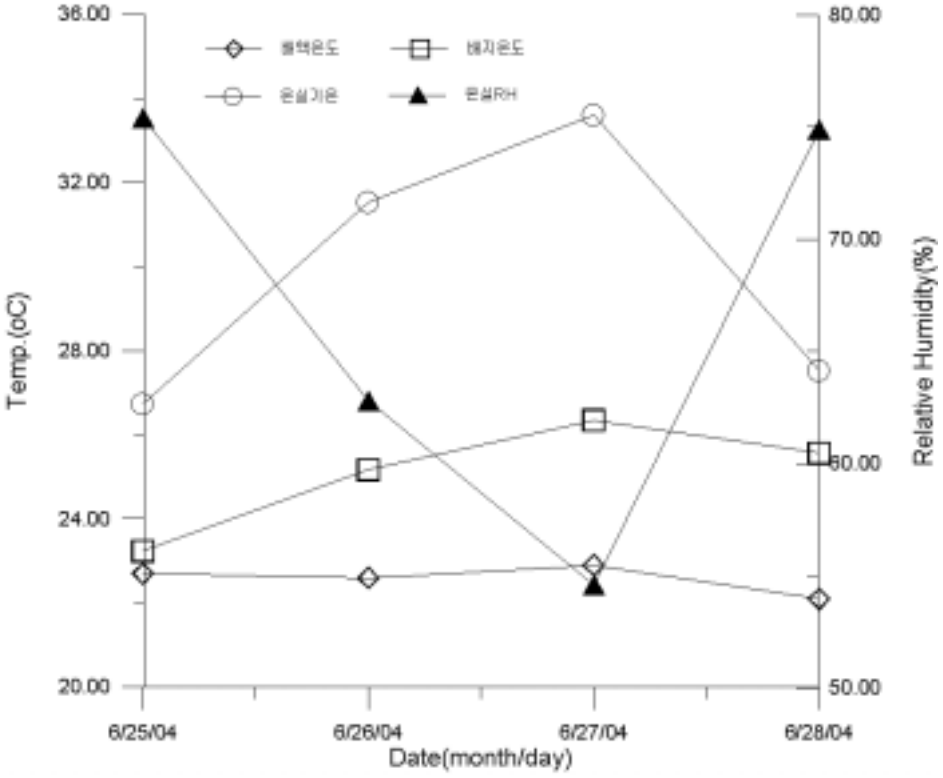


그림 3-35. 온실온도 최대 시각의 배액 및 온실 기온(오후 3시)

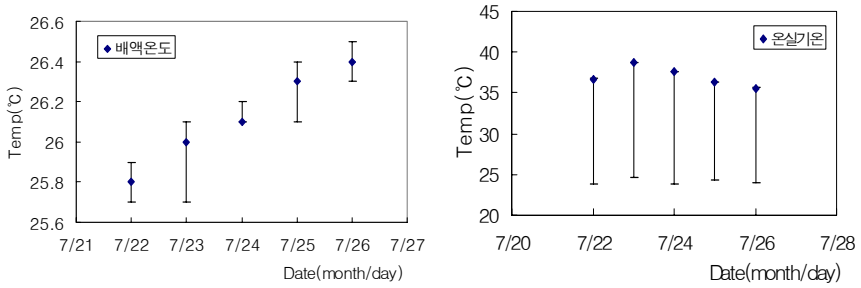


그림 3-36. 일별 온실기온과 배액온도 분포

샘플링 용기에는 과잉 토출된 배액의 자동 배출구를 설치하였고 용기의 입구에는 3-way 솔레노이드 밸브를 설치하였으며, 측정에 공급되고 남은 배액을 DC 유체용 펌프에 의해 배출시키는 배출관을 설치하였다. 실제로 본 측정 장치는 배액통과 상당 거리가 떨어진 곳에 설치되기 때문에 한번 추출된 어떤 농도의 시료는 배액통과 측정 장치 사이의 연결관 내부에 상당량이 남아있게 된다. 이 시료는 다음 측정 시간에 측정하려는 시료의 농도와는 다른 시료이므로 이 시료는 배출시킬 필요가 있다. 이를 위해 3-way 솔레노이드 밸브를 사용하여 이전 시료는 배출시킨 다음에 본 시료를 샘플링 용기에 토출시키도록 설계하였다. 펌프를 배액통에 설치한 이유는 배액통과 샘플링 용기사이가 멀어지면 그만큼 관이 길어지게 되어 측정 주기마다 손실되는 배액이 많아지기 때문이었다. 만일 배액통과 측정 장치의 거리가 짧은 경우는 3-way 솔레노이드 밸브를 사용하지 않고 샘플링 용기내의 배출관을 통해 이전 시료를 배출하는 방법도 고려할 수 있다.

Polypropylene strainer tops					
Dimensions(inch)				Filter area (in^2)	Connection type (in)
A	B	C	D		
3.00	2.67	1.89	2.00	3.95	1/4 NFT
Strainer mesh					
Mesf size			Micron nominal		
185 x 800			15		

그림 3-37. 필터의 특성과 외관

6. 교반장치 및 자동 이송장치

배액 내 이온농도를 측정하기 위해서는 채취된 배액을 잘 교반시켜야 할 뿐 아니라 필요시 미리 조제된 표준용액이나 이온세기조절액의 첨가 시 배액을 교반시켜야 한다. 이러한 용액의 교반을 위하여 믹서와 교반기(magnetic stirrer)의 두가지 형식의 교반 장치를 검토하였다. 초기에 교반장치로서 믹서를 고려하였는데 믹서를 이용한 경우에는 믹서를 구동하기 위한 모터가 측정용기 윗쪽에 설치되어야 하므로 모터와 믹서의 지지대 설치는 목적하는 시스템의 소형화에 도움이 되지 못했다. 다음으로 magnetic stirrer를 고려하게 되었는데 이 stirrer는 믹서에 비해 제작비는 상승하지만 측정용기 하부에 간단히 설치할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서의 교반장치는 이온농도 측정시 시료의 교반 목적과 전극과 용기의 증류수에 의한 세척 목적으로 사용하였다. 이온농도 측정은 표준용액과 배액(시료)의 이온 농도 공정을 포함하며 이온 농도 측정시에는 반드시 시료를 교반시키는 중에 농도를 측정하여야한다. 세척은 표준용액, 배액, 전극 보관액 및 세척액(증류수) 등의 교체시 교반을 행함으로써 전극이나 용기에 묻어있는 이온의 세척을 목적으로 수행되게 된다. 교반기는 샘플링 용기에는 가열기능이 있는 교반기를 사용하였고, 각 반응 용기에는 단지 교반 기능만 있는 교반기를 사용하였다. 이는 시료의 온도 조절은 샘플링 용기에서 수행되도록 설계되었기 때문이다. 그림 3-38은 사용된 electromagnetic 교반기 외관과 주요 사양을 나타낸 것이다.

Speed	Max. vol.	Top plate
100-1000rpm	1 liter	3″ x 3″
Top plate material	Overall Dimensions (mm)	
stainless steel	129L x 82W x 81H	

그림 3-38. 교반기의 특성과 외관

초기 본 시스템의 설계에서는 표준용액 용기나 측정용기가 고정된 전극 설치 부분을 자동으로 순차적으로 이동하면서 측정하거나 고정된 용기 사이를 전극이 이동하며 측정하는 시스템을 고려하였다. 그러나 전극의 세척의 용이성과 시스템의 단순화를 위하여 모든 전극과 용기는 고정되고, 필요한 시료나 첨가액 등이 배분기의 순차적 작동에 의해 정량펌프의 구동에 따라 공급되는 이송식이 아닌 정치식 시스템으로 변경되었다. 따라서 자동 이송장치는 최종적으로 구성되지 않았으며, 현재 실용화되고 있는 대부분의 수질 분석기 등에서도 자동 이소장치는 채택되고 있지 않으며, 일부 고가의 Titration 장치에서만 자동 이송장치가 채택되고 있는 실정이다.

7. 자동 전극 세척장치

이온 전극을 이용한 이온 농도 측정은 비교적 간편하게 측정할 수 있다는 장점이 있는 반면 수명이 1년 정도로 영구적이지 못하고 고가라는 단점을 함께 갖고 있다. 배액내 이온 농도의 연속적인 자동 측정을 위해서는 이온 전극을 주기적으로 세척해야 된다. 이는 측정의 정확성 확보와 전극의 수명 단축을 막는데 반드시 필요하다. 전극의 세척을 위하여 브러시를 이용한 세척과 교반기의 stirrer bar 회전를 이용한 세척 등 2가지 세척장치를 고려하였다.

가. 브러시를 이용한 전극 세척장치

그림 3-39에는 브러시를 이용한 전극 세척장치를 나타내었으며, 주요부로는 브러시, 브러시를 구동시키는 모터, 그리고 회전 캡(cap)으로 구성되어있다. 선택된 이온 전극들은 센서의 끝 부분에 각각 다른 특성을 갖는 선택적 투과막이 설치되어 있다. 이 센서들은 특수 유리의 전극막이 있고 이 전극막을 통하여 선택된 이온 및 화합물만 투과하므로 농도를 정확하게 측정하기 위해서는 센서의 끝 부분을 항상 투과성이 양호하게 유지되어야 한다. 브러시는 모터에 의하여 좌우로 회전하며 전극을 세척하게 된다. 세척 후 시료의 농도를 측정하기 위해서는 브러시가 센서로부터 떨어져야 하므로 제어장치에서 세척동작을 OFF 하더라도 센서다 측정할 수 있는 위치에 도달할 때까지 전원이 공급되어

야 한다. 이를 위하여 세척장치의 모터에 전원을 공급하는 릴레이 단자에 리미트 스위치를 설치하여 세척이 끝난 후 측정 시 방해가 되지 않는 위치에서 브러시가 정지하도록 하였다. 브러시를 이용한 세척장치 외에 임펠러를 이용한 방식을 고려하게 된 이유는 배액을 채취할 때 미리 여과를 하게 되므로 불순물이 적어 가능하면 간단한 형식의 세척장치가 구조상 유리할 것으로 판단하였기 때문이다.

그림 3-39. 브러시를 이용한 전극 세척장치

나. 브러시를 이용한 전극 세척장치의 세척 성능

전극 세척장치의 성능을 평가하기 위하여 오이 양액재배실험에서 사용한 양액과 동일한 오이전용액을 조제하고 (1배액), 이를 증류수로 희석시켜 2/3배액, 1/3 배액의 3가지 농도의 배양액을 각각 조제하였다. 1/3배액의 경우 이온의 농도는 각각 NO_3^-의 경우 4 me/*l*, K의 경우 2.3 me/*l*, Ca의 경우 1.7 me/*l*, Mg의 경우 0.7 me/*l*, SO_4의 경우 0.7 me/*l* 이다. 세척 성능 실험을 위하여 3가지 농도의 배양액에 대해 각 전극으로 이온 농도를 측정한 후 배양액을 배

출시킨다. 다음으로 배양액을 배출시킨 후 증류수를 부어 1분, 2분, ... 10분 동안 각각 전극을 세척한 다음 다시 그 배양액을 넣고 이온 농도를 측정하였다. 그 결과 두 가지 형식의 세척장치에서 모든 전극에 대하여 이온 농도가 오차 범위의 측정값을 보여 약 1분 동안 2회 반복하여 증류수로 세척하면 그 효과가 가능한 것으로 판단되었다.

다. Stirrer bar를 이용한 전극 세척장치

브러시를 이용한 전극 세척장치는 전극을 직접적으로 세척하여 표면에 묻은 불순물이나 이온을 제거하므로 확실한 세척을 기대할 수 있다. 그러나 원칙적으로 전극을 완전히 세척하여 측정하려는 시료 직전에 사용된 시료의 이온농도 영향을 받지 않기 위해서는 탈이온수(DI)로 전극의 표면에 뿌린 다음에 전용 티슈로 닦아내는 작업을 7회 정도 반복하는 방법이 권장되고 있다. 그러나 이러한 방법을 실현하기 위해서는 실제 시스템에서 대단히 복잡한 구조와 기능을 요구하게 된다. 본 시스템에서는 최대한 간단한 구조와 기능으로 실용화가 가능한 시스템 개발이 목적이므로, 측정오차의 허용 범위 내에서 간단한 세척방법을 설계하게 되었다.

8. 표준용액 및 이온세기조절액(ISA) 자동 관리장치

측도 설정을 위한 표준 용액과 측정 이온의 활성을 유도하는 ISA 용액의 관리는 공정에 따라 순차적으로 필요한 양을 측정 용기 속으로 유입시키고 측정이 끝나면 완전 배출을 시켜야한다. 표준 용액을 사용한 측도설정은 전극의 기울기가 유지될 수 있도록 주기적으로 실시되며, ISA의 첨가는 배액의 이온 농도 측정시 마다 첨가되어야 한다. 전위차계에서 측정된 전위에 해당하는 농도는 이온의 농도가 아니라 이온의 활동도이다. 활동도와 농도는 활동의 계수에 의해 관련된다. 활동도 계수는 이온 세기에 의존하므로 전체 이온세기를 일정하면서고 높은 값으로 유지하기 위해서 ISA를 첨가한다. 따라서 ISA는 보통 농도가 크며 이를 첨가함으로써 전체 이온 세기는 0.1M 정도로 맞춰진다. ISA는 이러한 역할 이외에도 pH를 맞춰주거나 다른 방해물질들을 약간 제거하기도 한다.

표준용액을 이용한 측도설정(calibration)은 주기적으로 실시하여야 한다. 일반적으로 연속 측정의 경우는 2시간마다 다시 보정하기를 권장하고 있으며, 연속적 측정이 아닌 경우는 적어도 2~3일에 한번씩 보정하기를 권장하고 있다. 이온 농도에 따른 전위차는 측정하는 시료의 농도, 세척시 사용되는 증류수, 미 사용시 전극을 담가두는 보관액 및 온도 등에 의하여 영향을 받기 때문이다. 본 시스템에서는 자동 측도설정을 이온마다 두 가지 농도의 표준용액을 사용하여 이루어지게 하였으며, 표준용액의 농도 측정시에도 첨가해야 하는 ISA는 미리 표준용액에 혼합시켜 사용하도록 하였다. 따라서 ISA 용액은 표준용액을 이용한 측도설정 때에는 첨가 공정이 없고, 농도 측정할 때 시료에만 일정량을 첨가하도록 공정을 설계하였으며, 표준용액과 ISA용기는 측정장치 상판에 설치하여 여분을 확인할 수 있도록 제작하였다. S^- 이온의 경우 표준용액 용기로는 갈색용기를 사용하였고, 다른 이온의 경우는 투명용기 속에 표준용액(500 cc)과 ISA(50 cc)를 담아 사용하였다. 또한 용기의 상단에는 소구경의 구멍을 뚫고 튜브를 삽입한 다음 이를 모두 하나의 솔레노이드 밸브로 연결하였다. 이는 각 용기에서 시료를 채취할 때 공기구멍을 만들어줘 시료의 채취가 용이하도록 하기 위함이었다. 따라서 솔레노이드밸브의 다른 한쪽은 시료 채취시 대기와 통하도록 열린 상태에서 각 튜브를 통해 시료가 펌핑되게 된다.

제 4 절 배액 이온 농도 자동측정 시스템 S/W 개발

1. 센서 측도 설정 알고리즘

가. 측도설정 알고리즘

이온 농도 측정 전에 2수준 이상의 농도를 갖는 표준용액을 이용하여 측정하고자 하는 이온의 센서 측도를 설정하여야 한다. 이를 위하여 다음과 같은 linear regression equation을 유도할 수 있는 수치 해석 알고리즘을 사용하여 coding하였다.

선형함수를 다음과 같이 나타내어,

$g(x) = a+bx$

Deviation of the regression line from data point

$$r_i = y_i - g(x_i) = y_i - (a + b\,x_i), \quad i = 1, 2, \cdots L$$

where. L ; total no. of data

a,b ; constants

따라서 편차의 총합은 다음과 같이 나타난다.

$$R = \sum_{i=1}^{L} (r_i)^2 = \sum_{i=1}^{L} (y_i - a - b\,x_i)^2$$

R의 최소값은 $\frac{\partial R}{\partial a}$ and $\frac{\partial R}{\partial b}$ 이 zero일 때 나타나므로,

$$\frac{\partial R}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^{L} (y_i - a - b\,x_i) = 0$$

$$\frac{\partial R}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^{L} x_i (y_i - a - b\,x_i) = 0$$

상기 방정식을 정리하면 다음과 같은 행렬 형태로 정리할 수 있다.

$$L\,a + \sum x_i b = \sum y_i$$

$$\sum x_i a + \sum (x_i)^2 b = \sum x_i y_i$$

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \end{bmatrix}$$

where $A_{11} = L$ $A_{12} = \sum x_i$ $Z_1 = \sum y_i$

$A_{21} = \sum x_i$ $A_{22} = \sum (x_i)^2$ $Z_2 = \sum x_i y_i$

$$a = \frac{A_{22} Z_1 - A_{12} Z_2}{d}$$

$$b = \frac{A_{11} Z_2 - A_{21} Z_1}{d}$$

where, $d = A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21}$

나. 이온 농도 측도설정 프로그램

본 이온농도 자동 측정 시스템은 자동모드와 수동모드를 병행해서 구성하였다. 수동모드는 공정의 올바른 작동 확인이나 점검이 필요한 경우에 사용되도록 개발되었으며, 개발한 수동모드의 측도 설정 프로그램의 실행 순서에 따른 내용과 출력 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) Mode 메뉴에서 이온의 종류를 선택한다.

2) Calibration 메뉴에서 Ion calibration을 선택한다.

3) 보정에 사용할 standard solution을 선택한다. 기본 standard solution은 100.0ppm과 1000.0ppm으로 되어 있고 다른 standard solution을 사용할 경우 마우스로 standard solution을 클릭한다. 선택된 standard solution을 클릭하면 숫자가 붉은색으로 표시되고 선택되지 않은 standard solution은 검정색으로 표시된다. 선택이 끝나면 Next 버튼을 클릭한다. 다음의 보정방법은 1.0 ppm과 1000.0 ppm을 선택하였을 경우를 기준으로 설명한다.

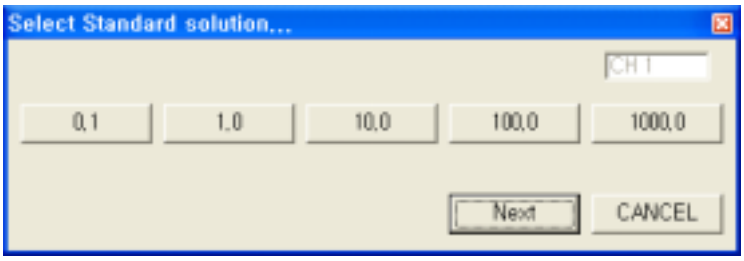


그림 3-40. 표준 용액의 선택

4) 용기와 전극 세척을 위하여 세척공정을 수행한다.

5) 표준용액의 농도 측정을 시작한다. 그림 3-41에서 standard solution은 선택된 표준용액의 종류이고, Ion(ppm), mV, Temperature는 현재 측정되는 값이다. 값이 안정되면 다음 단계로 자동적으로 진행되고 안정되기 전에 OK 버튼을 클릭 하더라도 다음 단계로 진행된다.

그림 3-41. 표준용액의 기준 농도 측정 결과

6) 용기와 전극 세척을 위하여 세척공정을 수행한다.

7) 다른 농도의 표준용액2 (1000ppm)에 대하여 표준용액1 (1 ppm)과 동일하게 수행한다.

8) 결과 그래프에는 다음 그림 3-42와 같이 보정날짜와 시간, Slope(%), 보정온도, Probe 상태, 보정 data(Ion 농도, mV, 온도), Calibration curve(Ion 농도 vs. mV)가 포함된다.

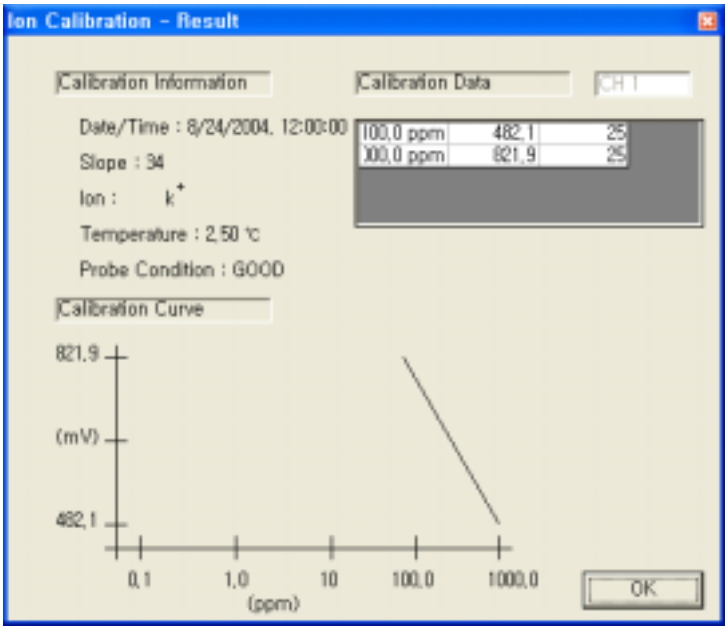


그림 3-42. 측도 설정 결과 표시 화면

2. 계측 공정 관리 알고리즘

이온 농도 계측에 필요한 모든 공정들은 순차적으로 진행된다. 따라서 각 공정에 필요한 측정이나 작동기의 동작은 각 요소의 전기적·기계적 특성을 고려하여 결정하였다.

배액의 이온 농도 측정을 위한 공정은 다음의 순으로 이루어진다. 전극보관액 배출 → 증류수로 용기세척 → 표준용액1 유입 → 기준농도1 측정 → 표준용액1 배출 → 용기세척 → 표준용액2 유입 → 기준농도2 측정 → 농도 측도 설정 → 표준용액2 배출 → 용기세척 → 배액 유입 → ISA 용액 첨가 → 배액 이온 농도 측정 → 배액 배출 → 용기 세척 → 전극 보관액 유입.

공정 중 표준용액 및 배액 이온 농도 측정 공정에는 용액이 25℃를 유지하도록 온도 계측과 가열 및 magnet bar를 이용한 용액 교반 공정이 포함된다. 또한 각 공정의 중간에 세척공정이 실시되는데 이 때에도 마그네트바의 교반으로 세척이 이루어지도록 하였다. 공정관리에 있어 무엇보다 성능에 영향을 미치는 요소는 각 공정의 시간 관리이다. 따라서 모든 용액의 유입 및 배출, 그리고 측정 공정은 미리 예비 실험을 통하여 결정된 공정 소요시간을 기반으로 처리되도록 하였다. 또한 측도설정을 위한 공정은 배액의 농도를 측정할 때마다 항상 이루어지지 않고 일정 기간 간격으로 주기적으로 실시되도록 하였다. 그림 3-43은 공정관리 프로그램의 순서도를 나타낸 것이다.

가. 계측공정관리 프로그램의 특징

1) Ion 보정은 2-point 혹은 multi-point로 이루어지며 1-point 보정은 할 수 없다.

2) 시료의 측정범위에 해당되는 buffer를 선택해야 오차를 최소화할 수 있다.

3) Ion 보정을 실시하여 기울기를 통해 전극의 상태를 확인할 수 있다.

4) multi-point 보정을 하였을 경우 slope 값은 각 point의 slope의 평균치를 표시한다.

5) Calibration status를 통해 보정결과를 확인할 수 있다. 보정결과는 보정날짜 및 시간, slope(%), 보정온도, 전극의 상태, 각 standard solution에 해당하

는 mV, 그리고 slope 그래프로 이루어진다. 전극의 상태는 slope가 80~120% 사이일 경우 Good으로 표시되며 range를 벗어났을 경우 Bad로 표시된다.

나. 계측공정관리 프로그램의 구성

계측공정관리 프로그램은 Visual C++로 작성하였으며, 구성은 초기조건 설정 화면, 공정진행 표시 화면으로 이루어졌다. 시스템 작동이 시작될 때 작물이나, 생육환경, 양액에 따라 초기 설정치를 변경이 가능하도록 하고, 초기 입력이 완료되면 자동 이온농도 측정 공정이 시작된다. 공정진행 화면은 진행되고 있는 공정을 순차적으로 표시하며, 각 공정의 구체적인 내용은 해당 공정을 마우스로 선택하면 그 공정의 상태와 데이터, 그래프 등으로 공정의 정보를 표시하게 하였다. 더불어 측정 결과와 공정 모니터링 정보는 주기적으로 저장하도록 프로그램을 구성하였다.

그림3-43. 공정관리 프로그램의 순서도

3. 이온농도 환산 알고리즘

가. 이온농도 환산

이온 농도에 따라 발생하는 전극의 출력전압은 전위차계에서 수 Volt 수준의 신호로 증폭되어 컴퓨터에서 ppm 단위의 이온 농도로 환산된다. 이러한 환

산은 센서 측도 설정에서 유도된 선형 회귀식으로부터 그 이온의 농도가 계산되게 된다. 이 때 전극의 전위가 온도의 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야 한다. 측정 온도는 25℃정도의 실온이 적합하며, 일반적으로 다른 온도에서는 1시간 정도의 평형 시간이 필요하게 된다. K와 NO_3는 1×10^{-3} M 용액에서 1℃ 온도차로 인해 2%의 오차가 발생하며, Ca과 Mg은 1×10^{-3} M 용액에서 1℃ 온도차로 인해 4%의 오차가 발생한다. 전극의 기울기는 온도에 따라 변하며 Nernst equation에서 factor, S로 나타낸다. 표 3-15에는 보정에 필요한 온도에 따른 각 이온 전극의 기울기를 나타내었다. 따라서 이온의 농도는 배액의 온도에 영향을 받게 되므로 배액의 온도에 따라 농도가 보정되는 알고리즘을 추가하였다. 다음 식은 이온 활동도에 비례하는 전위차의 관계를 나타낸 Nernst equation의 factor S를 나타낸 것이다.

$E = E_0 + S\ logX$

where, E = 측정된 전극 전위
E_0 = 기준 전위(상수)
S = 전극의 기울기 (58 mV/decade)
X = 용액에서 이온의 농도

활동도 X는 용액 내에서 이온의 효과적인 농도를 나타낸다. 어쩐 이온의 전체 농도 C_t는 자유 이온(C_f)과 결합되거나 착물로 형성된 이온(C_b)을 포함한다. 전극은 단지 free ion에 해당하기 때문에 free ion의 농도는 다음과 같다.

$C_f = C_t - C_b$

활동도는 활동도 계수(γ)에 의해 다음과 같이 free ion 농도(C_f)와 연관된다.

$X = \gamma\ C_f$

활동도 계수는 전체 이온 세기, I에 의존한다.

$$-\log\gamma = \frac{0.5Z_x\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

$$I = 1/2\sum C_x Zx^2$$

where, C_x = 이온 X의 농도
Z_x = 이온 X의 전하

$\sum$ = 용액내의 모든 이온의 합

활동도 계수(γ)는 일정하고 활동도(X)는 농도에 비례한다. 따라서 활동도를 알면 전위측정에 의하여 직접 이온 농도의 측정이 가능하다.

표 3-15 온도에 따른 이온 전극의 기울기 (factor, S)

	Type of electrodes		
Temperature(℃)	K^{+}, NO_3^{-1}	Ca^{+2}, Mg^{+2}	S^{-2}
0	54.20	27.10	27.10
10	56.18	28.10	28.10
20	58.16	29.08	29.10
25	59.16	29.58	29.60
30	60.15	30.07	30.10
40	62.13	31.07	31.10

나. Ion 보정 방법

1) Ion 보정 전에 온도가 정확한지를 확인한다. 만약 실제온도와 차이가 있을 경우 General Setup의 Temperature Setup에서 온도를 맞춰준다. SETUP FUNCTIONS를 참고한다.

2) Buffer를 측정하고 다른 buffer에 전극을 넣기 전 증류수로 깨끗이 전극을 세척해야 한다.

3) 보정은 단계마다 dialog box 형식으로 설명을 제공한다.

4) 측정되는 값이 1.0×10^{-6} ~ 1.0×10^{6}을 벗어났을 경우 Range Over message box가 표시된다.

5) 보정 중 보정을 멈출 경우 Cancel 버튼을 누르면 보정이 취소된다.

그림 3-44는 최종적으로 측정된 다채널 이온 농도 결과 중 pH을 나타내는 화면을 보여주고 있고, 그 결과는 데이터 파일로서 저장되도록 하였다.

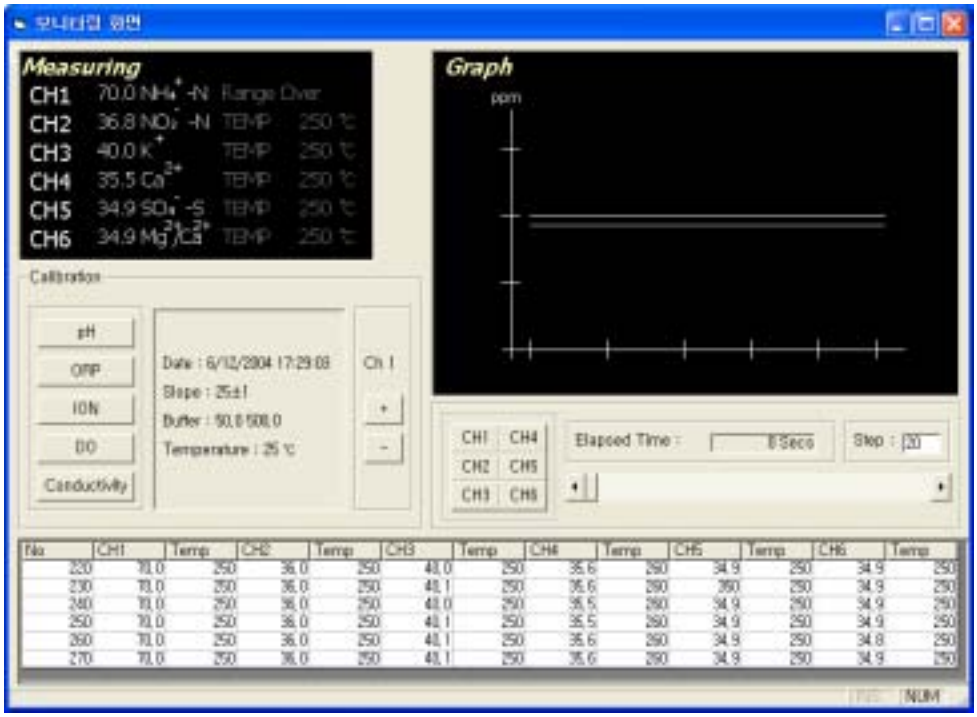


그림 3-44. 이온 농도 측정 결과 표시 화면

4. 모니터링 프로그램

본 시스템의 자동 이온농도 측정은 완전 자동으로 이루어지므로 공정의 모니터링 기능이 필수적이다. 커트롤러로 PC를 이용하므로 모니터에는 지속적으로 공정의 진행 상황과 측정치가 표시되고, 이온농도 임계값 도달이나 공정 오작동 등의 돌발 상황에서는 화면상의 해당 공정에 적색으로 점멸되며, 동시에 알람 기능을 갖는 감시 기능을 수행하도록 프로그램 되었다.

기본적으로 공정 감시 화면에서는 현재 진행되고 있는 공정의 상황과 그 측정값(이온농도, 시료온도, 측정 일시)을 표시하게 되고 특정 공정을 선택하면 그 공정의 구체적인 값을 수치나 그래프로 표시하는 구조로 작성하였다. 또한 모든 공정의 상황이나 측정치는 주기적으로 저장하도록 함으로써 데이터 관리를 도모하였다. 특히 공정 오작동에 관한 주요 항목은 부록에 수록한 전극 사용법에 나타내었으며, 모니터링 화면의 결과는 결과 및 고찰에 나타내었다.

본 시스템에 채용된 모니터링 기능을 요약하면 다음과 같다.

① 대화식 메뉴 프로그램 방식

② 이온농도, 시료온도, 측정 일시 표시 기능

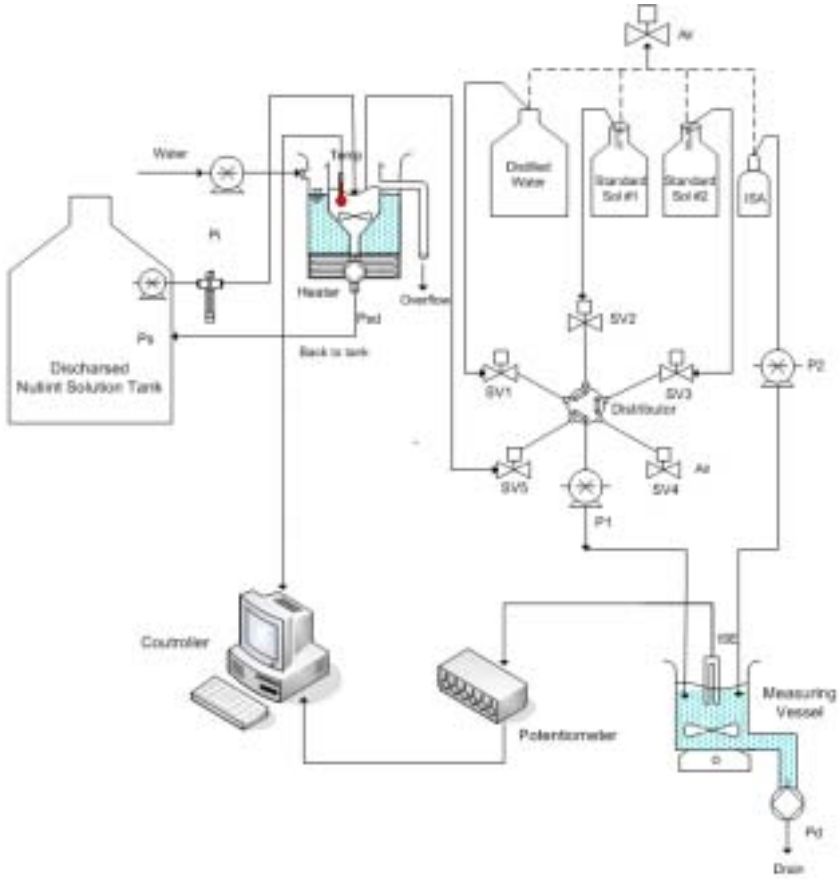
③ 농도 변화 추이 표시 기능

④ 이온농도 임계값 도달 및 공정 오작동 감시 기능

⑤ 주기적 데이터 저장 기능

제 5 절 시작기 제작

1. 시스템 구성



SV1 : solenoid valve for distilled water

SV2 : solenoid valve for standard solution #1

SV3 : solenoid valve for standard solution #2
SV5 : solenoid valve for discharged nutrient solution
SV4 : solenoid valve for air Pi : intake pump
P1 : tubing pump #1 P2 : tubing pump #2
Ps : sampling pump Psd : discharging pump of sampled solution
Pd : discharging pump of measured solution

그림 3-45. 시작기의 전체 구성

그림 3-45는 제작된 시작기의 전체 구성도를 나타내고 있다. 이 구성도는 1개 이온에 대한 one channel을 나타낸 것이고, 전체 5개 이온에 대한 것은 이 구성의 작동기가 병렬적으로 연결되도록 구성하였다. 5가지 이온의 농도 측정은 그 측정방법이 동일하여 각 공정이 같은 작동기와 원리로 동작한다. 예를 들어 모든 공정순서가 동일할 뿐 아니라 표준용액과 배액 추출시 추출되는 시료의 양은 모두 동일하며 ISA 첨가량도 시료 50 cc 당 2 cc로 동일하다. 따라서 시스템의 구성에 있어 실용적인 측면에서 보면 각 이온에 대해 독자의 작동기와 작동알고리즘이 개발되는 것보다는 동일 공정에 대해서 작동기는 최소로하고 단지 공정에 따라 배분기에 의해 필요한 시료를 선택적으로 처리하는 방법이 유리하다. 그러므로 본 연구에서는 이온농도와 pH, EC 등을 측정할 수 있는 전위차계 1개, PC를 이용한 컨트롤러 1개, 배액 채취장치 1개, 튜빙펌프 2개, 직류 다이어프럼 펌프 6개, 각 이온에 필요한 표준용액과 ISA, 증류수, 각 이온에 필요한 배분기와 교반기로 전체 시스템을 구성하였다.

(a) 측정 용기 (b) 배분기

그림 3-46. 측정 용기와 배분기

그림 3-47. 시작기의 측면도와 정면도

본 시스템에서 튜빙펌프는 2개가 사용되었는데 1개는 배분기에 의해 토출통로가 결정되는 표준용액 2가지와 증류수, 배액을 토출하는 기능을 하며, 또 하나의 튜빙펌프는 ISA만을 토출하는 기능을 담당한다. 하나의 튜빙펌프로 ISA의 토출기능까지 부여하지 않은 이유는 다른 용액에 비해 ISA 는 상대적으로 10%의 양만 토출해야 하므로 튜빙펌프에 장착된 튜브의 내경이 다른 전용의 토출장치가 필요했기 때문이다. 실제로 배분기에 연결되어 다양한 시료 토출에 사용된 튜브의 직경은 2.06 mm(flow rate: 2.2~220 m*l*/min) 이며, ISA에 대한 튜브의 내경은 0.89 mm(flow rate: 0.44~44 m*l*/min) 이다.

배분기는 공정에 따라 필요한 표준용액(2가지)이나 증류수 및 배액을 토출하는 기능을 담당한다. 따라서 배분기는 4개의 통로를 제어기의 신호에 따라 순차적으로 결정해주게 되며, 이 통로의 결정은 솔레노이드밸브에 의해 수행된다. 사용된 솔레노이드밸브의 외형 및 사양은 그림 3-48에 나타내었으며 전체적인 크기는 58 Height x 35 Diameter(mm) 이다. 배분기는 솔레노이드밸브와 fitting으로 구성되며 배분기에 사용된 fitting의 특성 및 구성은 배관에서 설명하였다.

Fluid	Temp.	Voltage	Power
water, air	0~100℃	220±10%	7watts
Pressure	Orifice	Normal state	Weight
7kgf/cm^2	2.5φ	closed	220g

그림 3-48. 솔레노이드밸브의 사양 및 외형

배액채취에 이용되는 튜빙 펌프는 5개 채널의 카트리지가 장착되어 5가지 튜브가 연결되며 각각 튜브가 각 이온에 대한 시료를 토출하게 된다. 이때 중요한 것은 각 채널마다 동일한 시료가 토출되어야한다는 점인데, 토출량은 카트리지의 텐션에 의해 결정되므로 장착 전에 미리 각 카트리지의 텐션을 조정해 동일한 양이 토출될 수 있도록 조정하였다. 그럼에도 불구하고 채널마다 미세한 토출량의 차이는 발생할 수 있으나 각 채널마다는 항상 일정한 양이 토출되므로 성능에는 문제가 없는 것으로 판단하였다.

본 시스템은 초기에 설정값을 변경하지 않는 한 설정값에 의해 전자동으로 이온농도 계측이 수행된다. 모든 공정의 작동은 작동시간을 기준으로 동작하며, 각 공정에 필요한 시간은 미리 각 요소의 성능평가 결과에 의해 결정하였다. 더불어 각 작동기는 어떤 이유로 인해 그 성능이 달라질 수 있다고 가정하여 상황에 따라 초기 설정값을 변경할 수 있도록 하였다.

배액채취장치와 각 반응용기에는 교반기를 설치하여 측정의 안정화와 시료 교체시 세척 효과를 기하였으며, 직류 12V로 구동되는 배출펌프(다이어프럼 펌프)를 부착하여 측정 용액이나 세척 증류수, 보관액 등의 drain 기능을 담당하도록 하였다.

2. 배관 및 요소장치 통합

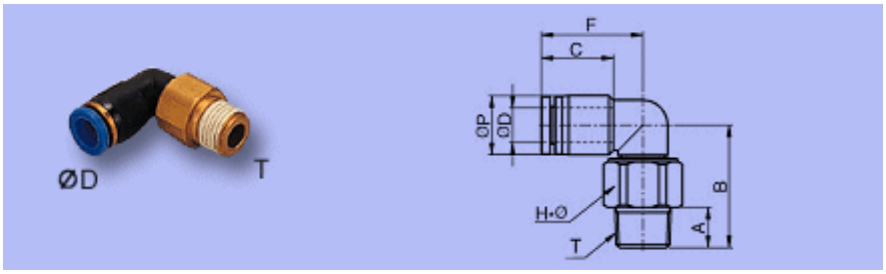
모든 구성 요소의 연결은 silicone과 PVC 재질의 튜브를 사용하였다. 튜빙펌

프에 장착되는 튜브는 일정한 토출양을 확보하기 위해 규격화된 튜브가 사용되어야 하므로 biocompatibility가 좋은 silicone 재질의 튜브를 사용하였다. 튜브는 튜빙펌프에 의한 토출 뿐 아니라 모든 용기와 배분기와의 연결에도 사용되는데 그 연결에는 여러 형태의 fitting이 사용되었다. 뿐만 아니라 배분기에는 솔레노이드 밸브가 사용되었으므로 그 연결에는 보다 경질의 재료로 만들어진 튜브가 필요하였다. 이러한 연결을 위해서는 PVC 재질의 튜브를 사용하였다.

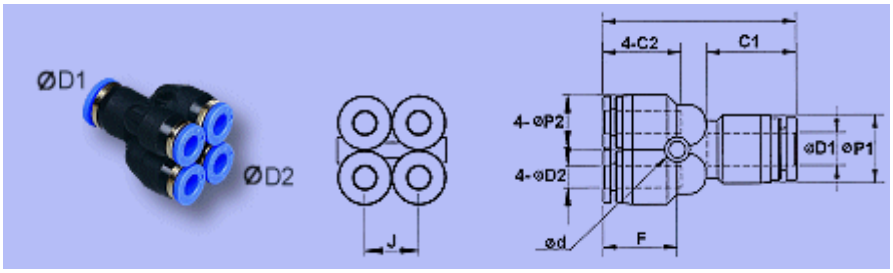
이러한 전체 배관을 위하여 사용된 fitting의 그림과 규격을 그림 3-49 에 나타내었으며, 다음의 표 3-16은 사용된 fitting과 그 용도를 나타내고 있다.

표3-16 시스템 구성에 사용된 fitting과 그 용도

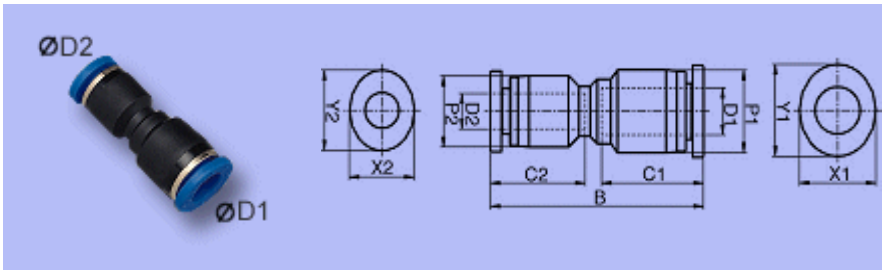
모델명	용도
PL 04-02	솔레노이드 밸브와 PVC 튜브의 연결
PXG 06-04	솔레노이드 밸브와 튜빙펌프의 연결 (배분기)
PG 0604C	동일 내경이나 외경이 다른 튜브의 연결 (silicone + PVC)
PY 04C	배분기의 one 채널 증가를 위해 연결 (공기 유입)
BHF 0612	5ch 측정용기 내의 용액 배출을 하나의 배출구로 연결
BMF 06M8	BMF 06M8의 frame 고정



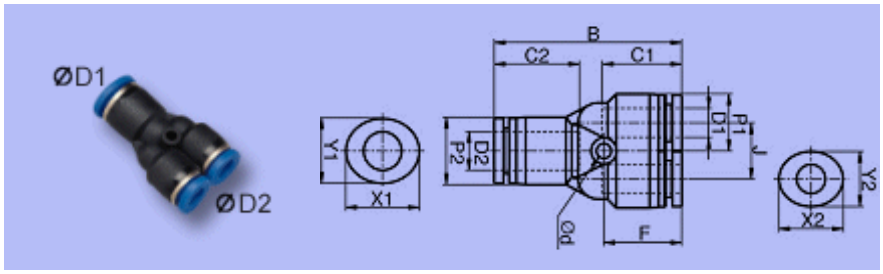
(a) PL 04-02



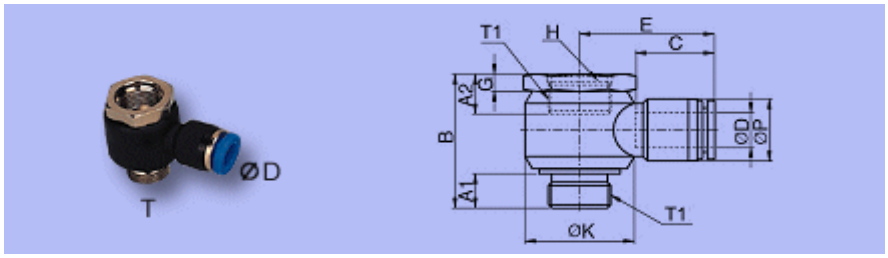
(b) PXG 06-04



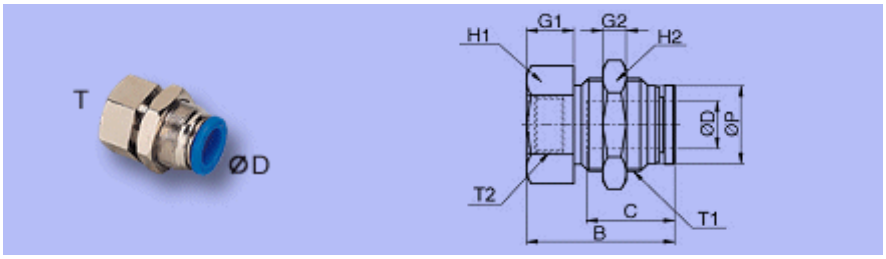
(c) PG 0604C



(d) PY 04C



(e) BHF 0612



(f) BMF 06M8

모델명	∅D	D1	D2	T	T1	T2	∅P	∅P1	∅P2	A	A1
PL 04-02	4	▪	▪	R1/4	▪	▪	10.4	▪	▪	11	▪
PXG 06-04	4	6	4	▪	▪	▪	▪	13	10.4	▪	▪
PG 0604C	▪	4	6	▪	▪	▪	▪	8	10.5	▪	▪
PY 04C	4	▪	▪	▪	▪	▪	8	▪	▪	▪	▪
BHF 0612	6	▪	▪	▪	M12	M12	12.4	▪	▪	▪	7
BMF 06M8	6	▪	▪	▪	M14	M8	11.6	▪	▪	▪	▪

모델명	A2	B	C	C1	C2	E	H	H1	H2	X	X1
PL 04-02	▪	27.6	16	▪	▪	18.7	HEX 14	▪	▪	10	▪
PXG 06-04	▪	37.2	▪	17.2	15	▪	▪	▪	▪	▪	▪
PG 0604C	▪	24	▪	11.5	12.5	▪	▪	▪	▪	▪	10
PY 04C	▪	30.1	11.5	▪	▪	▪	▪	▪	▪	10	▪
BHF 0612	7.5	27.2	17	▪	▪	26.7	17	▪	▪	▪	▪
BMF 06M8	▪	27.5	15.5	▪	▪	▪	▪	17	17	▪	▪

모델명	X2	Y	Y1	Y2	J	∅d	F	G	G1	G2	∅K
PL 04-02	▪	12	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
PXG 06-04	▪	▪	▪	▪	10.4	3.2	14.2	▪	▪	▪	▪
PG 0604C	12	▪	8	10	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪
PY 04C	▪	8	▪	▪	8	3.2	13.3	▪	▪	▪	▪
BHF 0612	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	4	▪	▪	20
BMF 06M8	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	▪	8	4	▪

그림 3-49. 튜브 배관에 사용된 fittings의 외형과 제원

3. 공정관리 프로그램

모든 공정은 Time(정해진 시간)에 의한 제어로 수행되며, 다음은 각 공정에 적용되는 작동 시간 표기에 대한 설명을 요약한 것이다.

Tst : 용액 변경 전 침전물이나 용기에 부착된 이온 제거 목적으로 교반기를 작동하는 시간

Tpd : 측정용기 내의 보관용액이나 측정용기 세척을 위한 증류수 배출을 위해 다이어프럼 펌프를 구동하는 시간(≒ Tpd1, 보관용액양=세척을 위한 증류수양)

Tpd1 : 측정용기내 채워져 있는 표준용액이나 배액 배출을 위하여 다이어프럼 펌프를 구동하는 시간

Tpd2 : 관내 남아 있는 잔여 세척 증류수 배출을 위하여 다이어프럼 펌프를 구동하는 시간

Tp1 : 표준용액이나 배액의 일정량을 토출하기 위하여 튜빙펌프가 작동되는 시간

Tp2 : ISA의 일정량을 토출하기 위하여 ISA-튜빙펌프가 작동되는 시간

Tw : 측정용기 세척을 위한 증류수 토출을 위하여 튜빙펌프가 작동되는 시간 (≒ Tp1)

Ts : 세척 공정 후 배분기와 튜빙펌프의 튜브 사이에 남아있는 세척 증류수 잔량 토출을 위하여 튜빙펌프가 작동되는 시간

표준용액이나 배액의 이온농도 측정에 있어서는 측정시간을 미리 정하여 공정관리를 하지 않고, 측정치의 안정화에 필요한 시간이 지난 후 다음과 같은 조건을 만족할 때 그 값을 입력하고 다음 공정으로 넘어가도록 하였다.

① sampling interval로 N회 측정 후 평균하여 입력

② $|V_t - V_{t-1}| < \varepsilon$ 일 때 입력

그림 3-50은 이온농도 자동 측정 공정의 요약 순서도를 나타낸 것이고, 그림 3-51은 전 자동이온측정 공정의 세부 순서도를 나타낸 것이다.

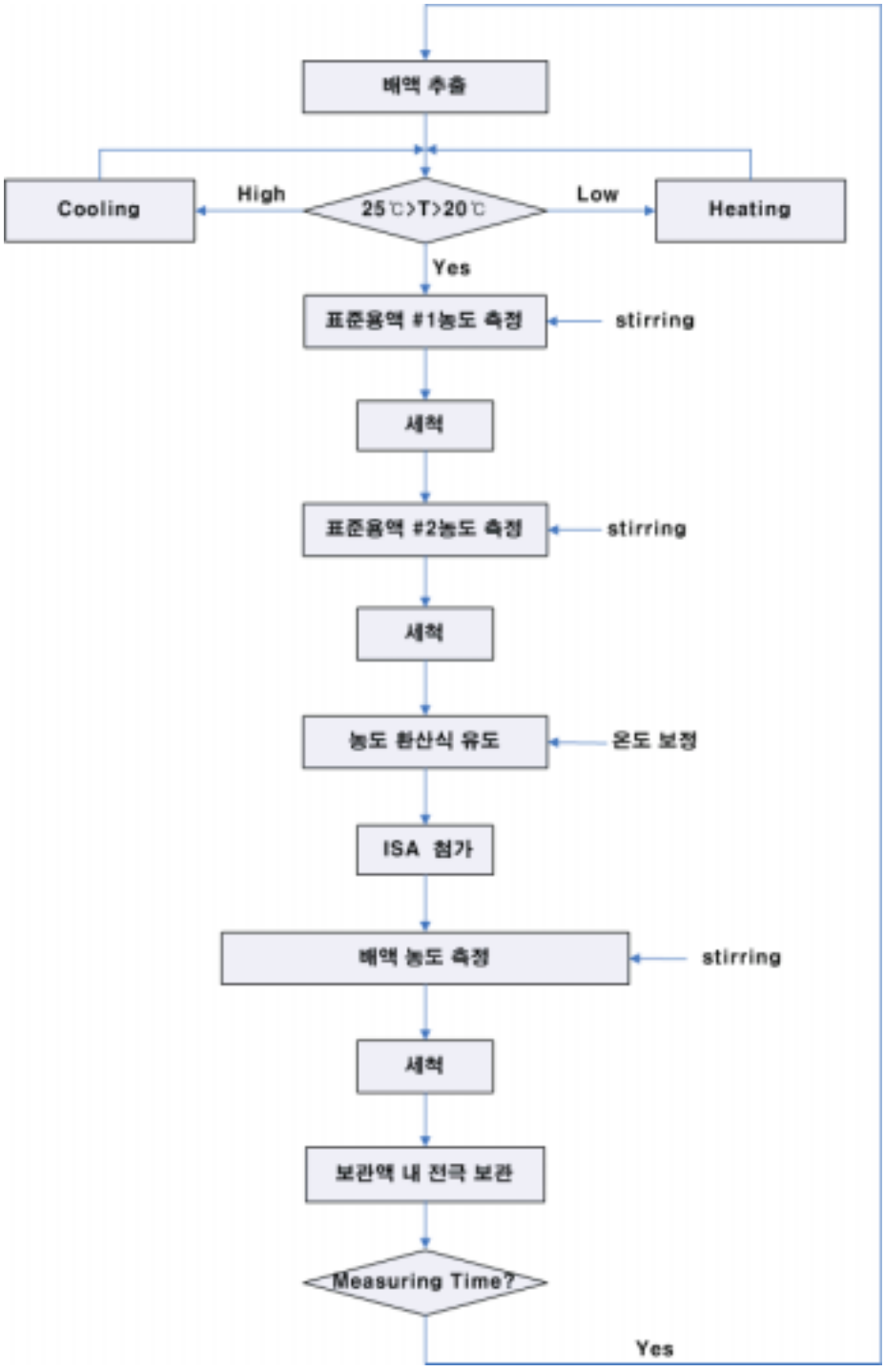


그림 3-50. 이온농도 자동 측정 공정의 요약 순서도

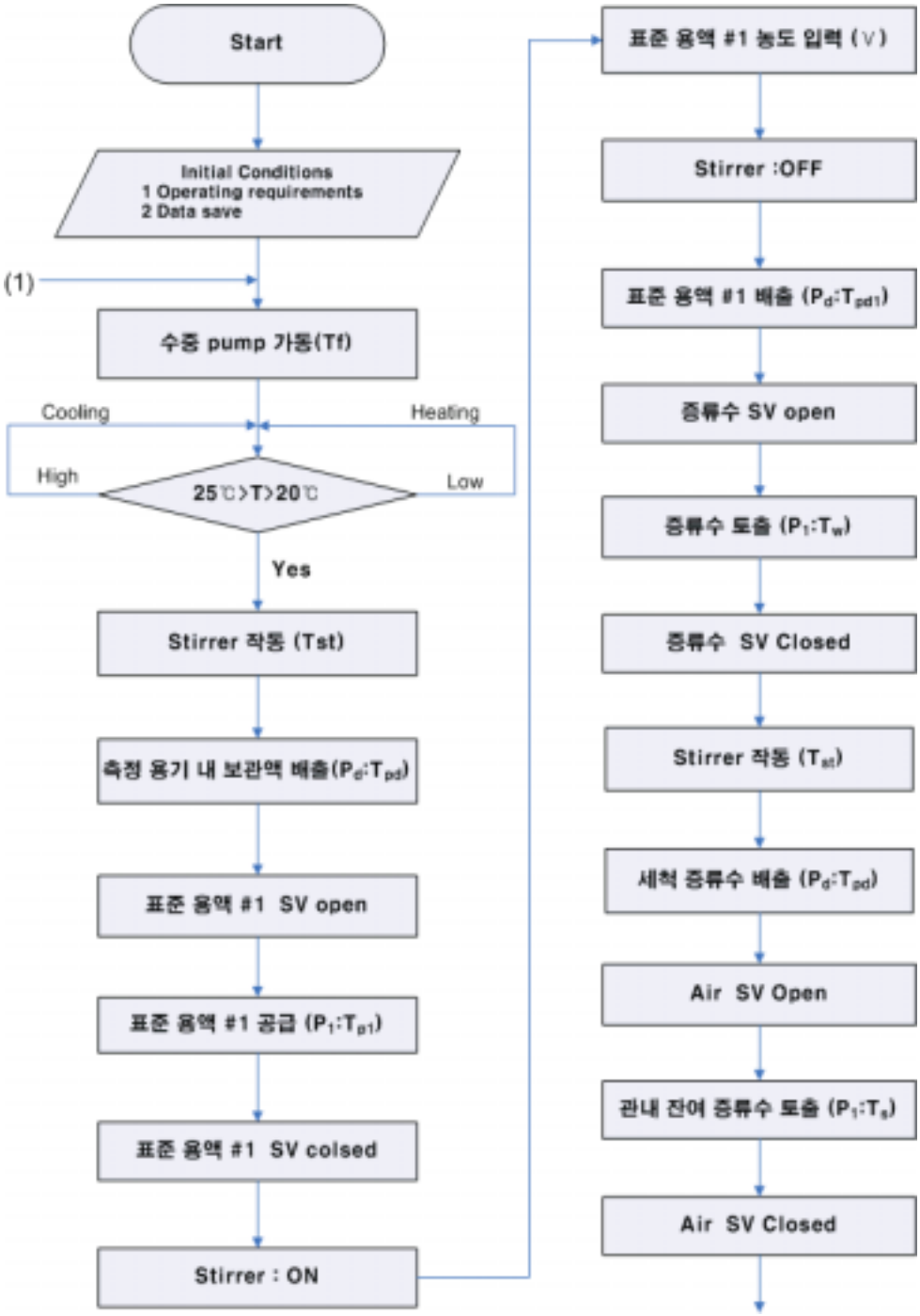


그림 3-51. 배액 이온농도 자동 측정 전체 공정의 상세 순서도 (1)

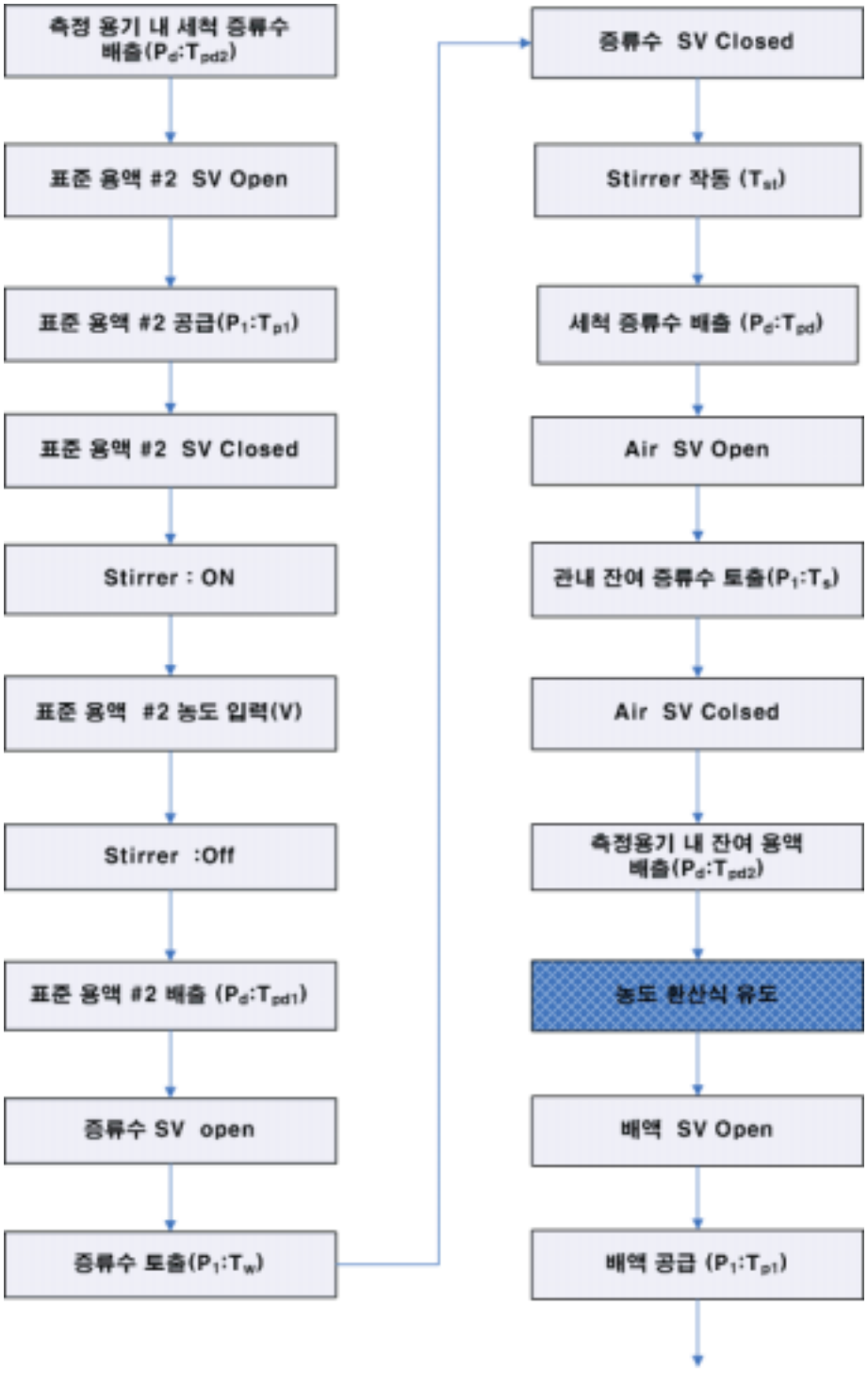


그림 3-52. 배액 이온농도 자동 측정 전체 공정의 상세 순서도 (2)

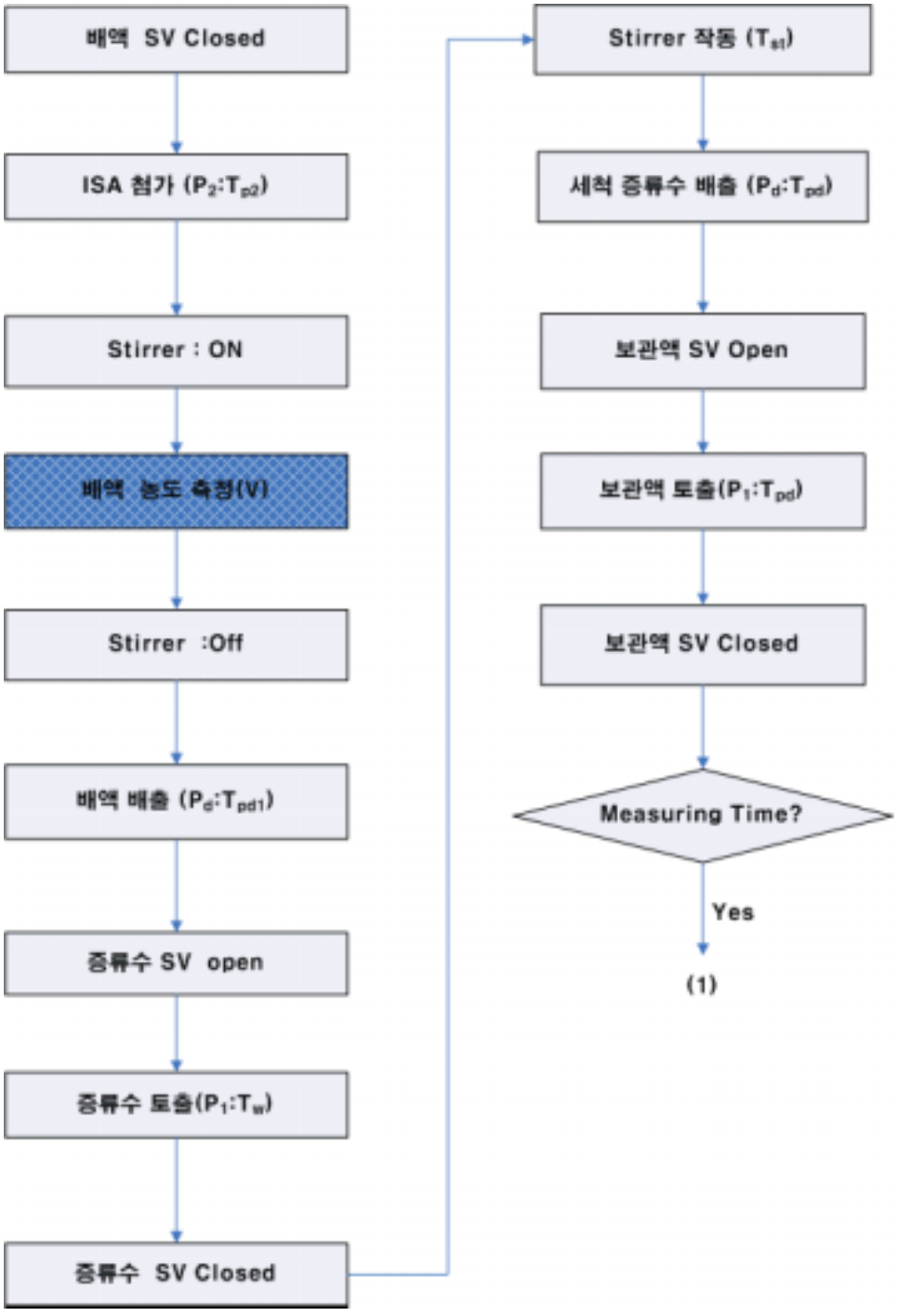


그림 3-53. 배액 이온농도 자동 측정 전체 공정의 상세 순서도 (3)

제 6 절 시스템 성능 평가 및 현장 적용 실험

본 연구에서 개발된 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템 성능을 구성 요소의 성능실험과 현장 적용 실험을 통하여 그 성능을 평가하였다.

1. 용액토출 성능

가. 펌프 종류에 따른 토출 성능

시스템에서 사용된 정량펌프는 튜빙 펌프와 다이어프럼 펌프가 사용되었으며 튜빙펌프는 표준용액이나 배액 토출에, 다이어프럼 펌프는 용기내의 잔여 용약 배출 용도로 각각 사용된다. 따라서 튜빙펌프는 항상 동일한 유량이 토출되어야 하나 다이어프럼 펌프는 상대적으로 정량 토출이나 선형적 유량 토출이 필수적이지는 않다. 그러나 다이어프럼 펌프가 잔여 용액 배출에 사용되므로 액체와 기체에 모두 사용할 수 있는 펌프여야 한다. 표 3-17에는 한 예로서 본 시스템에 사용된 펌프의 입력에 따른 토출 성능을 회귀식으로 나타낸 것이다. 나타난 바와 같이 튜빙 펌프는 물론 다이어프럼 펌프도 토출 특성이 선형적인 것으로 나타났다. 튜빙 펌프의 경우는 표준용액 및 배액의 토출에 사용되는 내경 2.06mm의 튜브를 사용한 경우로서 5 초 동안의 평균값으로 나타낸 것이며, 5가지 채널간의 차이는 없는 것으로 나타났다. 회귀식의 독립변수 x는 펌프를 구동하는 스텝모터에 인가하는 펄스 수이다.

표 3-17 펌프의 입력과 토출량과의 회귀식

Pump type	Regression Equation	Remarks
Tubing pump (ID 2.06mm)	y = 2.2x - 4.7 R^2 = 0.994	x : pulse (no) y : flow rate(㎖/min)
Diaphragm pump (ID 4.00mm)	y = 32x - 60 R^2 = 0.996	x : motor input(volt) y : flow rate(㎖/min)

그림 3-54와 그림 3-55는 5개 채널의 튜브가 장착된 상태에서의 튜빙펌프의

토출성능을 나타낸 것이다. 모든 토출 실험은 1분 동안 펌프를 구동하여 측정하였으며, 각 수준에서 10회 반복하였다. 각 그림에서 중앙에 표시된 점은 10회 실험의 평균을 나타내는 것이며, 그 평균치를 중심으로 위아래로 최대, 최소치의 분포를 나타낸 것이다. 그림에서는 각 채널별로 약간씩 상이한 것처럼 보이나 그것은 y축 스케일 때문이며, 실제로는 채널 간에 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 특히, 내경이 0.89 mm인 경우에는 채널 별 뿐만 아니라 반복 간에도 차이가 거의 없는 것을 확인할 수 있었다. 채널간의 차이가 있다하더라도 더욱 중요한 점은 각 채널에서의 반복간의 차이가 최소화 되어야 한다

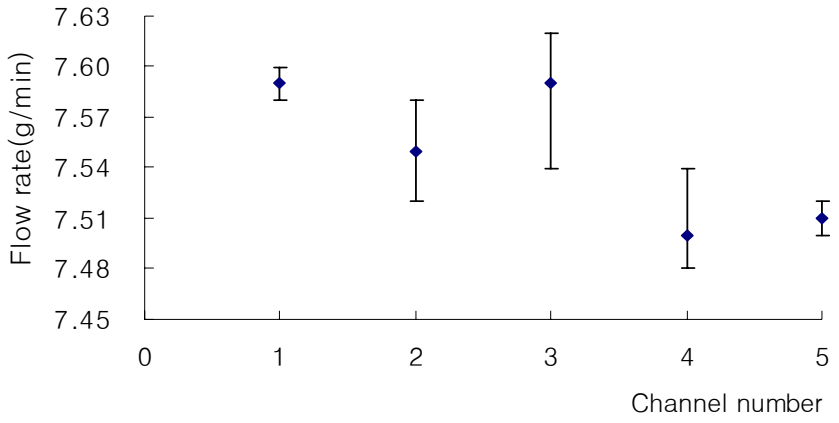


그림 3-54. 튜빙펌프의 채널별 토출 성능 (ID 0.89 mm)

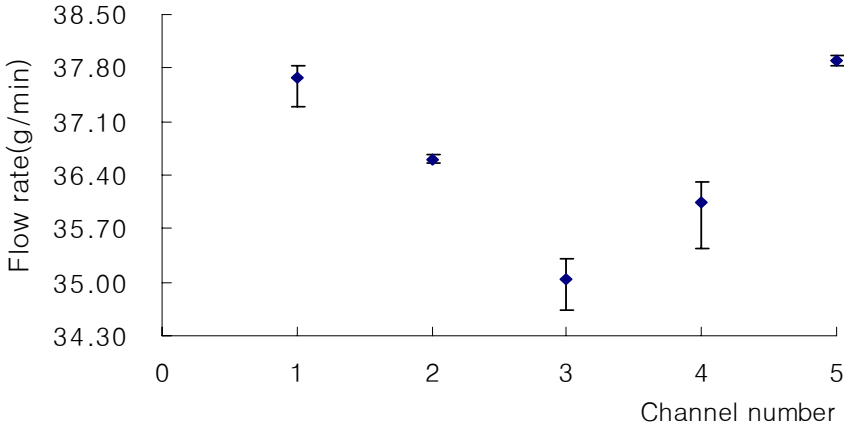


그림 3-55. 튜빙펌프의 채널별 토출 성능 (ID 2.06 mm)

는 것이다. 왜냐하면 반복간의 차이가 없으면 시료간의 측정 조건이 동일하여 성능에 영향을 최소화할 수 있기 때문이다.

나. 튜브 연결방법에 따른 토출 성능

본 시스템의 모든 구성 요소들은 튜브로 연결된다. 그 연결부는 전술한 바와 같이 피팅이 사용되었으며, 튜브의 재료는 PVC와 silicone이다. 따라서 내경이 같은 튜브라 하더라도 연결부에 따라서 서로 다른 크기와 재질의 튜브가 연결된다. 가장 효과적인 튜브의 연결방법을 찾기 위해서 내경 2.06 mm 튜브의 경우는 5가지 연결 방법을, 내경 0.89 mm 튜브의 경우는 3가지 경우에 대하여 실제 유량을 측정하였다. 표 3-18은 연결방법을 그림으로 나타낸 것으로 타입 2는 튜브 내부로 연결관을 삽입하는 polypropylene 재질의 bared fitting으로 연결하는 방식이고, 타입 3은 튜브를 fitting 속에 넣는 two-touch fitting으로 연결하는 방식이다. 나머지 연결방식은 튜브를 통째로 사용하거나, 크기가 다른 튜브를 중간 매체로 연결함으로써 튜브로만 연결하는 방식이다.

표 3-18 튜브 연결 형식

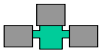
Connecting type					
No.	1	2	3	4	5

그림 3-56과 그림 3-57은 튜브 연결 방법에 따른 토출 성능을 각 수준(1분 구동)에서 10회 반복 측정한 결과를 나타낸 것이다. 내경 2.08 mm의 경우 3번과 4번 형식의 연결 방법이 가장 우수한 것으로 나타났다. 그러나 실제로 1번 연결이 튜브를 그대로 사용했다는 것을 고려하면 가장 우수한 결과를 보여야 함에도 불구하고 ±1 g/min 의 편차를 보이고, 이 수치가 3번과 4번의 편차보다 크게 나타났으나 이는 유의성이 인정되지 않는 범위의 반복간의 편차로 판단된다. 따라서 여결 이음이 없는 1번 방법과 차이가 없는 3번 연결 방법이 시스템 구성이나 효과 면에서 가장 우수한 것으로 판단하여 이를 배관에 이용하였다.

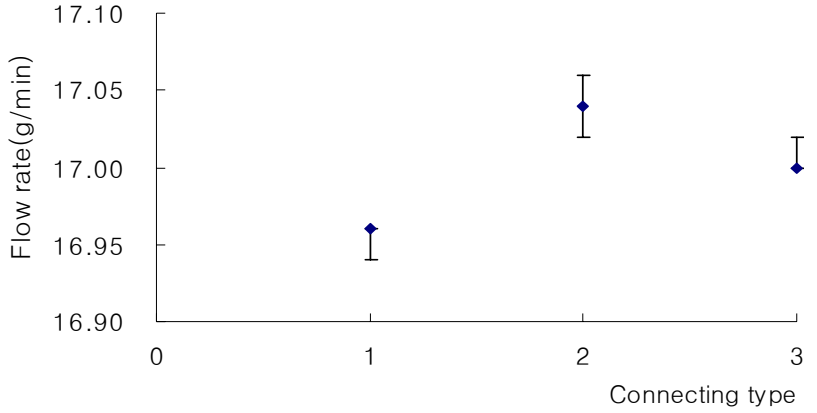


그림 3-56. 튜브 연결 방법에 따른 토출 성능 (ID 0.89 mm)

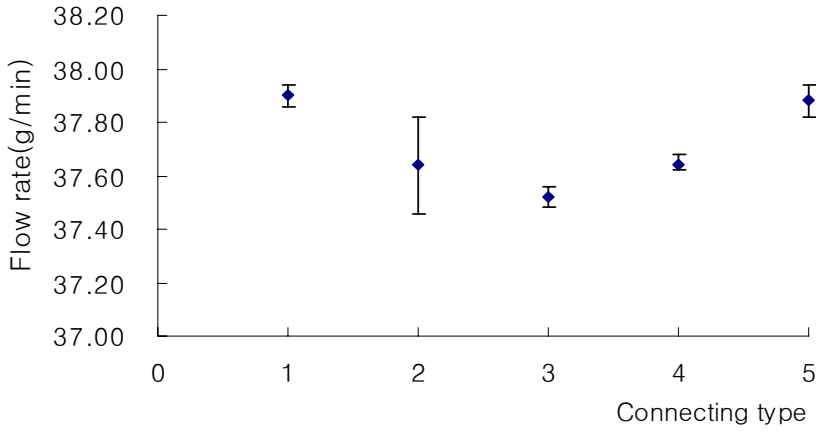


그림 3-57. 튜브 연결 방법에 따른 토출 성능 (ID 2.08 mm)

2. 이온농도 측정 성능

가. 최종 이온 전극의 선정

식물의 생육에 반드시 필요한 원소는 약 16개인 것으로 알려져 있으며, 이 중 비교적 많은 양이 필요한 원소를 다량원소(macronutrient)라 부르는데 C, H, N, O, P, K, Ca, S, Mg 등이 이에 해당한다. 식물체에 흡수될 때 비금속원소는 주로 음이온(anion)으로, 금속원소는 양이온(cation)으로 흡수된다. 이 중 C, H, O 원소는 공기나 물속에서 흡수가 가능하므로 식물 생육을 위해 공급해

야 하는 다량원소는 6가지이다. 이러한 원소는 이온 형태로 존재하는데 양액에 사용되는 다량원소이온은 질산태질소(NO_3^--N), 암모늄태질소(NH_4^+-N), 칼륨(K^+), 인($H_2PO_4^-$-P), 칼슘(Ca^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+}), 황(SO_4^{2-}-S) 이다.

본 시스템에서는 원래 5가지 다량원소이온 NO_3^--N, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}-S이었다. 그러나 $H_2PO_4^-$-P와 Mg^{2+}이온은 독자적인 측정 이온전극이 없으므로 경도(water hardness)를 측정하는 Ca^{2+}/Mg^{2+} 전극을 이용하여 Mg^{2+}을 측정하고자 하였다. 그러나 경도 이온전극으로는 Mg^{2+} 이온을 측정하기에 어려움이 있고, 실제 배액 이온농도 분석에서 Mg^{2+} 이온의 농도는 아주 낮게 나타났으므로 Mg^{2+} 이온 대신 NH_4^+-N 이온전극을 사용하였다. 참고로 거의 모든 작물에 있어 NH_4^+ 의 경우 NO_3^- 의 50%를 넘지 않아야 정상적인 생육에 지장이 없는 것으로 알려져 있다.

본 시스템의 주요 목적은 다채널 배액의 이온농도 자동 측정 장치 개발에 있고, 현재 저가이면서도 정밀도가 높은 실용성 있는 이온전극에 관한 연구가 활발히 수행되고 있는 추세에서 볼 때 추후 본 시스템을 이용하여 Mg^{2+}이나 미량원소이온 자동측정 시스템 개발도 가능할 것으로 예측된다.

나. 측정 데이터 처리를 위한 주파수 분석

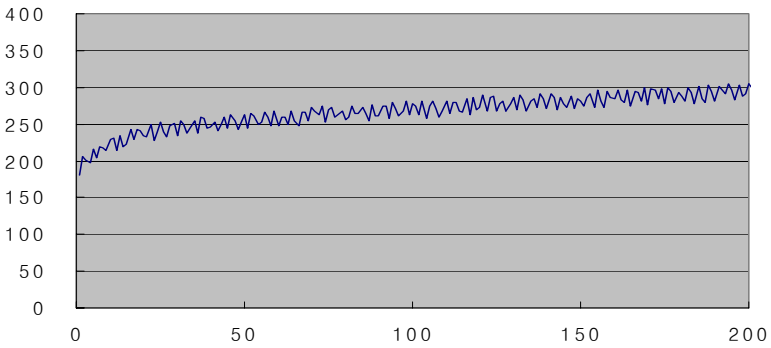


그림 3-58. AD 변환된 원 데이터

아날로그데이터를 디지털로 변환하는 과정에서 원 신호에 노이즈가 추가된다. 이러한 경우 하드웨어적인 필터링을 계속하는 것만으로는 정확한 신호의

측정이 쉽지 않으므로 데이터의 주파수 분석을 통한 소프트웨어 적인 노이즈 필터링을 사용하였다.

가장 기본적으로 사용되는 데이터 처리 방법으로 데이터를 평균하는 방법이 있다. 그러나 데이터를 평균하여 이용할 경우 평균하는 데이터의 범위에 따라 정확한 데이터의 측정이 어렵게 된다. 특히 양액의 조제에 사용되는 측정은 정밀한 측정이 요구되므로 전극의 간단한 신호 처리방법으로는 요구되는 성능을 만족할 수가 없다. 본 연구에서는 필터링 된 데이터 100개를 PC에서 전송받아 이용하였다. 전송된 데이터를 주파수분석을 통하여 데이터가 10Hz미만의 주파수 성분을 가지는 데이터만을 이용하여 데이터를 처리하였다.

본 연구에서는 데이터의 주파수 변환을 통한 주파수 분석을 통하여 데이터로부터 노이즈를 제거하는 방법을 사용하였다. 데이터의 노이즈 분석을 위한 주파수 분석은 아래식과 같은 DFT를 사용하였다. 타임도메인에서 측정한 값 x(t)를 주파수 도메인의 값 X(f)로 바꾸어 데이터를 분석 하게 된다.

$$X(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} x(n) W^{kn}$$

$$x(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} X(n) W^{-kn}$$

단, $k = 0,1,2,\ldots,N-1, \quad W = e^{-\frac{\pi}{N}}$

$$e^{jx} = \cos x + j \sin x$$

$$W^{kn} = e^{\frac{-2\pi kn}{N}} = \cos\left(\frac{2\pi}{N} kn\right) - j \sin\left(\frac{2\pi}{N} kn\right)$$

윗 식에서 N은 데이터의 수를 나타내고, k=데이터의 순서를 나타낸다. 윗 식을 프로그램에 포팅한 것이 아래의 프로그램 소스이다. 프로그램에서는 100mS 간격으로 획득한 50개의 데이터를 이용하여 이산퓨리에 변환하여 데이터에서 노이즈를 제거 하였다.

<이산퓨리 변환 알고리즘>

```
function;
FT,FTmag,FTang <> ft,N,Ts
/*
 [FT,FTmag,FTang] = clfftf(ft,N,Ts)
 Compute the DFT approximation of the Fourier Transform
 Inputs:
 ft       Sampled function of time f(nTs)
 N        Number of sample points
 Ts       Sample interval in seconds
 Outputs:
 FT       Approximate Fourier transform using DFT
 FTmag    Magnitude of spectrum
 FTang    Phase in degrees
 Determine the two-sided spectrum
*/
FT1=Ts*(fft(ft,N));                  // Scale to approximate FT
FT=fftshift(FT1);                    // Shift 0 to center
// Compute the magnitude and phase for the frequency values
//      in hertz fs=1/(N*Ts); fmax=1/(2*Ts)
FTmag=abs(FT);                         // Magnitude
FTang=(180/pi)*angle(FT);          // Phase in degrees
```

위의 프로그램을 이용하여 측정된 데이터를 주파수 영역의 데이터로 변환한 결과를 그림 3-59에 나타내었다.

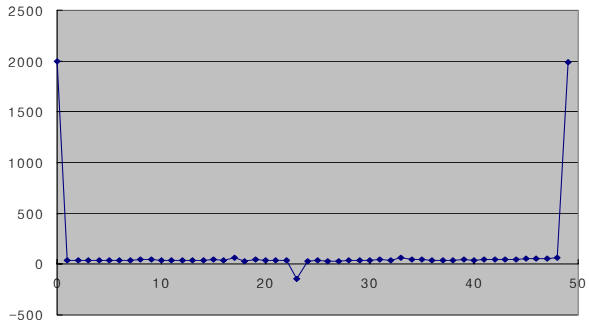


그림 3-59. DFT 변환된 데이터

위의 그래프에서 알 수 있듯이 데이터에 포함됨 주파수 성분이 저주파수대역과 고주파수 대역으로 양분되어 있는 것을 알 수 있다. 우리가 측정하고자 하는 데이터는 주로 저주파대역에 존재하는 데이터 이므로 DFT변환된 데이터의 앞부분 데이터를 측정함으로써 노이즈가 제거된 데이터를 구할 수 있다.

주파수 대역 분석결과 DFT변환식의 k=0인 경우의 값만을 이용하여도 이온의 농도를 측정할 수 있으므로 계산 시간을 충분히 단축할 수 있는 주파수 분석결과를 얻었다. 그러므로 본 연구에서는 50개의 측정데이터를 이산퓨리에 변환을 통하여 주파수 대역으로 변환한 후 k=0일 때의 값을 양액의 농도 측정값으로 사용하였다.

다. 이온농도 측정 성능

1) 재료 및 방법

구성된 시스템을 이용하여 각 전극의 이온농도 측정 성능 실험을 실시하였다. 사용된 이온 전극은 NO_3^--N, K^+, Ca^{2+}, SO_4^{2-}-S, NH_4^+-N의 5가지 이온에 대한 것이며, 기지 농도의 시료를 사용하여 그 측정 성능을 평가하였다. 사용된 시료의 농도를 결정하기 위하여 두 가지 기준을 설정하였다. 첫 번째는 배액 이온 농도 측정 실험에서 얻은 결과에 나타난 농도를 고려한 경우이다. 두 번째 기준은 오이 조제법에 의해 조성된 양액을 이용한 것으로 실제 측정한 오이 배액 내 이온농도와는 다르지만 일반적인 배양액 조성 기준을 근간으로 실제 배액의 조제·관리하는 경우의 조건을 반영하기 위함이었다. 더불어 이러한 농도의 시료를 사용한 이유는 기지의 시료 농도를 사용함으로써 그 절대농도를 기준으로 개발된 시스템의 성능을 비교 측정기의 성능과 비교하여 평가하기 위함이었다. 표 3-19는 일반적인 배양액 중 다량원소의 농도를 나타낸 것이며,(Johns, 1983) 표 3-20은 성능 평가 실험에 사용된 시료의 농도를 나타낸 것이다. Johns가 제시한 농도를 기준으로 삼은 이유는 개발된 시스템이 양액재배 전반에 적용될 수 있는 다량이온의 농도 범위 내에서 그 성능을 평가하기 위함이었다. 앞서 배액 이온농도 분석에서와 같이 배액의 이온 농도는 양액조제 때의 농도보다 높게 나타나는 경우가 있다. 이는 수분의 흡수정도에 기

인한 것으로 수분의 흡수가 많은 경우에는 상대적으로 조제 때보다 농도가 높게 나타나기 때문이다.

표 3-19 배양액 중 다량 원소의 농도 (ppm) (Johns, 1983)

원소		부족	최적	과잉	보통 농도 범위
N	NO_3^--N	0.14~10	3.0~70	20.0~200	49~210
	NH_4^+-N	0.007~5	0.03~25	0.4~100	0~154
K		0.4~6	10~39	-	59~390
Ca		0.02~22	0.24~40	-	80~200
Mg		0.05~6	0.2~9	-	24~60
P		0.003~4	0.007~2.6	0.03~4	15~192
S		-	1.3	-	48~224

표 3-20 이온농도 성능 평가 실험을 위한 시료의 농도(ppm)

원소		표준용액 #1	표준용액 #2	측정 대상 농도
N	NO_3^--N	62.5	500	250, 125
	NH_4^+-N	0	200	150
K		62.5	500	250, 125
Ca		62.5	500	250, 125
S		75	300	200

측정 결과는 개발된 시스템과 이온크로마토그래프를 이용한 분석을 병행하여 실시하였다. 분석에 사용된 이온크로마토그래프는 배액 이온농도 분석에 사용된 것과 동일한 장비와 방법을 사용하였으며, 양이온 분석을 위해서는 DIONEX사 DX-100(Analytical Column: IonPac CS12A)을, 음이온 분석을 위해서는 DIONEX사 DX-120(Analytical Column: IonPac AS4A-SC)을 각각 사용하였다.

2) 결과 및 고찰

가) 센서 신호

그림 3-60은 전위차계에 의해서 A/D 변환되어 입력된 신호를 보여주고 있고, 오른쪽 그래프는 전위차계에서 입력된 50개의 데이터를 순차적 시간지연

시킨 데이터를 평균하여 나타낸 것이다. 필터링한 경우에 안정된 결과를 얻을 수 있었고, 최종 측정치로는 전술한 주파수 변환을 통한 주파수 분석을 통하여 데이터로부터 노이즈를 제거하는 방법을 사용한 결과를 사용하였다.

모든 이온 센서들의 안정화는 1분 이후에 달성되는 것으로 나타나 측정치는 안정화된 이후의 1분간의 데이터를 노이즈 제거하여 사용하였다. 실제로 정상 상태에서의 데이터는 모든 센서에서 ±3 ppm 범위 내에서 안정되는 것으로 나타났다.

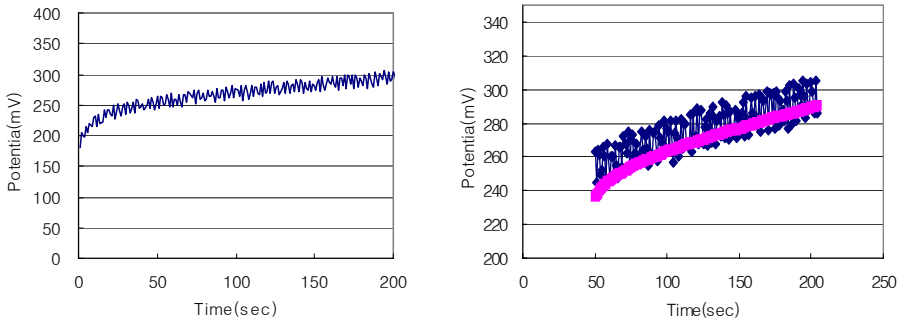


그림 3-60. A/D 변환 입력치 와 필터링 처리한 측정치

표 3-21 선택성 이온전극의 slope

Ion	Slope(mV/decade)	Ion	Slope(mV/decade)
K^+	56±2	Ca^{2+}	27±2
NO_3^--N	57±2	SO_4^{2-}-S	27±2
NH_4^+-N	56±2	-	

나) 측도설정에 이용되는 표준 용액 수에 따른 응답 특성

일반적인 계측에 있어서 측도설정을 위해서는 샘플의 수준 수가 많을수록 유리하다. 측정 구간 내에서 발생 가능한 경우를 최대한 반영하기 때문이다. 그러나 이러한 방법은 모든 측도설정에서 적용되지는 않고, 물리계에서 설득력을 더 얻고 있다. 이온전극을 이용한 이온농도 측정은 전극의 내부의 filling

용액과 시료 이온 농도 차이 때문에 membrane에서 발생하는 전위차를 측정하는 원리를 이용한 것이다. 더구나 어떤 이온의 농도 측정 후 멤브레인이 정상상태로 복귀하기 까지는 상당한 시간이 필요하나 측도설정은 다른 농도의 표준용액을 연속적으로 측정해야 하므로 연속적인 다른 농도의 시료를 측정할 때 전극은 정상상태로 환원되기 어렵다. 따라서 여기에서는 정확한 농도 측정을 위해 측도설정에 사용되는 표준용액 수의 영향을 분석하고자 하였다.

표 3-22에는 5가지 다량원소에 대해 표준용액 2가지를 사용한 경우와 3가지를 사용한 경우의 측도설정 결과와 시료 농도 측정오차를 나타내었다. 사용된 표준용액의 농도는 실증재배 배액내 이온농도 결과를 토대로 발생 가능한 농도 범위를 선택하였다. 이 실험에서 사용된 표준용액은 미리 필요한 농도의 시료를 제조하여 사용하였다.

전체적으로 모든 이온에 대하여 최소, 최대 농도의 2가지 표준용액을 사용한 경우가 측정 오차가 적었고, 3가지 표준용액을 사용한 경우는 오히려 표준용액 수가 증가했음에도 불구하고 측정 성능이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 전술한 바와 같이 센서의 농도 변화에 따른 복원 특성에 기인한 것으로 판단된다. 또한 이러한 결과는 이온전극을 이용한 농도 측정은 매 측정시 마다 측도설정을 반드시 실시해야 한다는 것을 증명하는 결과이기도 하다.

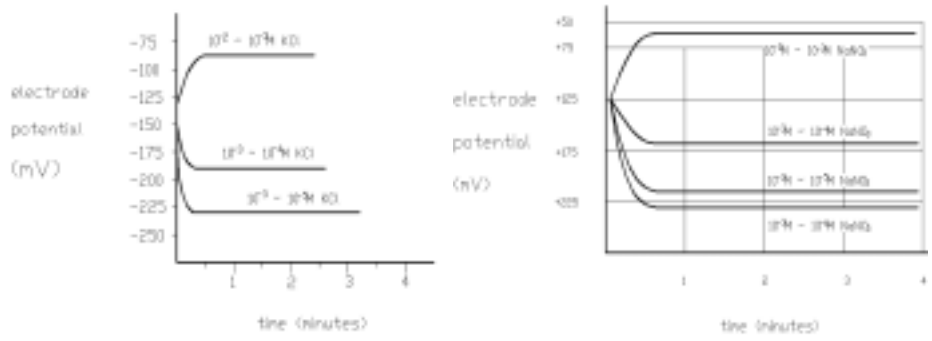
표 3-22 표준용액 수에 따른 측정 성능

이온	측도설정 표준용액	1차 회귀식 (R^2)	원농도 (ppm)	측정농도 (ppm)	오차(%)
K^+	62.5, 500	y=6.92x-3232.72 (1.0000)	250	243	2.8
	62.5, 250, 500	y=6.91x-3227.79 (0.9999)	125	233	86.4
Ca^{2+}	62.5, 500	y=5.37x-3459.00 (1.0000)	250	240	4.0
	62.5, 250, 500	y=5.36x-3446.43 (0.9997)	125	204	63.2
NO_3^--N	62.5, 500	y=1.26x+1529.96 (1.0000)	250	255	2.0
	62.5, 250, 500	y=1.30x+1522.02 (0.9295)	125	161	28.8
SO_4^{2-}-S	75, 300	y=1.81x-252.02 (1.0000)	200	211	5.5
	75, 150, 300,	y=1.74x-248.87 (0.9989)	200	260	30.0
NH_4^+-N	0, 200	y=-8.16x+1533.35 (1.0000)	150	146	2.7
	0, 100, 200	y=-8.56x+1601.02 (0.9981)	150	103	31.3

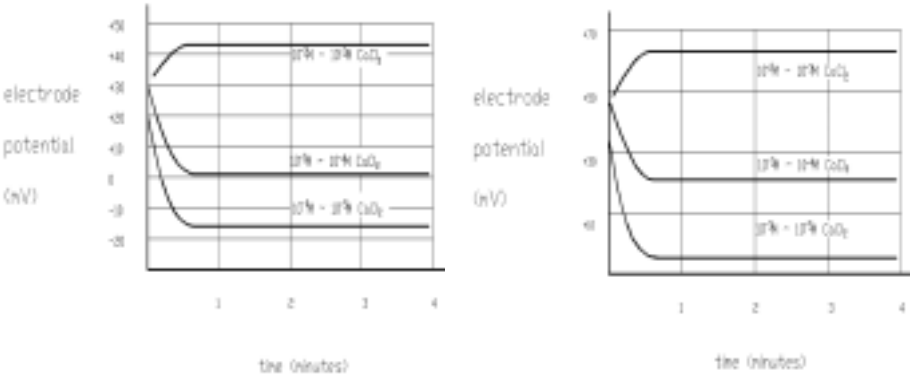
* 회귀식: x: mV, y: ppm
* 오차: (원농도-측정농도)/원농도 x 100

나) 전위차계를 이용한 전극의 응답 특성

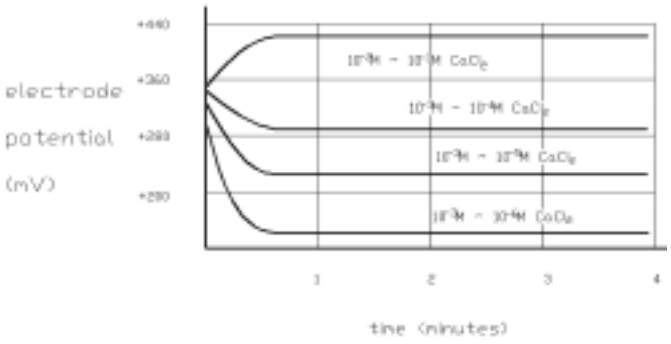
개발한 전위차계를 이용하여 각 이온 전극의 응답 특성을 측정하였다. 사용한 각 이온의 모든 농도에서 전극이 30초 이후에 안정화되는 것으로 나타났으며, 그림 3-61에는 그 결과를 도시하였다.



(a) K^{+} (b) NO_3^{-1}



(c) Ca^{+2} (d) Mg^{+2}



(e) S^{-2}

그림 3-61. 전극의 응답 특성

3. 전극 세척 성능 및 측도 설정 주기

일반적으로 전극을 이용한 이온농도 측정에 있어서는 측정 후 반드시 초순수로 전용 와이퍼를 이용하여 수차례 세척하기를 권하고 있다. 그러나 전술한

바와 같이 실용화를 목적으로 개발된 본 시스템은 최대한 단순한 구조로 이루어지는 것이 바람직하다. 따라서 연구 초기에는 브러시에 의한 전극 세척 장치를 개발하였으나 실효성에 있어 증류수의 교반에 의한 세척장치가 유리하다고 판단되었다. 즉, 시료가 바뀔 때마다 3차 증류수를 투입하여 충분한 시간동안 다수 교반작업을 수행하여 세척효과를 얻고자 하였다.

이러한 세척방법의 성능을 평가하기 위하여 stirrer bar에 의해 교반이 이루어지는 세척장치의 효과에 관한 실험을 실시하였다. 그림 3-62는 그 결과를 나타낸 것으로 전용 티슈에 의한 세척, 증류수 교반에 의한 세척, 그리고 보정을 실시하지 않은 경우에 대하여 일주일간 매일 1회, 3반복 측정한 결과이다. 사용된 전극은 K^+ 전극이었고, 측정 대상 용액의 농도는 500 ppm 이었으며, 교반기 작동 시간은 3분간, 용액의 온도는 25℃ 이었다.

그림에서 나타난 바와 같이 티슈에 의한 세척과 증류수 교반에 의한 세척 효과에 차이가 나타나지 않아 증류수의 교반만으로 본 시스템에서 세척 효과를 얻을 수 있다고 판단되었으며, 사용 지침에 일주일에 한번씩 전극을 측정용기에서 분리하여 티슈와 초순수를 사용한 세척을 권장하기로 하였다.

또한 측도 설정 주기에 관해서 일반적으로 보정주기는 2시간으로 되어있으나 실험 결과로 나타난 바와 같이, 측도설정 없이 측정한 경우는 완전히 부정확한 측정이 이루어지므로 현재 하루에 3회 배액 농도 측정을 계획하고 있는 상황에서는 매 측정 때 마다 측도설정이 반드시 필요한 것으로 판단되었다.

4. 현장 적용 실험

가. 재료 및 방법

개발된 시스템의 현장 적용 실험을 실시하기 위하여 전남대학교 농업생명과학대학 농장에 위치한 유리온실에서 그 성능 평가 실험을 실시하였다. 시기는 2004년 6월 중순이었으며, 백침계 오이를 양액 재배되는 작목으로 선택하였다. 온실은 순환식 양액재배 시스템을 갖추고 있는 40평 규모의 유리온실이다. 조제된 배양액은 야마자키 오이액을 사용하였으며, 측정에 사용된 장비는 시작기

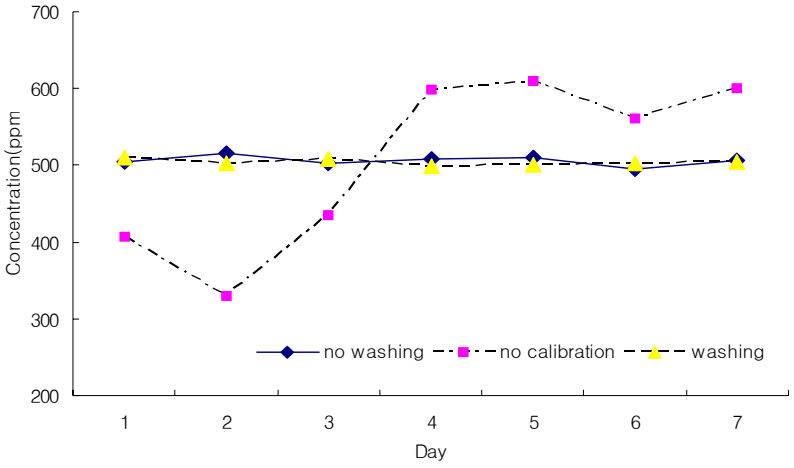


그림 3-62. 전극 세척 성능

와 이온농도 측정에 사용된 Dionex사의 이온크로마토그래피를 사용하여 그 성능을 비교·분석 하였다. 배액의 채취는 시스템 설계에서 언급한 바와 같이 배

표 3-23 오이 배지경 배양액의 이온 농도 (me/*l*) 및 조성표

양액종류	N			PO_4-P	K	Ca	Mg	SO_4-S
	계	NO_3-N	NH_4-N					
야마자키액	14.0	13.0	1.0	3.0	6.0	7.0	4.0	4.0
배양액 조성표 (g/ton)								
A액	질산석회 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$			826	질산가리 KNO_3			206
	킬레이트철 Fe-EDTA(12.5%)			20	-			-
B액	질산가리 KNO_3			400	황산고토 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$			492
	제1인산암모늄 $NH_4H_2PO_4$			114	-			-
미량원소	붕산 H_3BO_4			2.86	황산망간 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$			2.13
	황산아연 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$			0.22	황산구리 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$			0.08
	몰리브덴소다 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$			0.025	-			-
	EC(mS/cm)				2.0			

액통에서 측정 주기마다 필요한 양을 투출하여 사용하였다. 본 실험은 배액 이온농도 측정의 정확성을 평가하는 것이므로 재배 양식이나 생육상태에는 상관없이 단지 임의 시간에 배액 이온농도를 측정·분석하였다. 각 실험 수준에서 측정은 2004년 6월 10일, 20일, 30일로 10일 간격으로 오후 3시에 측정하였으며, 매 수준에서 3반복 수행하여 그 평균으로 측정치를 나타내었다. 반복간의 시간차는 없이 연속해서 측정을 수행하였다.

이온 농도 측정 실험시 pH에 의한 영향을 받을 수 있으나 적정을 위해 첨가되는 Na^+나 H^+ 이온의 변화로 인한 측정 변이를 줄이기 위하여 pH의 영향 분석은 고려하지 않았다.

그림 3-63. 유리온실에 설치된 시스템 및 온실 전경

나. 결과 및 고찰

1) 이온 선택성계수

배양액 내에는 여러 원소들이 들어있으며, 이들 양이온과 음이온은 특정 이온선택성전극의 성능에 간섭 요인으로 작용하여 측정 영향을 미치게 된다. 이들 간섭 요인의 영향을 분석하기위하여 고정간섭법(fixed interference method)을 이용하여 이온 선택성계수를 사용한다. 선택성계수는 방해이온들이 0.1 M

로 고정되어 있을 때 측정이온의 농도를 10-5~10-1 M로 변화시키면서 구해진 그래프에서 방해이온의 영향이 상쇄되는 측정이온의 농도를 찾은 뒤 다음의 식을 이용하여 계산한다. 일반적으로 선택성계수가 1보다 훨씬 적은 값을 나타낼 때 간섭효과가 적어 측정 특성이 좋은 것으로 판정한다.

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E}{[I]^{\frac{Z_A}{Z_I}}}$$

where, $K_{A,I}$=선택성 계수

[A]=분석이온 농도[M] [I]=방해이온 농도[M]

Z_A=분석이온 원자가 Z_I=방해이온 원자가

표 3-24 Interferent ions for ion-selective electrodes

ISE	Interferent ion
K^+	CS^+, NH_4^+
NO_3^--N	CLO_4^-, I^-, CV^-, BF_4^-
Ca^{2+}	Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}
SO_4^{2-}-S	Hg^{2+}, Hg^+
NH_4^+-N	K^+

2) 이온 농도 측정 성능

그림 3-64, 3-65, 3-66은 3회에 걸쳐 현장 유리온실에서 순환식 양액 재배되고 있는 오이의 배액 분석 결과이다. 전반적으로 이온크로마토그래피에 의한 측정치와 본 연구에서 개발된 자동 배액 이온농도 측정장치(AMICS)의 측정치가 최대 8% 이내에서 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 이온크로마토그래피와 이온전극의 특성 차이에 기인한 것으로 일반적으로 이온전극에 의한 측정이 다소 떨어지는 점을 감안한다면 AMICS의 측정 정확도는 충분히 인정될 수 있는 수준으로 판단되었다. 그러나 NH_4-N과 SO_4-S는 이온크로마토그래피 측정치와 10% 이상 차이를 보여 더욱 정밀한 분석이 요구되었다. 전반적으로는 AMICS에 의한 측정치는 이온크로마토그래피에 의한 측정치 보다는 약간 높게 나타났는데 이는 온도나 공정간의 차이에서 발생하는 오차라고 판

단되었으나 보다 정확한 성능을 평가하기 위해서는 더욱 다양한 반복 실험과 통계분석이 필요할 것으로 판단되었다.

특히 NH_4-N 이온의 경우에는 배액 성분이 거의 zero ppm이므로(이는 재배 실험 결과에서 대부분의 재배기간 중 나타난 현상임) 이온 전극을 이용한 NH_4-N 이온의 측정이 가능함에도 불구하고, 배액에서의 측정 자체가 의미가 없어 일반적인 배양액 조성에 있어서의 NO_3-N과 NH_4-N의 조합 비율로 NH_4-N 농도를 제어하고 실제 배액 이온농도 측정 시스템에서는 측정 이온으로 고려하지 않는 것이 유리할 것으로 판단된다. 또 다른 이유로는 일반 배양액이나 배액에는 K^+이온이 다량 함유되어 있으며, K^+ 이온은 NH_4-N 이온 측정에 간섭이온으로 작용하기 때문이다.

배양액(배액) 내에서 이론농도와 측정농도가 차이를 나타내는 이유로는 측정용액 내의 여러 이온들이 이온전극의 특정이온 농도 측정을 어렵게 한 이외에도 시료 조제시 사용되는 약품의 순도, 약품 개량시의 오차, 표준물 첨가법에서의 표준시료 첨가시의 부피오차 등을 들 수 있다.

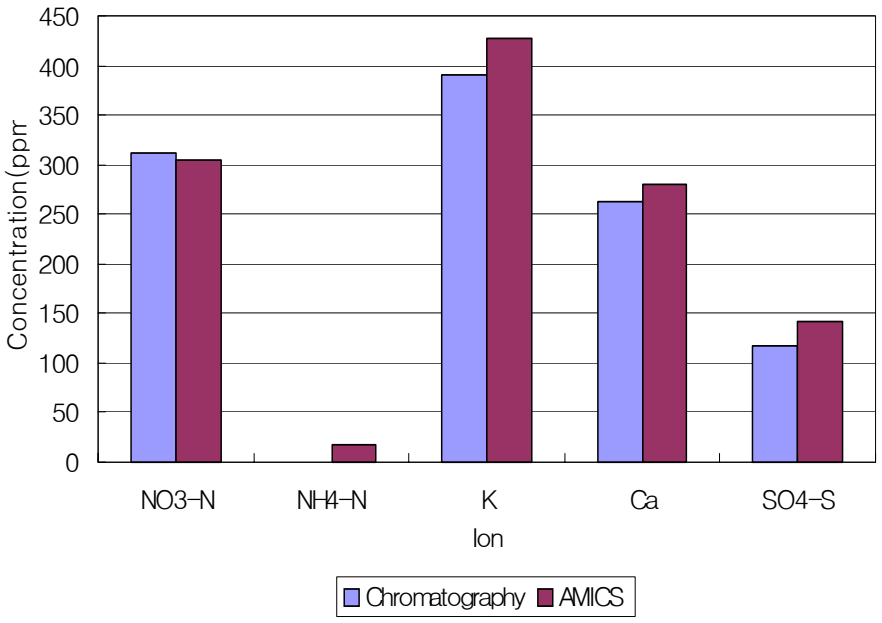


그림 3-64. 현장 이온농도 측정 실험 (2004/06/10)

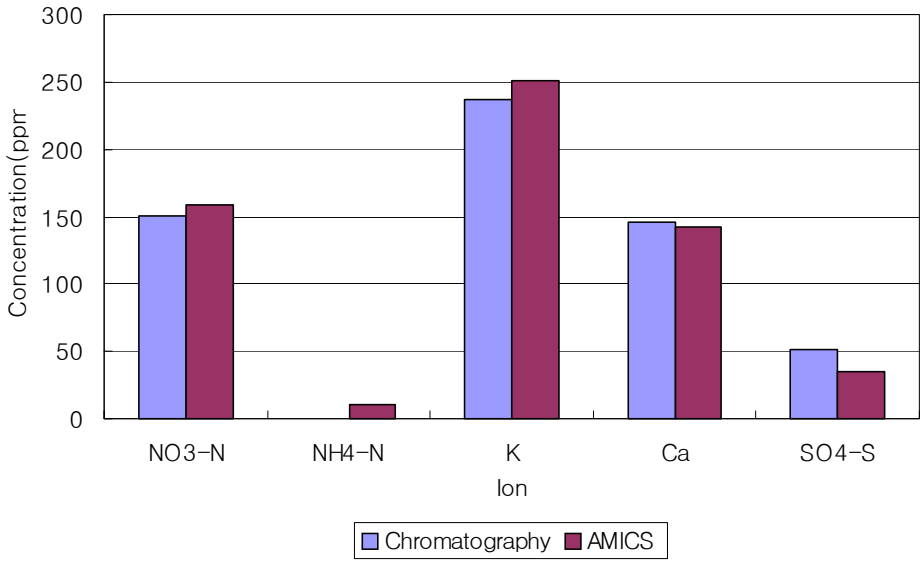


그림 3-65. 현장 이온농도 측정 실험 (2004/06/20)

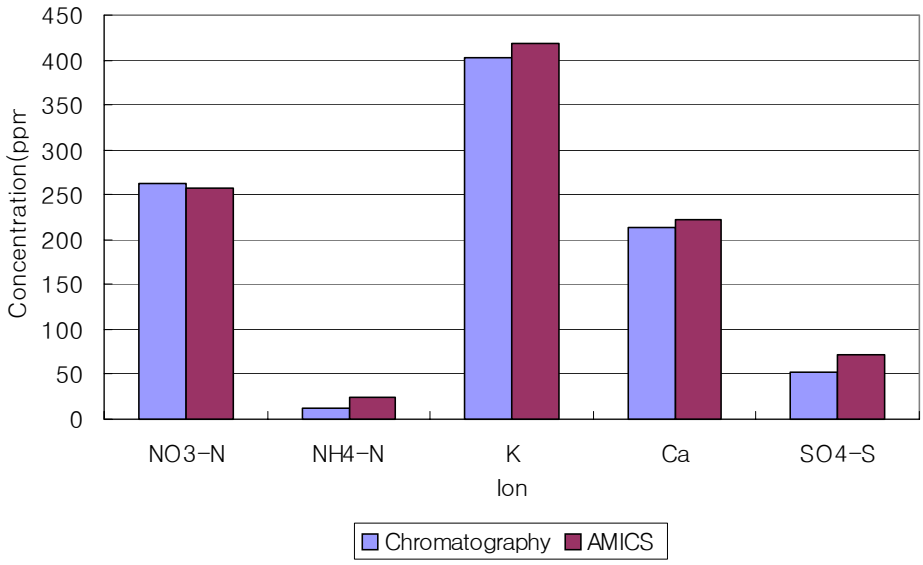


그림 3-66. 현장 이온농도 측정 실험 (2004/06/30)

제 7 절 경제성 분석 및 실용화 기술 개발

본 시스템은 궁극적으로 실용화에 목적을 두고 개발되었다. 따라서 측정 성능이 우수해야 함은 물론 시용자의 편의성과 경제성도 확보되어야 한다. 이를 위하여 본 절에서는 경제성 분석과 아울러 실용화 기술에 관해 정리하였다

1. 경제성 분석

가. 소요측정시간

측정 장비의 성능 중 측정 공정의 자동화를 통한 측정 시간의 감소와 정확도 확보는 가치 있는 경제성 지표의 하나가 될 수 있다. 측정에 소요되는 시간 비교를 통한 성능 비교에 있어 측정 시간에 의한 단순 비교는 사실상 성능 비교의 정확한 척도는 되기 어렵다. 왜냐하면 측정 장비와 방법에 따라 모두 공정이 다르고 성능에 영향을 미치는 단위 조작도 그 특성이 다르기 때문이다. 그럼에도 불구하고 여기에서는 3가지 측정 장비에 대한 측정 시간 비교를 통한 측정능률 비교를 수행하고자 하였다.

비교하고자 한 이온농도 측정장비는 시작기(AMICS), 기존의 이온전극을 이용한 농도 측정장치(I사의 ISE meter 750P) 그리고 Dionex 사의 이온크로마토그래피의 3가지를 선택하였다.

먼저 이온전극을 이용한 농도 측정 공정은 다음과 같다: 전극보관액 배출 → 증류수로 용기세척 → 표준용액1 유입 → 기준농도1 측정 → 표준용액1 배출 → 용기세척 → 표준용액2 유입 → 기준농도2 측정 → 농도 측도 설정 → 표준용액2 배출 → 용기세척 → 배액 유입 → ISA 용액 첨가 → 배액 이온 농도 측정 → 배액 배출 → 용기 세척 → 전극 보관액 유입.

이온크로마토그래프에 의한 공정은 크게 다음 4단계로 나눌 수 있다: pH, EC측정 → Filter paper로 filtering → Membrane filter로 Filtering → 희석: 보통 양액은 양이온은 15배희석(질산 0.1M 첨가), 음이온은 30배희석 → Standard 분석 → 스탠다드 level을 넘거나 측정되지 않는 성분이 있으면 level 안으로 들어오도록 더 희석하거나 희석배수를 낮춰서 재 분석 → 분석결과 자료입력, 희석배수 환산 → data 출력

측정 능률 비교의 전제는 수작업에 의한 공정이 모두 중단 없이 연속적으로 이루어진다는 것이다. 따라서 기존의 이온전극법에 의한 측정과 시작기의 측정 능률은 수치상으로는 큰 차이는 없으나 작업의 편의성을 감안할 때 측정 능률이 우수하다고 판단되었다. 본 비교에 사용된 데이터는 실제 측정을 전문으로 담당하는 숙련자의 자문을 토대로 작성된 것이다.

표 3-25 측정 장치별 이온농도 측정 능률 (단위: hr/sample)

Equipment	Ion-chromatography (D사)	이온전극법 (I사)	이온전극법 (시작기, AMICS)
Measuring time	5	0.5	0.4

나. 이용비용 분석

개발된 시스템의 이용분석을 분석하기 위해서는 정확한 구입 가격과 관리비, 소모품 등의 비용이 파악되어야 한다. 또한 본 시스템의 가장 중요한 목표는 배액의 재활용으로 환경오염을 방지하고 낭비되는 비료 구입비를 절감하는데 있다. 그러나 환경오염 정도나 비료 절감 효과는 실제 배액을 재활용할 수 있는 순환식 배액관리시스템의 개발과 그 성능을 평가한 후에 가능하다. 본 연구자는 개발된 이온전극을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템을 이용한 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템 개발에 관한 연구를 수행 중에 있으므로 후속 연구 결과에 따라 정확한 이용비용 분석에 경제성분석이 가능할 것으로 기대하고 있다.

개발된 시스템과 동일한 기능을 갖는 제품은 아직 실용화되지 못했으며, 시작기 수준의 유사한 이온전극을 이용한 이온 농도 측정장치는 최소 30,000천 원 이상으로 예상하고 있으며, 유사한 기능의 자동적정장치는 수 천 만원을 호가하고 있다. 따라서 본 시스템은 경제성이 있을 것으로 예상되나 정확한 이용비용 분석을 통한 경제성 여부는 동일한 기능의 제품이 없어 비교가 힘든 실정이다.

현재 예상되는 경제적인 효과는 적정 양액 관리를 통한 수자원과 비료의 손실 감소로 생산비 절감할 수 있어 98년말 기준 국내 양액재배 면적이 540ha 이므로 년간 330ton 정도의 화학비료 손실을 줄일 것으로 예상되며 이는 금액으로 환산시 약 9억원에 이른다, 더불어 수분 배출량도 1/5이하로 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실용화 기술

가. 활용 기술

본 시스템은 배액내 이온농도를 전자동으로 측정하므로 수동조작이 필요한 공정은 없다. 그러나 장치의 기본적인 사용법 및 유지기술은 관리자에게 제공되어야 하며, 이는 매뉴얼 등의 자료를 통해 제공되어야 한다. 무엇보다 본 시스템의 관리에 있어서 핵심적인 내용은 전극의 관리이며, 주기적인 관리가 필요한 부분은 표준용액 및 ISA 등이 있다.

따라서 본 연구에서는 시스템의 사용에 관한 사용설명서를 작성하였으며, 이를 실용화를 위한 자료로 활용하고자 한다. 본 보고서에서는 부록에 사용설명서의 일부로서 전극 사용에 관한 필수적인 내용을 수록하였다.

나. 이온의 정량 공급 방법

개발된 시스템은 궁극적으로 배액 자동 관리 시스템의 핵심 장비로 활용하는데 주요 목적이 있다. 그러나 배액 내 이온농도 측정을 이용한 부족 이온의 공급 방법은 미량원소, EC나 pH 등을 복합적으로 고려한 배양액 조제법과 연관되어 기초 연구가 수행된 다음 연계되어 제시되어야 한다. 따라서 현 상태에서는 선행 연구로서 김(2002) 등의 연구 결과를 부족 이온의 정량 공급 방법의 한 가지 접근 방법 예시로서 제시하고자 한다.

EC에 의한 비례적인 농도 증감은 작물 재배시 모든 이온이 비례적으로 흡수되는 것이 아니라 이온에 따라 흡수의 저도가 틀리기 때문에 특정 이온의 집적과 결핍현상이 발생한다. 식물이 생육을 하기 위해 요구하는 무기성분의 종류와 양은 온도, 습도, 광도 같은 환경요인에 따라 다르다. 박막수경법(Nutrient Film Technique)같은 순환식 수경재배에서 근권부 배양액을 EC로만 제어하면 배양액 내 특정 무기성분이 축적되며 축적된 무기이온성분은 작물 생육에 영향을 줄 수 있으며 배양액의 EC를 높이는 요인이 된다. 배양액 내 무기성분의 최적농도는 식물의 영양적 요구와 일치하는 무기성분의 주기적인 공급으로 이루어질 수 있다. 또 선택적인 이온센서와 단용 액비가 배양액의 무기성분을 적절하게 유지시키고 배양액의 교체회수를 줄일 수 있다(Ven OS,

1995). 토마토에서 Ca이나 Mg의 흡수는 고동도ECd에서 가장 낮다. 이것은 양이온의 전체 흡수량은 배양액의 농도와 상관없이 일정하나, 고농도일수록 Ca이나 Mg같은 2가 양이온보다 K같은 1가 양이온의 이동성이 빨라 상대적으로 Ca, Mg 흡수가 낮아지게 되기 때문으로 보여진다. 이러한 무기이온의 흡수경향은 연구자의결과마다 약간씩 차이가 있는데 이는 연구 지역의 환경조건과 밀접한 관계가 있기 때문으로 보여진다. 전이온 농도만을 알수 있는 EC로만 배양액을 관리하면, N,P,K를 비롯한 미량원소가 모자라게 되고, Ca과 Mg은 과잉으로 공급된다. Cho 등 (1997)은 잎상추 NFT재배시 배양액 농도를 EC로만 조절했을 때 배양액내 Ca와 SO_4는 축적되고 NO_3-N,P,K, 함량은 감소한다고 보고하였다. 배양액 내 Ca과 Mg의 축적은 배양액에서의 K 흡수와 밀접한 관계가 있다. K와 같은 1가 양이온은 Ca와 Mg 같은 2가의 이온보다 흡수 속도가 빠르기 때문이고 이러한 관계는 음이온에서도 이루어지고 양이온, 음이온 간에도 이루어진다. 예를 들면 Ca과 Mg이온 같은 양이온 흡수는 질산태질소나 염소같은 1가 음이온에 의해 흡수가 저해된다(Diatloff,1994). 또 배양액중의 Ca 증가는 K 결핍의 원인이 된다고 했다. Zekki 등 (1996)은 NFT시스템에서 배양액의 장기간 사용은 작물 생육과 수확에 부정적인 영향을 끼친다고 보고 했다.

위와 같은 사항을 고려하여 배양액 탱크를 5개로 나누어 조제하였다. A 탱크:$Ca(No_3)\cdot {}_4H_2O$와 Fe-EDTA B탱크:$MgSO_4\cdot 7H_2O$와 $NH_4H_2PO_4$, C탱크KN_3와 미량원소, D탱크:NH_4NO_3를 구분하여 A,B,C 탱크는 300배액으로 조제하였고 C탱크는 100배액으로 조제하여 넣었다. 마지막으로 D탱크에 산조절액으로 H_2SO_4를 사용하였다. 또 정확한 조제를 위하여 원수의 양을 조제 전에 일정한 양으로 조절할 수 있도록 레벨스위치를 사용하여 항상 조제 전에는 300L가 되도록 혼합탱크의 부피를 계산하여 레벨스위치의 상환을 조절하여 주었다. 만약 이온센서의 수를 다량원소의 각 이온성부별로 모두 사용한다면 하나의 비료염당 하나의 소탱크를 적용하여 무두 8개를 사용해서 각 성분별 조절을 할수 있으나 본 연구에서는 3개의 이온 센서를 사용하기 때문에 흡수경향이 비슷한 비료염은 하나의 탱크에, 또 흡수경향은 같으나 함께 섞어서는 안되는 성분은 탱크를 분리하여 조제해 주었다. 또 보정단위를 Ca와 K는 5ppm 단위로 하였

고 흡수를 많이 해서 많은 공급이 이루어져야 하는 NO_3의 양을 계산에 포함시켜 NO_3의 보정이 동시에 이루어지도록 하였다.

위에서 서술한 내용을 기반으로 본 연구에서 개발한 배양액의 조제 및 공급 알고리즘은 그림 3-67과 같다.

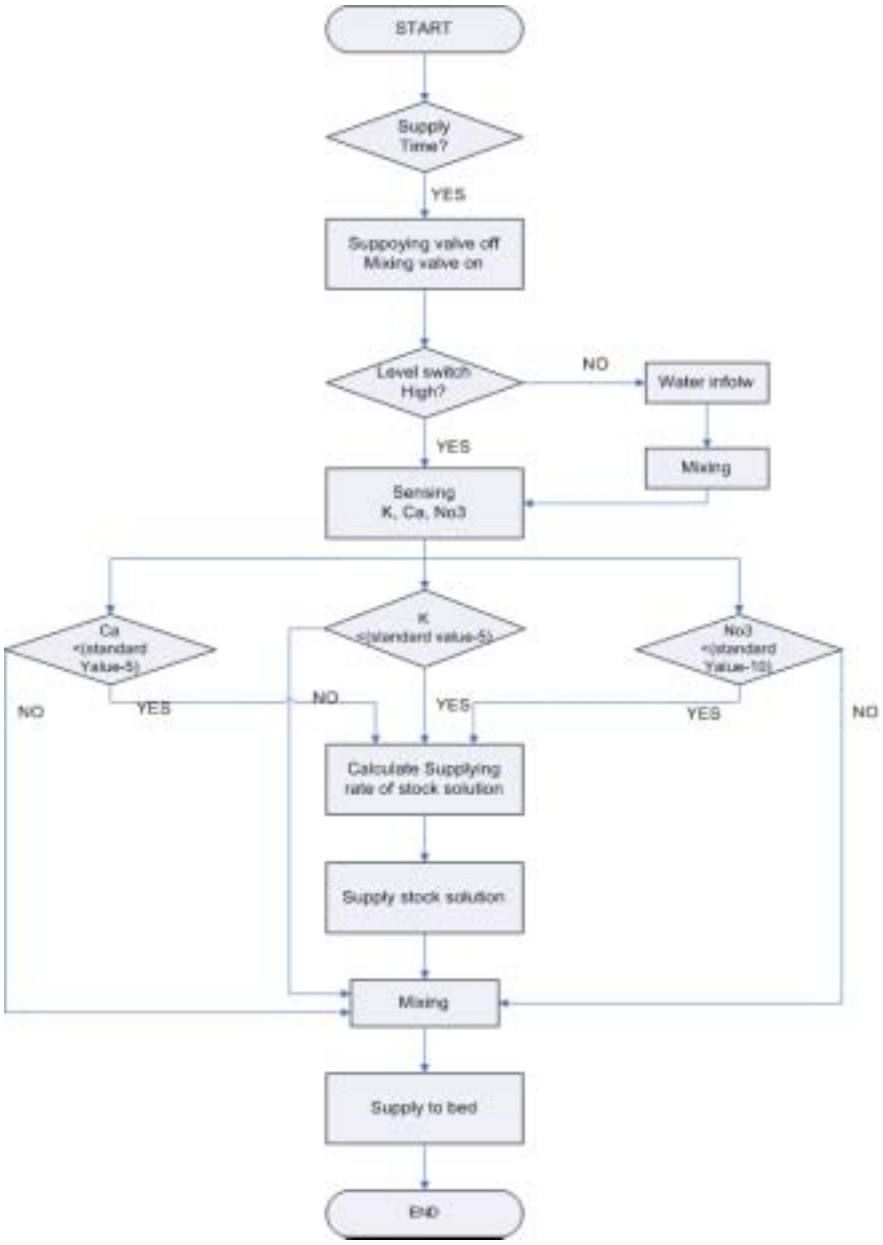


그림3-67. Flowchart of algorithm for mixing and supplying nutrient-soution

제 8 절 요약 및 결론

양액 이용 효율의 극대화와 폐액의 환경 오염 방지를 구현할 수 있는 환경 친화적 온실 내 순환식 양액 재배를 위하여 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템을 개발하고자 수행되었다. 개발된 양액 이온농도 자동측정 시스템에서는 배액 채취, 이온세기조절액 첨가, 표준용액 관리, 이온농도 측정 및 전극의 세척·보관 등의 전 공정이 자동적으로 이루어진다. 또한, 이온 전극에서 발생되는 전위차를 측정하기 위한 전위차계가 개발되었고, 센서신호 처리를 위한 PC는 측도설정, 계측공정관리, 이온농도 환산 및 모니터링 기능을 갖도록 구성되었다. 개발된 시스템은 양액 재배 농가에서의 적용 실험을 통하여 그 성능을 평가하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

가. 생육단계와 생육환경에 따른 배액 내 이온 농도 분석을 위하여 오이 양액재배 실험을 실시하였으며, 그 결과와 일반 양액재배에 사용되는 작목의 양액 조제법을 기준으로 배액 내 이온농도 측정에 적합한 전극을 선정하였다. 선정 이온전극은 다량원소인 K^+, Ca^{+2}, NO_3^-, SO_4^--S, Mg^{2+} 이었으며, 배액 내 이온농도는 각각 K^+:100～450 ppm, Ca^{+2}:50～350 ppm, NO_3^--N:50～350 ppm, SO_4^--S:50～150 ppm, Mg^{2+}:0～100 ppm 으로 나타났다.

나. 선정된 선택성 이온전극의 성능을 분석한 결과 대부분 목적하는 측정 성능이 확인되었다. 그러나 Mg^{2+} 이온의 경우 water hardness 측정 전극을 사용하여 측정하고자 하였으나 경도 측정 이온전극으로는 Mg^{2+} 이온의 검출이 적합하지 않은 것으로 나타났다.

다. 시스템을 구성하는 H/W로서 5개 이온 농도와 pH, EC를 측정할 수 있는 8 채널의 전위차계, 스텝모터로 구동되는 튜빙펌프를 이용한 정량토출장치, 다중채널 인터페이스, 유체펌프를 이용한 자동배액 샘플링 장치, 교반장치, 자동전극 세척장치, 표준용액 및 이온세기조절액(ISA) 자동관리 장치 등을 개발하고 그 성능을 평가하였다.

라. 시스템의 S/W로서 센서 측도설정 알고리즘, 계측 공정 관리 알고리즘, 온도 보정을 포함한 이온 농도 환산 알고리즘, 모니터링 프로그램 등을 Visual C++를 이용하여 개발하였다.

마. 시작기를 제작하여 그 성능을 평가하였다. 5개 이온의 측정 공정은 동일하게 동시에 이루어지므로 정량토출장치의 수를 줄이기 위해 솔레노이드 밸브를 이용한 배분기를 개발하여 2개의 정량토출장치만으로 정량토출이 이루어지도록 구성하였다. 배분기로부터 5개의 채널의 토출을 위한 튜빙펌프는 우수한 선형의 토출 성능을 보였으며, 채널간의 토출량 차이는 유의성이 인정되지 않는 것으로 나타났다.

바. 사용한 각 이온의 모든 농도에서 모든 이온전극이 30초 이후에 안정화되는 응답특성을 나타내었으며, 측도 설정 주기는 매 측정 때 마다 측도설정이 반드시 필요한 것으로 판단되었다. 측도 설정에 사용되는 표준용액의 수는 측정 범위의 최소, 최대 농도의 2가지 표준용액을 사용한 경우가 측정 오차가 적었고, 3개 이상의 표준용액을 사용한 경우는 오히려 측도 설정 효과가 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

사. Stirring bar에 의한 전극 세척 성능은 매회 이온전극을 직접 초순수 용액으로 세척하는 경우와 차이를 보이지 않았으며, 일주일에 1회 정도 표준 방법에 의한 이온전극 세척이 필요한 것으로 나타났다.

아. 개발된 시스템의 현장 적용 실험을 실시하였으며 전반적으로 이온크로마토그래피에 의한 측정치와 본 연구에서 개발된 자동 배액 이온농도 측정장치(AMICS)의 측정치가 최대 8% 이내에서 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 개발된 시스템은 현장 적용이 가능한 것으로 판단되었으나 NH_4-N과 SO_4-S는 IC를 이용한 측정치와 10% 이상 차이를 보여 더욱 정밀한 분석이 요구되었다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 목표달성도

본 연구는 순환식 양액 재배에 있어 폐쇄계 양액재배 시스템 구축을 위한 핵심 기술로 활용되는 배액 내 이온농도 측정을 통한 배액의 최적 재활용과 그에 따른 환경오염 감소를 목적으로 수행되었다. 구체적으로는 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템 개발에 관한 연구이다. 측정 이온으로는 양액 내 다량원소 5가지이고, 모든 측정 공정이 전자동으로 수행되도록 개발되었다. 모든 연구 내용은 계획에 의거하여 목표치를 달성하였으며, 실용화를 목적으로 지속적인 현장 성능 평가를 통한 성능 개선과 사용자 편의 사항을 보완해 나갈 예정이다. 연차별 연구목표 및 연구내용에 대한 달성도는 표 4-1과 같다.

2. 관련분야에의 기여도

양액재배에 있어서는 배액을 재사용 하여 양액의 흡수를 극대화하고, 토양으로의 비료 유입을 최소화하는 폐쇄계시스템이 이상적으로 평가받고 있다. 즉, 무기성분의 과잉축적, 영양의 불균형 등을 해소하기 위해서는 작물의 재배환경이나 생육단계에 따라 양액내 개별 부족성분의 보충과 과잉성분의 배제 등의 관리가 필요하다. 이를 위해서는 배액 이온농도의 측정이 반드시 필요하게 된다. 따라서 배액 이온농도 자동측정 시스템의 개발은 순환식 양액재배 자동화 시스템 개발에 핵심적인 장치로서 기여하게 될 것으로 기대된다. 구체적인 관련분야에 예상되는 기여는 다음과 같다.

- 양수분 흡수율 추적에 의한 최적 양액 개별 성분 제어 가능
- 양액 이용 효율 극대화를 통한 토양이나 수질 등의 환경 오염 방지
- 근권 배양액의 무기이온조절에 의한 근권내 이온균형 제어 가능
- 국내의 배액 이온농도 자동측정 시스템 개발의 원천 기술 확보
- 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템 개발

표 4-1 연차별 목표 및 연구내용에 대한 달성도

구 분	연 구 개 발 목 표	연구개발 내용 및 범위	달성도
1차년도 (2001)	배액 이온농도 계측 시스템 H/W 개발	· 이온농도 분석에 의한 전극 선정 · 다중채널 센서 인터페이싱	100%
	측정 공정의 자동화(Ⅰ)	· 자동 배액 샘플링장치 개발 · 양액 교반장치 개발 · 자동 전극 세척장치 개발	100%
	배액 이온농도 분석	· 양액 조제법에 따른 이온농도 조사 · 생육단계별 배액 내 다량 원소 농도 측정	100%
2차년도 (2002)	배액 이온농도 계측 시스템 S/W 개발	· 센서 측도 설정 (적정) 알고리즘 개발 · 계측 공정 관리 알고리즘 개발 · 이온농도 환산 프로그램 개발	100%
	측정 공정의 자동화(Ⅱ)	· 표준용액 자동 관리장치 개발 · 이온세기조절액 (ISA) 자동 관리장치 개발 · 자동 이송장치 개발 · 전위차계 개발	100%
	요소 장치 통합	· 이온농도 계측시스템과 측정공정 자동화장치의 통합	100%
3차년도 (2003)	측정시스템의 현장 적용 실험 및 성능 평가	· 개발된 자동 배액 이온농도 측정 시스템의 성능 평가 실험 · 개발 시스템의 문제점 보완 · 수정 시스템의 성능 평가 실험	100%
	모니터링 프로그램 개발	· 대화식 메뉴 프로그램 방식 · 이온농도, 시료온도, 측정일시 표시 기능 · 농도 변화 추이 표시 기능 · 이온농도 임계값 도달 및 공정 오작동 감시 기능	100%
	경제성 분석 및 실용화 기술 개발	· 부족이온의 정량공급 방법 제시 · 투자비용 분석	100%

- 이온 선택성 전극 개발 촉진
- 환경친화적 양액 재배를 위한 순환식 양액관리 시스템의 보급 확대
- 최적 양액 이온 성분 조성에 의한 작물 생산량 증대
- 양액관리시스템의 자동화를 통한 작업의 편의성 증대와 영농 의욕 고취

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

본 연구에서 개발된 전위차법을 이용한 배액 이온농도 자동측정 시스템은 참여기업과 상품화 제작을 통한 보급으로 순환식 양액재배의 배양액 재활용을 통한 최적 양액관리와 환경오염 방지 등을 위해 실용화를 추진하고자 하며, 구체적인 활용계획은 다음과 같다.

- 참여기업과 함께 연구에서 도출된 양액 이온농도 전자동 측정에 관한 H/W, S/W 기술을 이전하여 실용화를 위한 경제성 있는 시스템을 제작하여 이를 보급한다.

- 배액 이온농도 자동 측정에 관한 배액 토출장치, 전위차계, 펌프 구동장치 및 공정모니터링과 공정 관리 프로그램에 대한 특허를 출원한다.

- 연시회 등에 참여하여 개발된 배액 이온농도 자동 측정 시스템을 이용한 성능과 실용성을 참여 양액재배 관련 전문가와 농민에게 적극 홍보한다.

- 실시간 양수분 흡수 추적에 의한 순환식 자동 배액관리시스템 개발에 핵심적 기술로 활용하여 완전 폐쇄계 양액재배를 위한 온실의 복합 환경 제어 시스템 개발 장비로 활용한다.

- 일반 이온농도 자동 측정장치 개발 기술로 활용한다.

- 축사와 퇴비화 사업장 등 환경오염물질 배출장의 자동수질분석기 개발 기술로 활용하고, 실용성 있는 이온전극 개발을 촉진한다.

- 시설원예의 환경제어 등 생산 자동화 기술 및 작물 생육모델 수립의 핵심기술로 확대 활용한다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보

본 연구의 문헌조사를 통하여 양액 내 이온농도 측정 및 자동화에 관련된 해외과학기술 정보는 다음과 같다.

- 선택성 이온전극을 이용한 흐르는 시료의 이온농도 자동 측정 장치 개발 동향과 기술

- 양액 내 이온농도 분석을 통한 양액 조제 및 관리 프로그램 개발 동향과 기술

- 이온농도 분석을 위한 시료 정량 공급 장치 관련 정량펌프와 이온 컬럼(column) 개발 현황과 기술

- 이온크로마토그래피를 이용한 배양액 양이온 및 음이온 농도 분석 장치 개발 현황과 기술

- 폐쇄계 양액재배 시스템 개발을 위한 자동 배양액 관리 시스템 개발 현황과 기술

- 전자동 적정장치 개발 현황과 기술

- 교환이 가능한 선택성 이온전극 개발 현황과 기술

- 자동 수질측정장치를 이용한 pH, EC, DO 및 이온농도측정장치 개발 현황과 기술

- 미국, 일본 및 유럽의 양액 이온농도 측정장치에 대한 특허 정보

제 7 장 참고문헌

1. 고학균, 최창현, 이대원, 김재민, 김채웅. 1997. 다동온실의 복합환경 제어를 위한 하드웨어 시스템 개발. 학술발표 대회 논문집. 2(1).
2. 김기영, 류관희, 전성필 1999, 영상제어를 이용한 자동화 온실에서의 작물 생장 상태 파악에 관한 연구. 한국농업기계학회지. 24(1).
3. 김동억, 조한근, 김형준. 1998. PLC를 이용한 온실의 환경제어. 한국농업기계학회지. 23(6).
4. 김영복, 박중춘, 백이. 1993. 온실 환경변화에 대한 실험적 분석(Ⅱ). 한국농업기계학회지. 18(1).
5. 김영중, 유영선, 윤진하, 오권영, 김승희. 1997. 포그 노즐을 이용한 온실 냉방시스템 분석. 학술발표대회논문집. 2(1).
6. 김진현, 김철수. 1995. 마이크로컴퓨터에 의한 시설재배의 자동화에 관한 기초 연구(Ⅱ). 한국농업기계학회지. 20(1).
7. 김진현, 김철수, 구건효, 이기명. 1995. 마이크로컴퓨터에 의한 시설재배의 자동화에 관한 기초 연구(Ⅲ). 한국농업기계학회지. 20(2).
8. 김진현, 김철수. 1995. 마이크로컴퓨터에 의한 시설재배의 자동화에 관한 기초 연구(Ⅳ). 한국농업기계학회지. 20(3).
9. 김형준, 김진한, 남윤일. 1995. 토마토의 양액재배시 Programmable Logic Controller에 의한 pH와 EC 의 자동조절. 식물생산시설환경. 4(2).
10. 김민규. 2002. 이온센서를 이용한 순환식 양액 자동 조제에 관한 연구. 서울대학교 농공학과 농업기계전공 석사학위논문.
11. 류관희, 김희구, 김기영. 1999. 작물생장모델을 이용한 온실 최적설정 온도 탐색 알고리즘 개발. 학술발표대회논문집. 4(1).
12. 손정익, 김문기, 남상운. 1992. 양액재배를 위한 배양액관리 지원시스템의 개발.(2. 신경회로망에 의한 전기전도도의 추정). 생물생산시설환경. 1(2).
13. 손정익. 김문기. 1992. 양액재배를 위한 배양액관리 지원 시스템의 개발.(1. 배양액의 배합 및 전기전도의 예측). 생물생산시설환경. 1(2).

14. 손정익, 이동근, 김문기. 1993. 식물생산시스템의 다목적 환경 예측 모델의 개발.(기본 시스템의 구축 및 응용). 생물생산시설환경. 2(2).
15. 손정익, 이병일, 이용범, 김기선. 2000. 원예작물의 순환양액재배 시스템. 한국학술진흥재단 연구보고서.
16. 오길근, 류관희, 홍순호, 김효중. 1995. 원칩 마이크로 컴퓨터를 이용한 양액 자동 조제 장치의 개발. 한국농업기계학회지. 20(4).
17. 오길근, 류관희, 홍순호. 1995. 점적 급액 방식에서의 양액공급량 예측 프로그램의 개발. 학국농업기계학회지. 20(4).
18. 이기명, 이주성, 선철호, 장익주, 송재관, 구건효. 1990. 수경재배의 양액관리 자동화 시스템 개발. 학국농업기계학회지. 15(4).
19. 이규철, 류관희, 노선하, 홍순호. 1992. 완전제어형 실험용 작물생육장치의 개발(Ⅰ).(온· 습도 제어 시스템). 한국농업기계학회지. 17(1).
20. 이규철, 류관희, 이정훈, 김기영, 황호준. 1997. 액제 정밀계량 장치를 이용한 양액 자동조제 시스템 개발. 한국농업기계학회지. 22(4).
21. 이인복, Ted H. Short. 1998. computational Fluid Dynamics for natural Ventilation in a Multi-span Greenhouse. 학술발표대회 논문집. 3(1).
22. 황호준, 류관희, 조성인, 이규철, 김기영. 1998. 퍼지제어를 이용한 양액 자동공급 시스템 개발. 한국농업기계학회. 23(4).
23. Avissar, R. and Y. MaHrer. 1992. Verification study of a numerical greenhouse microclimate model. Trans. of the ASAE. 25.
24. Chi, S. H., Y. Shinohara, and Y. Suzuki. 1991. Effect of concentration of nutrient solution on vegetative growth tomato plants. Environ Control in Biol(Japan). 29(4).
25. Heinen M., 1997. Dynamics of water and nutrients in closed recirculating cropping systems in glasshouse horticulture with special attention to lettuce grown in irrigated sand beds. PhD Thesis Wageningen Agricultural University, The Netherlands, 270p.
26. Honjo, T. and T. Takakura. 1991. Identification of water and nutrient

supply to hydroponic tomato plants by using neural nets. IFAC/ISHS workshop on mathematical and control application in agriculture and horticulture.

27. Kindelan, M. 1980. Dynamic modeling of greenhouse environment. Trans of the AEAE. 23.
28. Morimoto, T. and Y. Hasimoto. 1991. Application of fuzzy logic and neural nerworks to the process control of solution pH in deep hydroponic culture. IFAC/ISHS workshop on mathematical and control application in agriculture and horticulture.
29. Murase, H, R. Yamauchi, and N. Honami. 1992. Simultaneous control of temperature and humidity in a confined space using Kalman filter neural networks-system identification. Environ Control in Biol.(Japan). 30.
30. Okano, T., T. Hoshi and H. Terazoe. 1998. Development of hygroponic system and adaptation of microcomputer for a commercial size vegatable factory. Acta Horiculture. 232.
31. Sase, S., M. Nara. 1985. A Control algorithm for natural ventilation based on wind tunel testing. Asta Horticulture. 147.
32. Son, J. E and T. takakura 1987. A study on automatic control of nutrient solutions in hydroponics, J. Agr.Met. 42.
33. Son, J. E and T. takakura. 1987. A study on automatic control of nutrient solutions in hydroponics, J. Agr.Met. 43.(in japanese with English summary).
34. Takakura, T. , K. A Jordan and L. Boyd. 1971. Dynamic simulation of plant growth and environment in the greenhouse. Trans of the ASAE. 14.

부 록

1. 배액 내 이온 농도 (오이)
2. 오이 재배 실험 기상 데이터 (2002년)
3. Potassium 전극 관리법
4. Nitrate 전극 관리법
5. Calcium 전극 관리법
6. Ammonium 전극 관리법
7. Silver/Sulfide 전극 관리법

배액 내 이온 농도 (오이)

02년4월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO_4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
4-2-1-A	7.23	0.692	49.654	4.077	19.060	80.310	14.850	63.330	16.092	3.93	7.92	0.595
4-2-1-B	6.26	1.357	107.733	0.000	8.581	178.410	23.610	86.220	50.000	36.93	14.82	1.095
4-2-1-C	6.55	1.448	116.326	0.000	9.207	190.560	24.780	79.770	51.842	31.95	15.81	1.136
4-2-2-A	6.63	1.663	139.387	4.496	14.578	237.960	25.620	93.210	45.804	21.81	17.76	1.322
4-2-2-B	7.17	0.636	49.837	0.000	6.722	65.370	9.570	34.530	22.552	11.01	11.34	0.468
4-2-2-C	6.43	1.415	116.068	0.000	10.039	198.990	26.040	81.690	48.848	29.94	14.64	1.148
4-2-3-A	6.67	1.603	129.039	4.286	12.915	233.280	26.700	90.210	46.325	24.90	17.28	1.275
4-2-3-B	6.49	1.375	105.889	0.000	8.434	176.790	21.330	80.280	54.136	34.20	15.30	1.075
4-2-3-C	6.69	0.688	50.847	0.000	7.045	80.190	12.420	46.260	28.330	16.41	9.27	0.550
4-3-1-A	7.19	1.284	101.444	0.000	8.992	169.410	18.690	70.950	44.462	25.89	13.29	0.986
4-3-1-B	6.51	1.326	102.968	0.000	7.808	170.310	25.710	89.970	54.977	37.92	14.34	1.100
4-3-1-C	6.35	1.349	104.188	0.000	8.219	177.930	24.900	85.920	53.545	40.65	18.39	1.097
4-3-2-A	6.75	1.385	109.657	0.000	8.796	183.810	20.280	77.580	50.410	34.50	23.43	1.075
4-3-2-B	6.56	1.275	93.548	0.000	6.868	167.040	17.370	71.790	55.748	38.82	14.37	0.983
4-3-2-C	6.44	1.291	97.621	0.000	7.025	165.330	21.960	74.190	54.747	39.06	18.30	1.017
4-3-3-A	6.74	1.375	106.282	0.000	8.317	180.210	22.110	77.550	50.671	36.66	15.12	1.066
4-3-3-B	6.96	0.898	61.290	0.000	0.000	120.990	12.240	55.920	47.476	32.28	14.46	0.711

배액 내 이온 농도 (오이)

02년4월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO_4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
4-3-3-B	6.96	0.898	61.290	0.000	0.000	120.990	12.240	55.920	47.476	32.28	14.46	0.711
4-3-3-C	6.64	1.143	84.657	0.000	5.146	161.610	17.010	63.390	55.598	41.13	14.52	0.919
4-4-1-A	7.51	0.886	66.441	0.000	5.734	117.480	12.870	53.370	40.947	26.37	11.82	0.710
4-4-1-B	6.81	1.100	75.637	0.000	0.000	147.240	16.050	59.520	59.503	43.50	14.10	0.858
4-4-1-C	6.61	1.116	79.947	0.000	0.000	131.610	17.730	61.500	58.402	41.91	14.73	0.862
4-4-2-A	6.96	1.178	89.259	0.000	5.831	159.930	19.530	75.360	54.196	43.98	13.80	0.970
4-4-2-B	6.88	1.117	72.161	0.000	0.000	143.850	16.170	57.780	65.852	49.98	15.87	0.858
4-4-2-C	6.79	1.170	77.711	0.000	0.000	152.640	18.390	61.260	65.161	49.89	15.81	0.904
4-4-3-A	7.17	1.161	80.537	0.000	4.784	151.590	17.520	62.670	59.563	43.44	14.58	0.903
4-4-3-B	6.85	1.125	68.942	0.000	0.000	145.950	15.390	53.310	66.663	47.01	15.96	0.837
4-4-3-C	6.86	1.173	78.517	0.000	0.000	166.260	19.470	61.110	65.361	48.51	19.53	0.929
4-9-2-A	6.78	1.508	126.267	5.055	12.915	226.560	28.560	106.380	47.687	27.21	19.92	1.311
4-9-2-B	6.59	1.396	115.519	0.000	9.706	202.020	26.820	94.950	50.010	27.51	16.05	1.190
4-9-2-C	6.70	1.306	100.081	0.000	8.248	191.520	21.510	83.310	52.844	26.52	14.58	1.077

배액 내 이온 농도 (오이)

02년5월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO_4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
4-16-2-A	6.77	1.860	129.0	3.12	15.5	291.5	35.4	100.0	73.6	32.2	15.2	1.49
4-16-2-B	6.85	1.925	141.9	0.00	13.1	330.5	34.2	93.0	80.0	40.7	16.4	1.57
4-16-2-C	7.37	1.876	127.9	0.00	10.5	325.2	31.4	92.1	91.5	50.7	16.3	1.53
4-22-1-A	7.32	1.893	140.2	3.42	16.1	311.6	34.4	97.9	72.8	34.0	15.5	1.55
4-22-1-B	6.86	1.919	141.8	0.00	13.0	322.7	31.6	94.1	80.0	41.1	16.1	1.55
4-22-1-C	7.08	1.891	128.8	0.00	10.8	315.6	30.4	86.7	91.2	49.3	16.3	1.51
4-22-2-A	7.05	1.883	137.9	2.89	16.1	307.5	32.0	93.0	74.2	35.4	15.2	1.52
4-22-2-B	7.04	1.905	138.9	0.00	13.0	331.9	31.9	91.0	81.8	41.8	16.4	1.55
4-22-2-C	7.24	1.922	130.0	0.00	11.1	313.6	31.7	91.6	93.8	52.5	16.3	1.53
4-22-3-A	7.45	1.873	134.9	0.00	15.1	315.6	31.3	87.8	77.4	37.6	15.6	1.50
4-22-3-B	6.92	1.882	134.9	0.00	11.9	313.1	33.5	89.3	83.4	42.8	16.3	1.52
4-22-3-C	7.49	1.826	119.4	0.00	10.0	314.8	31.5	81.8	95.7	51.6	16.0	1.48
4-23-1-A	7.54	1.743	112.1	0.00	11.0	303.0	31.2	79.6	85.1	45.5	15.8	1.40
4-23-1-B	7.77	1.722	110.1	0.00	9.5	295.9	28.2	73.0	87.8	47.6	15.6	1.36
4-23-1-C	7.76	1.580	83.3	0.00	0.0	274.4	25.1	60.7	96.1	53.6	15.6	1.20
4-23-2-A	7.32	1.704	106.0	0.00	0.0	305.2	27.5	72.7	87.9	46.3	16.0	1.34
4-23-2-B	7.58	1.702	103.7	0.00	9.0	319.0	26.4	72.9	89.6	50.8	15.8	1.36
4-23-2-C	7.13	1.571	73.9	0.00	0.0	278.9	22.6	52.7	102.5	56.7	15.1	1.16
4-23-3-A	7.72	1.694	102.1	0.00	9.4	289.8	28.7	67.5	91.8	48.5	16.1	1.32
4-23-3-B	7.17	1.667	100.6	0.00	0.0	293.3	26.7	72.1	91.8	51.1	15.8	1.31
4-23-3-C	7.89	1.564	74.0	0.00	0.0	272.4	26.1	56.3	104.3	57.8	15.5	1.19

배액 내 이온 농도 (오이)

02년5월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO_4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
4-24-1-A	7.35	1.634	92.1	0.00	0.0	278.6	27.1	65.5	93.4	57.8	15.8	1.25
4-24-1-B	7.15	1.622	87.5	0.00	0.0	286.8	26.2	61.4	95.8	53.6	16.4	1.24
4-24-1-C	7.29	1.472	64.3	0.00	0.0	249.7	22.6	47.1	102.2	57.7	14.9	1.08
4-24-2-A	7.43	2.240	162.4	0.00	0.0	383.9	29.8	107.1	105.7	58.1	17.8	1.79
4-24-2-B	7.29	2.230	166.1	0.00	0.0	407.3	30.3	108.4	110.9	60.6	18.1	1.85
4-24-2-C	7.54	2.130	142.3	0.00	0.0	400.2	29.0	98.1	122.7	70.4	18.8	1.77
4-24-3-A	7.65	2.290	163.4	0.00	0.0	423.2	30.1	110.4	118.3	66.5	19.0	1.89
4-24-3-B	7.21	2.400	171.1	0.00	0.0	452.4	32.4	120.9	128.2	72.3	20.0	2.02
4-24-3-C	7.76	2.410	157.9	0.00	0.0	434.9	33.1	122.1	139.6	78.0	21.4	2.00
4-30-1-A	7.41	1.037	49.8	0.00	0.0	143.1	14.6	58.7	41.3	29.9	15.8	0.70
4-30-1-B	7.06	1.517	99.3	0.00	8.5	224.6	24.7	69.5	68.3	44.5	18.6	1.14
4-30-1-C	7.24	1.612	100.5	0.00	0.0	248.9	26.3	80.0	82.9	53.1	20.3	1.24
5-8-1-A	7.37	0.879	53.6	0.00	0.0	112.1	16.1	42.2	35.8	27.5	15.2	0.62
5-8-1-B	7.20	1.517	104.6	0.00	8.5	241.0	26.1	72.1	67.9	43.3	18.5	1.19
5-8-1-C	7.07	1.608	98.4	0.00	0.0	253.9	27.5	81.8	82.7	53.8	20.4	1.25

배액 내 이온 농도 (오이)

02년5월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO_4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
5-13-1-A	6.42	2.630	241.96	16.959	25.135	739.38	72.21	339.90	56.07	41.91	15.00	3.230
5-13-1-B	5.79	3.270	304.69	4.985	13.169	404.37	45.78	209.64	83.66	33.54	22.89	2.616
5-13-1-C	6.13	2.910	264.35	3.611	8.140	341.88	45.30	200.22	90.49	40.26	24.78	2.375
5-13-2-A	6.63	3.020	282.02	10.343	26.456	414.06	45.66	205.08	59.40	14.94	14.40	2.501
5-13-2-B	5.83	3.300	312.89	4.030	13.394	418.41	51.45	235.23	85.61	36.30	23.25	2.754
5-13-2-C	6.02	2.560	235.65	0.000	0.000	257.85	48.00	200.76	98.34	41.46	25.56	2.176
5-13-3-A	6.55	2.270	192.06	5.707	17.925	282.12	37.35	150.21	52.72	16.68	15.54	1.789
5-13-3-B	5.90	2.500	218.94	0.000	15.107	317.79	41.61	167.25	65.88	25.59	18.87	2.006
5-13-3-C	6.14	3.110	273.47	3.121	17.269	405.21	49.98	210.18	81.29	31.95	21.63	2.517
5-14-1-A	6.55	2.100	175.52	4.775	16.222	284.70	36.54	142.26	52.35	19.11	15.81	1.702
5-14-1-B	5.70	2.610	247.65	0.000	16.261	327.60	42.96	171.00	73.51	26.79	20.91	2.162
5-14-1-C	6.27	2.780	252.07	0.000	16.907	366.15	45.15	180.21	77.49	29.67	21.57	2.272
5-14-2-A	6.19	2.710	241.87	2.842	16.516	331.05	42.60	177.09	72.38	28.26	20.04	2.166
5-14-2-B	5.72	2.630	234.63	0.000	15.351	323.19	44.43	179.79	72.33	29.97	20.91	2.133
5-14-2-C	6.27	2.770	247.13	0.000	15.058	345.00	47.07	189.81	78.69	31.86	21.48	2.260
5-14-3-A	5.85	2.710	242.72	0.000	13.659	336.45	44.67	189.21	75.67	32.43	21.30	2.211
5-14-3-B	5.55	2.780	256.21	0.000	14.285	342.30	46.23	190.89	80.89	32.85	22.32	2.294

배액 내 이온 농도 (오이)

02년5월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO_4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
5-14-3-C	5.93	3.020	281.34	0.000	13.854	376.02	49.26	207.33	90.76	37.38	24.48	2.511
5-15-1-A	5.92	2.730	243.77	0.000	13.688	328.68	47.01	192.45	78.75	35.28	21.66	2.232
5-15-1-B	5.75	2.930	258.55	0.000	5.606	337.89	52.38	206.88	94.91	43.38	26.19	2.392
5-15-1-C	6.21	3.110	282.80	0.000	10.176	389.61	53.19	223.32	99.09	40.98	25.38	2.609
5-15-2-A	5.95	2.800	251.56	0.000	12.250	360.18	51.57	207.21	83.20	37.08	23.37	2.367
5-15-2-B	5.95	3.410	311.49	0.000	6.575	390.24	64.35	262.17	116.78	50.61	30.12	2.905
5-15-2-C	5.90	3.170	295.06	0.000	9.275	396.33	56.88	229.86	99.07	42.27	26.19	2.692
5-15-3-A	6.01	2.880	259.10	0.000	12.025	350.10	49.32	200.58	84.61	35.04	23.28	2.359
5-15-3-B	6.13	3.510	325.05	0.000	7.465	393.27	63.27	259.02	121.88	50.16	31.14	2.962
5-15-3-C	6.20	3.170	288.97	0.000	3.943	397.20	57.45	232.14	98.18	42.63	26.43	2.668
5-21-1-A	6.45	2.770	248.24	8.619	24.020	366.78	38.88	180.33	54.88	13.23	14.58	2.206
5-21-1-B	5.98	3.190	308.94	3.564	13.365	417.09	51.63	230.19	86.02	35.55	23.94	2.726
5-21-1-C	5.92	2.580	222.29	0.000	5.371	253.47	44.91	189.27	92.46	40.32	24.66	2.072

배액 내 이온 농도 (오이)

02년6월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
5-27-1-A	6.74	0.815	64.35	0.000	8.434	140.19	23.40	108.00	33.95	27.96	23.52	0.894
5-27-1-B	6.62	1.145	126.88	0.000	9.217	212.37	26.22	131.04	45.01	36.63	22.83	1.315
5-27-1-C	6.95	1.182	148.95	0.000	9.569	209.70	26.76	138.39	45.62	38.73	23.40	1.413
6-3-1-A	6.89	0.709	71.64	0.000	8.111	98.19	17.43	88.59	25.16	23.97	20.37	0.766
6-3-1-B	6.74	1.062	135.13	0.000	10.792	185.01	28.80	130.56	40.86	35.01	22.38	1.308
6-3-1-C	6.76	1.195	150.95	0.000	8.551	236.73	29.19	146.10	50.88	42.27	25.47	1.499
6-3-2-A	6.84	0.753	79.15	0.000	8.170	112.65	15.45	93.78	26.10	23.79	21.06	0.819
6-3-2-B	6.82	0.923	109.03	0.000	9.119	149.01	21.90	105.09	33.97	29.88	21.84	1.053
6-3-2-C	6.76	1.008	124.18	0.000	8.972	175.50	22.68	120.15	40.30	34.86	24.30	1.201
6-3-3-A	6.77	0.769	79.78	0.000	8.551	110.79	21.66	113.46	27.84	26.19	21.90	0.899
6-3-3-B	6.83	0.859	97.17	0.000	8.453	129.78	19.59	104.61	32.16	32.19	22.59	0.968
6-3-3-C	6.78	0.901	106.24	0.000	7.534	147.39	19.29	106.23	37.10	32.67	24.81	1.040
6-4-1-A	6.90	0.792	85.82	0.000	8.512	121.53	19.02	99.12	28.47	25.35	21.36	0.890
6-4-1-B	6.79	0.837	93.13	0.000	8.131	134.34	21.48	103.08	31.95	28.47	22.32	0.963
6-4-1-C	6.85	0.879	97.07	0.000	8.258	136.86	20.22	113.73	38.16	33.03	25.08	1.021
6-4-2-A	6.94	0.798	90.41	0.000	8.904	128.97	19.83	103.56	30.46	26.01	22.50	0.937
6-4-2-B	6.84	0.837	94.36	0.000	7.866	126.81	17.34	97.56	32.83	30.60	23.49	0.929
6-4-2-C	7.19	0.883	92.75	0.000	6.262	128.37	17.40	96.63	35.27	31.65	23.73	0.928
6-4-3-A	7.01	0.850	96.91	0.000	9.021	129.720	10.38	100.38	31.89	27.42	22.44	0.919
6-4-3-B	6.76	0.841	95.53	0.000	7.788	124.05	17.58	101.97	33.38	30.51	23.49	0.943

배액 내 이온 농도 (오이)

02년6월분석/분석성분값고정

측정일	pH	EC(dS/m)	NO_3-N	NH_4-N	PO_4-P	K	Mg	Ca	SO_4-S	Na	Cl	계산상EC
6-4-3-C	6.90	0.880	96.25	0.000	6.595	133.26	21.90	109.32	36.25	36.03	24.63	1.001
6-5-1-A	6.67	0.882	100.32	0.000	9.461	140.13	21.63	108.24	33.31	30.42	23.37	1.016
6-5-1-B	6.82	0.831	90.30	0.000	0.000	128.19	18.15	98.31	34.82	33.57	22.20	0.915
6-5-1-C	6.91	0.847	87.56	0.000	5.929	134.97	17.61	102.30	38.46	37.47	24.72	0.942
6-5-2-A	6.95	0.925	107.38	0.000	8.894	155.04	21.21	110.64	34.52	31.92	25.17	1.067
6-5-2-B	6.83	0.862	98.33	0.000	6.330	128.82	21.06	102.78	35.64	33.00	21.66	0.980
6-5-2-C	6.85	0.871	95.64	0.000	5.352	141.03	18.15	98.79	39.91	37.44	25.23	0.976
6-5-3-A	6.97	0.672	69.94	0.000	5.567	97.14	14.49	82.14	30.83	29.34	25.65	0.744
6-5-3-B	6.88	0.720	66.15	0.000	0.000	94.89	14.46	78.09	36.57	37.92	27.78	0.726
6-5-3-C	6.86	0.739	64.25	0.000	0.000	100.86	15.36	81.93	38.99	43.05	30.09	0.748
6-10-1-A	6.50	1.774	261.70	12.649	30.556	403.17	38.55	214.35	51.67	20.67	21.33	2.399
6-10-1-B	6.90	1.302	177.10	3.168	14.500	246.33	26.67	162.96	42.56	37.20	27.06	1.631
6-10-1-C	6.73	0.950	102.71	0.000	6.369	145.71	21.54	113.70	40.95	43.26	30.18	1.063

※ 대상 작목: 오이

양액 종류: 한국원시오이전용액

오이 재배 실험 기상 데이터 (2002년)

날짜	시간	온도	습도	지온	CO_2	외기기상		일사
		온실	온실	온실	온실	온도	습도	
4월2일	9:30:00	31.6	46	18.4	231	12.5	62	403
	13:30:00	33.6	15	21.3	266	25.3	95	572
	17:30:00	24.9	28	21.7	281	21.4	92	202
4월3일	9:30:00	30.1	51	20	275	16.6	88	354
	13:30:00	32.8	20	21.8	266	22.2	95	566
	17:30:00	21.8	45	22.5	270	16.8	87	68
4월4일	9:30:00	30.8	41	17.6	310	9.8	94	409
	13:30:00	29.6	15	19.3	286	19.2	89	566
	17:30:00	22.5	26	21.2	263	17	88	342
4월9일	9:30:00	26.9	55	17.6	258	5.8	95	398
	13:30:00	26.6	21	21	242	10.9	95	580
	17:30:00	20	26	21.2	254	9.9	95	491
4월10일	9:30:00	18.6	36	17	233	6.7	95	329
	13:30:00	26.9	20	20.6	243	12.4	94	562
	17:30:00	21.4	43	21.2	250	12.3	89	234
4월11일	9:30:00	25.8	57	17.3	270	7.8	91	362
	13:30:00	27.2	32	21	239	13.7	95	508
	17:30:00	22.5	40	21.5	276	13.5	92	362
4월16일	9:30:00	21.1	77	18.8	325	17	95	62
	13:30:00	25.7	63	18.2	270	19.1	95	168
	17:30:00	22.5	60	20.5	275	16.4	95	225
4월17일	9:30:00	28.3	72	17.3	263	12	95	395
	13:30:00	26.3	36	21	260	13.3	95	535
	17:30:00	22	62	21.2	247	10.3	95	332
4월18일	9:30:00	27.5	60	17.8	259	8.5	95	376
	13:30:00	28.5	24	20.9	269	13.3	95	555
	17:30:00	23.7	26	20.9	272	13.5	95	466
4월23일	9:30:00	22.9	71	21.2	381	15.1	95	193
	13:30:00	25.9	48	21.7	269	17.7	95	145
	17:30:00	23.4	48	22.3	277	18.4	95	81
4월24일	9:30:00	28.2	52	19.5	239	11	95	409
	13:30:00	28.5	21	21.2	261	14.8	95	575
	17:30:00	23.2	25	21.6	258	10.9	95	579
4월25일	9:30:00	30.4	43	18.1	244	8.9	95	426
	13:30:00	31.7	18	21.6	252	16.5	95	572
	17:30:00	24	27	22.1	254	15.2	95	526

Potassium 전극 관리법

1.준비 용액

1. 용액 준비를 위한 **증류수**
2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 5M NaCl, Cat. No. KO0IS01.**

제조 방법 : 100 ㎖ volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 NaCl 29.2 g을 넣은 후 플라스크를 저어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다. 시료와 표준용액 100 ㎖에 ISA 2㎖를 첨가하여 ion background strength 0.10M을 맞춘다.

3. **pHoenix Potassium Standard, 0.1M KCl, Cat. No. KO0AS01.**

제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 KCl 7.46 g을 넣어 플라스크를 흔들어 녹인 후 증류수를 표시부분까지 채운다. 플라스크에 뚜껑을 덮고 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다.

4. **pHoenix Potassium Standard, 1000 ppm, Cat. No. KO0AS02.**

제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 0.1 M 표준용액 256 ㎖를 첨가한다. 증류수를 표시부분까지 채워 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시킨다.

2. 전극의 조립방법 및 보관방법

조립방법

전극의 끝부분에 덮여 있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 filling hole을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 염다리를 적합한 filling solution으로 채운다.

전극을 meter에 연결한다.

보관방법

pHoenix potassium 이온 전극을 1×10^{-2}M의 potassium 표준용액에 짧은 시간 동안 보관한다. 3주 이상 저장할 경우, potassium 전극을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝에 뚜껑을 끼운다. 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 염다리)에서 filling solution을 따라버린 후 filling hole을 고무밴드로 막고 고무 뚜껑을 전극의 끝에 끼운다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다.
2. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석 교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
3. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
4. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 맺혀 있는지를 항상 확인한다. Membrane에 공기방울이 맺혀 있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
5. Potassium 전극 막의 표면이 오염되었을 경우 전극의 감응이 느려진다. 이러한 경우에 약5분동안 전극을 증류수에 담가 놓은 후 막을 세척하여 약 5분 동안 희석한 표준용액에 다시 넣어둔다.
6. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
7. 측정하기 전에 농도가 짙은 시료(0.1M 이상)를 희석시킨다.

시료의 조건

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 두 용액의 온도가 1℃차이 날 경우 약 2%의 오차가 발생한다. 측정온도는 보통 40℃보다 낮아야 하지만 예외적으로 연속적인 측정이 아닐 경우 50℃까지 허용된다. 모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하고 유기용매가 포함되어 있지 않아야 한다.
방해물질은 표2를 참고한다.

측정단위

Potassium의 농도는 parts/million as potassium, parts/million as KCl, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도의 단위 변환 factors

ppm K^{+1}	ppm KCl	moles/liter K^{+1}
3.91	7.46	1×10^{-4}
39.10	74.60	1×10^{-3}
391.00	746.00	1×10^{-2}

4. Potassium 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ±2%까지 재현할 수 있다. 온도의 변화, 이동, 그리고 noise 같은 요소는 재현성에 영향을 준다. 그러나 재현성은 전극의 작동 범위에 해당하는 농도에 무관하다.

전극의 작동에 영향을 주는 요소

1. 방해물질

표2에 기록되어 있는 양이온이 만약 많은 양으로 존재한다면 potassium 이온 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차를 발생시키고 전극의 drift에 대한 요인이 된다. 기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해를 받을 경우 전극의 drift가 발생하고 감응이 느려진다. 이때 증류수에 1시간 동안 그리고 potassium 표준용액에 2시간 동안 담가놓는다.

표 2. KCl의 양에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도

방해물질 (moles/liter)	10^{-2}M K^{+1}	10^{-3}M K^{+1}	10^{-4}M K^{+1}
Cs^{+1}	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-5}
NH_4^{+1}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}
Tl^{+1}	6.0×10^{-2}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-4}
H^{+1}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}
Ag^{+1}	$1.0\times10^{+1}$	1.0	1.0×10^{-1}
$+Tris^{+1}$	$1.0\times10^{+1}$	1.0	1.0×10^{-1}
Li^{+1}	$2.0\times10^{+1}$	2.0	2.0×10^{-1}
Na^{+1}	$2.0\times10^{+1}$	2.0	2.0×10^{-1}

; 이온 세기의 background는 0.12 M NaCl이다.

$+Tris^{+1}$은 tris(hydroxymethyl)aminomethane이다.

방해물질(ppm)	100 ppm K^{+1}	10 ppm K^{+1}	1 ppm K^{+1}
Cs^{+1}	1.0×10^{2}	1.0×10^{1}	1.0
NH_4^{+1}	2.7×10^{2}	2.7×10^{1}	2.7
Tl^{+1}	3.1×10^{3}	3.1×10^{2}	3.1×10^{1}
H^{+1}	1.6pH	2.6pH	3.6pH
Ag^{+1}	2.7×10^{5}	2.7×10^{4}	2.7×10^{3}
$+Tris^{+1}$	3.1×10^{5}	3.1×10^{4}	3.1×10^{3}
Li^{+1}	3.5×10^{4}	3.5×10^{3}	3.5×10^{2}
Na^{+1}	1.1×10^{5}	1.1×10^{4}	1.1×10^{3}

2. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야 한다.

1×10^{-3} M 용액에서 1℃ 온도차로 인해 2% 오차가 발생한다.

만약 온도의 평형이 이루어졌다면, potassium 이온 전극은 연속적으로 0-40℃ 온도에서, 연속적으로 측정하지 않을 경우 40~50℃에서 사용할 수 있다. 실온과 매우 다른 온도에서 측정할 경우에 1시간 정도의 평형 시간을 필요로 하기 때문에 실온에서의 측정이 가장 적합하다. 표 3은 온도에 따른 이론적인 기울기 변화를 나타낸다.

표 3. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (℃)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

pH 효과

전극을 넓은 pH 영역 전체에서 이용할 수 있지만 수소이온은 낮은 농도의 potassium 이온의 측정을 방해한다. 표2는 낮은 농도의 측정이 수소 이온의 방해 때문에 발생하는 10% 오차를 제외한 다른 오차 없이 이루어질 수 있는 최소한의 pH를 결정하는데 이용된다.

문제해결 방법

발생 문제	요 인	문제해결방법
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기 방울을 제거한다.
	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
Meter에 표시되는 값이 안정 하지 않음 (값이 계속 변함)	결함이 있는 sensing module	전극이 바르게 작동하는지를 확인 한다
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 담가 공기방울을 제거한다.
	잘못 사용된 기준전극	칼로멜 혹은 Ag/AgCl (frit 혹은 fiber-type)의 기준전극을 사용하지 않는다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
Meter에표시되는 값이영역을 벗어 남	meter의 결함	meter의 확인 방법을 실시하여 확인한다.(meter 설명서를 참조)
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 채워지지 않음	기준전극이 filling solution으로 채워져 있는지를 확인한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기 방울을 제거한다.
	보정을 충분히 맞추지 않음	보정을 충분히 맞춘다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	semi-log 종이의 눈금이 바르지 않음	가로축에 mV를 표시하고 세로축에 로그 형태로 농도를 표시한다. 각 decade가 증가함에 따라 농도가 증가하는지를 확인한다.
	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. 10^{-3}M = 39.1 ppm K^{+1} = 74.6 ppm as KCl
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	potassium 표준용액에 전극을 보관한다.
	적합하지 않은 internal filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.
기울기가낮거나 얻어지지 않음	표준용액이 오염되었거나 잘 못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
	결함이 있는 sensing module	전극이 바르게 작동하는지를 확인한다.

Nitrate 전극 관리법

1.준비용액

1. 용액 준비를 위한 **증류수**

2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 2M $(NH_4)_2SO_4$, Cat. No. NO3IS01.**

제조방법 : 1000 ㎖ volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 ammonium sulfate, $(NH_4)_2SO_4$ 264g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮어 거꾸로 여러 번 흔들어서 용액을 혼합 시킨다. 표준용액이나 시료 100㎖에 ISA 2㎖를 첨가하여 ionic strength를 0.12M로 맞춘다.

3. **pHoenix Reference Filling Solution, 0.1M $(NH_4)_2SO_4$/0.01M KCl, Cat. No. R001045**

(NO31503 epoxy combination electrode를 사용할 경우),

혹은 **pHoenix Reference Filling Solution, 0.1M $(NH_4)_2SO_4$, Cat. No. R001044** (5731429 double junction electrode 혹은 NO31501 glass combination electrode를 사용할 경우).

4. **pHoenix Nitrate Standard, 0.1M $NaNO_3$, Cat. No. NO3AS01**.

제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 sodium nitrate 8.50 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 플라스크의 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 거꾸로 여러 번 흔들어서 용액을 혼합시킨다.

5. **pHoenix Nitrate Standard, 1000 ppm NO_3^{-1}, Cat. No. NO3AS02.**

제조 방법 : $NaNO_3$ 1.37g으로 동일한 방법을 이용하여 용액을 제조한다.

7. **pHoenix Nitrate Standard, 100 ppm NO_3^{-1} as N, Cat. No. NO3AS03.**

제조 방법 : $NaNO_3$ 0.61 g을 넣어 위와 동일한 방법으로 용액을 제조한다.

2. 전극의 준비과정 및 보관방법

전극의 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 fill hole을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 fill hole 바로 아랫부분까지

filling solution을 채운다(막힌 기준전극을 사용할 때에는 이 과정을 생략). Nitrate membrane에 맺혀있을지 모르는 공기방울을 제거하기 위해서 진료소에서 온도계를 사용할 때와 같은 방법으로 전극을 천천히 흔들어준다. 전극을 처음으로 사용하기 전이나 혹은 오랜 시간 동안 저장한 후 사용할 경우 30분 동안 nitrate 표준용액에 nitrate membrane을 담가둔다. 전극은 사용하기 바로 전에 준비한다.

전극의 보관방법

Nitrate 전극은 짧은 시간동안 보관할 경우 10^{-2}M nitrate solution에 보관한다. 오랜 기간 동안(2주 이상) 전극을 보관할 경우에는 전극의 membrane을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝부분에 뚜껑(protective cap)을 끼운다. 만약 filling solution을 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 외부 chamber)에서 filling solution을 빼고 고무를 filling hole 위에 끼운다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다 . 두 용액 사이의 온도가 1℃ 차이날 경우 2%의 측정 오차가 발생한다.
2. 감지 막(sensing membrane)은 보통 물을 빨아들이는 관에 많은 영향을 받고 우윳빛으로 나타난다.
3. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
4. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
5. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 없는지를 항상 확인한다. 만약 공기방울이 맺혀있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
6. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
7. 전극이 방해물질에 의해 영향을 받을 경우 전극의 감응이 느려진다. 이러한 경우에 약 5분 동안 전극을 증류수에 담가 놓는다. Membrane을 세척하여 약 5분 동안 표준용액에 다시 넣어 둔다.

시료의 조건

모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 한다. 유기용매는 membrane을 용해시킬 수 있을 뿐만 아니라 liquid ion exchanger를 추출할 수 있으므로 용액 내에 포함되어 있지 않아야 한다. 시료와 표준용액은 40 ℃ 이하의 같은 온도에서 측정해야 한다. 두 용액의 온도가 1℃차이날 경우 약 2%의 오차가 발생한다. 용액 내에 방해물질이 없어야 한다. 만약 존재한다면 **방해물질**에 설명된 방법을 이용하여 제거한다. **Nitrate 이온 전극의 pH 범위는 2.5 ~ 11 이다**. 만약 시료의 pH가 이 영역을 벗어난다면 산이나 염기로 시료를 중성화하여 pH를 맞춘다.

측정단위

Nitrate의 농도는 ppm as sodium nitrate, ppm as nitrate, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측
정된다.

1. 농도 단위 변환 요소

ppm $NaNO_3$	ppm NO_3^{-1}	moles/liter
850.0	620.0	1.0×10^{-2}
85.0	62.0	1.0×10^{-3}
8.5	6.2	1.0×10^{-4}

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ±2%까지 재현할 수 있다. 온도의 변화, 이동, 그리고 noise 같은 요소는 재현성에 영향을 준다. 그러나 재현성은 전극의 작동 범위에 해당하는 농도에 무관하다.

전극의 작동에 영향을 주는 요소

1. 방해물질

Nitrate 농도에 따라 10% 오차를 발생시키는 음이온의 농도를 표2에 기록하였다. 이 음이온이 만약 많은 양으로 존재한다면 전극을 제대로 작동하지 못하게 하거나, 전극의 drift, 혹은 측정오차의 원인이 된다.

표 2. Nitrate의 농도에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도

방해물질(moles/liter)	10^{-2}M	10^{-3}M	10^{-4}M
Cl^{-1}	3.0×10^{-1}	3.0×10^{-2}	3.0×10^{-3}
NO_2^{-1}	7.0×10^{-3}	7.0×10^{-5}	7.0×10^{-4}
Br^{-1}	7.0×10^{-3}	7.0×10^{-4}	7.0×10^{-5}
CN^{-1}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}
ClO_3^{-1}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-6}
I^{-1}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}
ClO_4^{-1}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-8}

[background Ionic Strength : 0.12 M $(NH_4)_2SO_4$]

방해물질(ppm)	100 ppmN	10 ppm N	1 ppm N
Cl^{-1}	7600	760	76.0
NO_2^{-1}	230	23.0	2.30
Br^{-1}	400	40.0	4.00
CN^{-1}	20.0	2.00	0.20
ClO_3^{-1}	30.0	3.00	0.30
I^{-1}	4.00	0.40	0.04
ClO_4^{-1}	7	0.007	0.0007

Chloride, bromide, iodide 그리고 cyanide와 같은 방해물질은 시료 100 ㎖에 0.5 g silver sulfate를 첨가하여 침전시킴으로써 제거할 수 있다.
Nitrite 방해물질은 시료 100㎖에 0.3 g sulfamic acid를 첨가하여 제거한다.
방해물질 중 약하게 작용하는 carbonate와 bicarbonate는 sulfuric acid로 시료의 pH를 4.5로 산성화하여 제거한다.
Carboxylic 음이온은 시료 100 ㎖에 10 g의 aluminum sulfate를 첨가하여 제거한다.
위의 방해물질 제거 방법은 시료뿐만 아니라 표준용액에서도 필요하다.
만약 전극이 제거할 수 없는 방해물질에 노출되어 있다면 전극의 읽는 값이 계속 변하고 감응이 느리게 된다. 이러한 경우에 전극을 증류수에 30분 동안 넣어두고 nitrate 표준용액에 30분 동안 담가둔다.

2. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야한다.
1×10^{-3} M 용액일 경우에 1℃ 변화로 2% 오차가 발생한다.

전극은 용해도 평형에 영향을 받기 때문에 기준 전극의 전위 값은 온도에 따라 천천히 변한다. 전극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 이 값은 온도에 따라서 변화한다. 표4는 온도의 변화에 따른 이론적인 기울기 값이다.
만약 온도의 평형이 이루어졌다면 nitrate 이온 전극의 작동 영역은 0~40 ℃이다.
온도가 실온으로부터 상당히 떨어져 있다면 평형시간이 1시간정도 필요하다.

표 3. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (℃)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

pH 효과

Nitrate 전극의 작동 범위는 **pH 2.5~11**이다.

발생문제에 따른 문제해결 방법

발생 문제	요인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 영역 을 벗어남	meter의 결함	meter 설명서를 참조하여 확인
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution 으로 채워지지 않음	Reference filling solution을 다시 채운다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
	전극의 결함	전극의 작동을 확인한다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	semi-log 종이의 눈금이 바르지 않음	가로 축에 mV를 표시하고 세로축에 로그형태로 농도를 표시한다. 각 decade가 증가함에 따라 농도가 증가하는지를 확인한다.
	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. 10^{-3}M = 62.0 ppm as NO_3^{-1} = 14.0 ppm as N
	측정된 시료가 다음 측정할 시료에 들어감	시료를 측정하고 전극을 깨끗이 세척한 후 다음 시료를 측정한다.
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 방해 물질에 노출되어 있음	전극을 nitrate 표준용액에 넣어 둔다.
	적합하지않은 internalfilling solution	추천된 fillingsolution을 사용한다
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	표준용액이오염되었거나잘못만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 nitrate 표준용액에 담가 둔다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극의 작동 란을 확인한다.
Meter에 표시되는 값이 안정 하지 않음 (값이 계속 변함)	meter의 결함	meter설명서를 참고하여 확인.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 nitrate 표준용액에 담가둔다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.

Calcium 전극 관리법

1.준비 용액

1. 용액 준비를 위한 **증류수**

2. **pHoenix Calcium Standard, 0.1M $CaCl_2$, Cat. No. CALAS01.**

제조 방법 :100㎖ volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 calcium chloride($CaCl_2 2H_2O$) 14.7g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮은 후 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어 준다.

3. **pHoenix Calcium Standard, 1000 ppm Ca^{2+}, Cat. No. CALAS02.**

제조 방법 :Calcium chloride($CaCl_2 2H_2O$) 3.67g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.

4. **pHoenix Calcium Standard, 100 ppm Ca^{2+} as $CaCO_3$, Cat. No. CALAS03.**

제조 방법 :Calcium chloride($CaCl_2 2H_2O$) 0.15g을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.

5. **pHoenix Ionic Strength Adjuster (ISA), 4 M KCl, Cat. Np. CALIS01.**

제조 방법 :Potassium chloride (KCl) 298g으로 위와 동일한 방법을 이용하여 제조한다.

6. **EDTA titrant, 1M stock solution**(calcium 적정에 필요).

제조방법:100㎖ volumetric flask에 37.2g의 $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$, ethylenediaminetetraacetic acid dihydrate·disodium salt를 넣고 증류수 75 ㎖를 넣어 녹인다. 과정은 위와 동일하다.

2. 전극의 조립방법 및 보관방법

전극의 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 filling 구멍을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극을 전극과 같이 제공된 filling solution으로 fill hole의 바로 아래 부분까지 채운다. Calcium membrane 아래에 생긴 공기방울을 제거하기 위해 진료소에서 온도계를 사용할 때와 같은 방법으로 전극을 천천히 흔들어준다. **전극을 처음 사용하거나 오랜 시간 보관 후 사용할 경우에는 30분 동안 calcium 표준용액에 calcium 전극을 담가둔다.** 전극은 사용하기 바로 전에 준비한 후 meter에

연결한다.

전극의 보관방법

칼슘 이온 전극을 짧은 시간동안 보관할 경우, 1×10^{-2}M 칼슘 표준용액에 보관한다. 2주 이상 보관할 경우, 칼슘 전극을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝에 뚜껑(protective cap)을 끼운다. Combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 바깥 부분)에서 filling solution을 따라버린 후 filling hole을 고무밴드로 막고 고무 뚜껑을 전극의 끝에 끼운다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다. 1℃의 온도차로 인해서 4%의 측정오차가 발생된다.
2. 감지 막(sensing membrane)은 보통 물을 빨아들이는 관에 많은 영향을 받고 우윳빛으로 나타난다.
3. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석 교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
4. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
5. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 있는지를 항상 확인한다. 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
6. Calcium 전극의 membrane 표면이 오염되었을 경우 전극의 감응이 느려진다. 이러한 경우에 약 5분 동안 전극을 증류수에 담가둔 후 막을 세척하여 약 5분 동안 희석된 표준용액에 다시 담가둔다.
7. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
8. 측정하기 전에 농도가 큰 시료(0.1M 이상)는 희석시킨다.
9. 몇 시간마다 재보정한다.

시료의 조건

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 온도의 1℃차이로 약 2%의 오차가 생긴다. 측정온도는 보통 40℃보다 낮아야하지만 연속적으로 측정하지 않은 경우 50℃까지 허용된다.

모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하고 membrane 내부에 녹거나 액체 이온의 exchanger를 추출할 수 있는 유기용매를 포함하지 않아야 한다.

칼슘 이온 전극의 **pH 범위는 3~10**이다. 이 영역에서 벗어난 시료는 NaOH 나 HCl로 pH를 이 영역으로 맞춘다. 방해물질이 존재한다면, 방해물질 란에 설명된 절차를 이용하여 이 방해물질을 제거한다.

측정단위

Calcium의 농도는 parts/million as calcium, parts/million as $CaCO_3$, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측정된다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

ppm Ca^{+2}	ppm $CaCO_3$	moles/liter
4.01	10.0	1.0×10^{-4}
10.00	24.9	2.5×10^{-4}
40.10	100.1	1.0×10^{-3}
400.80	1000.9	1.0×10^{-2}

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ±4%까지 재현할 수 있다. 온도의 변화, 이동, 그리고 noise 같은 요소는 재현성에 영향을 준다. 그러나 재현성은 전극의 작동 범위에 해당하는 농도에 무관하다.

전극의 작동에 영향을 주는 요소

1. 방해물질

표2에 기록되어 있는 양이온이 만약 많은 양으로 존재할 경우, calcium 이온 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차를 발생시킬 뿐 아니라 전극의 drift에 대한 요인이 된다.

기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해를 받을 경우 전극의 drift 발생하고 감응이 느려진다. 전극의 감응을 정상화시키기 위해 전극을 증류수에 5분 동안 그리고 calcium 표준용액에 5분 동안 넣어둔다.

표2. 칼슘의 양에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도

·방해물질 (moles/liter)	10^{-2}M	10^{-3}M	10^{-4}M
Mg^{+2}	$1.0\times10^{+1}$	1.0×10^{0}	1.0×10^{-1}
Zn^{+2}	$1.0\times10^{+1}$	1.0×10^{0}	1.0×10^{-1}
Ba^{+2}	7.0×10^{0}	7.0×10^{-1}	7.0×10^{-2}
K^{+1}	4.0×10^{0}	4.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}
Na^{+1}	2.0×10^{0}	2.0×10^{-1}	2.0×10^{-2}
Ni^{+2}	5.0×10^{-1}	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}
Cu^{+2}	4.0×10^{-1}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}
Fe^{+2}	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-4}
Sr^{+2}	6.0×10^{-2}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-4}
H^{+1}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}
Hg^{+2}	4.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-4}
Pb^{+2}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-6}

방해물질(ppm)	1000ppm $CaCO_3$	100ppm $CaCO_3$	10ppm $CaCO_3$
Mg^{+2}	2.43×10^{5}	2.43×10^{4}	2.43×10^{3}
Zn^{+2}	6.53×10^{5}	6.53×10^{4}	6.53×10^{3}
Ba^{+2}	9.60×10^{5}	9.60×10^{4}	9.60×10^{3}
K^{+1}	1.56×10^{5}	1.56×10^{4}	1.56×10^{3}
Na^{+1}	4.60×10^{4}	4.60×10^{3}	4.60×10^{2}
Ni^{+2}	2.94×10^{4}	2.94×10^{3}	2.94×10^{2}
Cu^{+2}	2.54×10^{4}	2.54×10^{3}	2.54×10^{2}
Fe^{+2}	1.11×10^{4}	1.11×10^{3}	1.11×10^{2}
Sr^{+2}	5.20×10^{3}	5.20×10^{2}	5.20×10^{1}
H^{+1}	1.4 pH	2.4 pH	3.4 pH

2. 착물형성

Sulfate, bicarbonate, 그리고 carbonate는 칼슘 이온과 착물을 형성하는 물질이다. 칼슘이온의 농도, 착물 이온의 농도, 용액의 pH, 그리고 용액의 전체 이온 세기는 착물형성 정도를 결정한다. 착물 형성은 free 칼슘이온 농도를 감소시킨다. 그리고 전극이 free 칼슘 이온에만 응답하기 때문에 정확한 값을 얻을 수 없다. $CaSO_4$의 형성을 피하기 위해, sulfate의 농도는 5×10^{-4}M (50 ppm)보다 낮아야 한다. **용액의 pH가 7보다 낮아야 $CaCO_3$의 형성이나 $CaHCO_3^+$**

착물 형성을 피할 수 있다. 또한 전체 catbonate/bicarbonate 농도가 3×10^{-3}M(280 ppm carbonate)보다 낮아야 한다.

3. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야한다. 1×10^{-3} M 용액일 경우에 1℃ 변화로 4% 오차가 발생한다.
만약 온도의 평형이 이루어졌다면, 칼슘전극은 0-40℃ 온도에서 사용될 수 있다. 실온과 매우 다른 온도에서 측정할 경우에 1시간 정도의 평형 시간을 필요로 하기 때문에 실온에서의 측정이 가장 적합하다. 표 3은 온도에 따른 이론적인 기울기 변화를 나타낸다.

표 3. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (℃)	S
0	27.10
10	28.10
20	29.08
25	29.58
30	30.07
40	31.07

pH 효과

칼슘 전극의 작동 범위는 pH 3~10 이다. 다른 pH에서 사용할 경우 막(membrane)에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다. 수소 이온은 매우 낮은 농도의 칼슘 이온을 측정하는데 방해 원인이 된다. 칼슘 전극의 선택성은 membrane의 di(n-decyl)phosphate 음이온이 칼슘 이온과 결합할 수 있는 능력에 의해 결정된다. 수소 이온이 존재할 경우 di(n-decyl)phosphate와 결합한 칼슘이온이 수소 이온으로 치환된다.

$$[(RO)_2PO_2]_2Ca + 2H^+ \rightleftharpoons 2(RO)_2PO_2H + Ca^{2+}$$

여기서, R은 n-decyl hydrocarbon chain이다.
또한 수산화 이온은 칼슘 이온과 착물을 형성한다.

7. 문제 해결 방법

기본 요소

문제해결에 있어서 가장 중요한 원칙은 system을 구성하는 성분을 교대로 각각 조사한다. System의 구성성분은 1) meter, 2) 유리기구, 3) 전극, 4) 표준용액, 5) 시료, 6) 측정기술 등이다.

1. Meter

Meter의 설명서에 주어진 방법에 따라서 확인한다.

2. 유리기구

유리기구는 증류수로 깨끗이 세척하여 완전히 건조시킨다.

3. 전극

전극의 기울기 확인에 설명된 방법을 이용하여 전극을 확인한다.

1. **전극의 기울기 확인**에 설명된 방법을 실시할 때 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 **측정시 유의사항**을 참고하여 기울기를 재확 인한다.
3. 아직도 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 올바르게 작동하는 전극으로 기울기를 다시 확인한다. 만약 문제가 계속 발생한다면 working reference electrode로 확인한다.
4. 문제가 지속된다면, 표준용액이 불순하거나, 시료가 방해물질을 포함할 경우, 혹은 측정기술에서 생긴 오차로 인한 것이다(아래의 **표준용액 & 시약, 시료,** 그리고 **측정기술** 란을 확인한다).
5. 전극을 test 목적으로 이용할 수 없거나 혹은 사용하는데 있어서 전극이 문제가 발생할 경우 설명서를 보고 다시 확인한다.
   - 전극을 깨끗이 세척한다.
   - 전극을 올바르게 준비한다.
   - 적합한 filling solution을 사용한다.
   - 분석에 사용되고 있는 방법에 따라서 용액의 pH를 맞춘다.
   - 올바르고 정확하게 측정한다.
   - 발생문제와 문제해결방법 란을 재확인한다.

4. 표준 용액 & 시료

예전에 아무 문제없이 이용하였던 측정 방법에서 문제가 발생되었다면 표준용액과 시료를 확인한다. 이러한 문제가 발생했을 경우 항상 표준용액을 다시 준비하는 것이 시간을 절약하는 방법이다. 준비된 표준용액의 오염, 희석의 정확성, 증류수의 순도, 혹은 수학적인 계산착오 등으로 오차가 발생된다.

Ammonium 전극 관리법

1.준비용액

1. 용액을 만들기 위해 필요한 **증류수**
2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 5M NaCl, Cat. No. NH4IS01.**
   (용액내의 이온세기를 일정하게 유지시킴)
   제조 방법 : 증류수로 1L volumetric 플라스크를 반정도 채우고 292 g의 염화나트륨(NaCl)을 넣어 플라스크를 흔들어 녹인다. 플라스크의 1L 표시 부분까지 증류수를 채워 플라스크의 뚜껑을 닫고 여러 번 거꾸로 흔들어서 용액을 혼합시킨다. 시료나 표준용액 100ml에 ISA 2ml를 넣어 back-ground ionic strength 0.1 M용액을 만든다.
3. **pHoenix Ammonium 표준용액, 0.1 M NH_4Cl, Cat. No. NH4AS01.**
   제조 방법 : 5.34 g의 염화 암모늄(NH_4Cl)을 넣어 2)과 동일한 방법으로 만든다.
4. **pHoenix Ammonium 표준용액, 1000 ppm NH_4^+, Cat. No. NH4AS02.**
   제조 방법 : 2.97 g의 염화 암모늄(NH_4Cl)을 넣어 위와 동일한 방법으로 제조한다.

2. 전극 준비과정 및 보관방법

전극 준비

전극의 끝부분을 덮고 있는 고무 뚜껑과 기준전극의 fill hole을 덮고 있는 고무를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 fill hole 바로 아랫부분까지 filling solution을 채운다(막힌 기준전극을 사용할 때에는 이 과정을 생략).
전극을 아래로 흔들어 암모늄 막에 생긴 공기방울을 제거한다. 처음 사용하기 전이나 혹은 오랜 보관 후에, **30분 동안 암모늄 표준용액에 암모늄 전극을 담가둔다.**

전극 보관방법

pHoenix 암모늄 이온 전극을 짧은 시간동안 1×10^{-2}M의 암모늄 표준용액에 보관한다. 3주 이상 보관할 경우, 암모늄 전극을 세척하여 건조시킨 후 전극의 끝부분에 뚜껑을 끼운다. 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 바깥부분)을 filling solution을 빼고 고무를 filling hole에 삽입한다.

3. 측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도(실온)로 유지한다.
2. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석 교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
3. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
4. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 맺혀 있는지를 항상 확인한다. Membrane에 공기방울이 맺혀있을 경우 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.
5. 암모늄 전극 membrane의 표면이 오염되었을 경우 전극의 감응이 느리다. 이러한 경우에 약 5분 동안 전극을 증류수에 담가둔 후 membrane을 세척하여 약 5분 동안 희석된 표준용액에 다시 담가둔다.
6. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
7. 농도가 큰 시료(0.1M 이상)를 측정할 경우에는 측정 전에 희석시킨다.

시료의 조건

시료와 표준용액은 같은 온도에서 측정해야 한다. 온도의 1℃차이로 약 2%의 오차가 생긴다. 측정온도는 40℃보다 낮아야 하지만 예외적으로 연속적인 측정이 아닐 경우는 50℃까지 허용된다.

모든 시료와 표준용액은 수용액 상태이어야 하고 유기용매를 포함하지 않아야 한다.

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 전극측정을 ±2%까지 재현할 수 있다. 온도의 변화, 이동, 그리고 noise 같은 요소는 재현성에 영향을 준다. 그러나 재현성은 전극의 작동 범위에 해당하는 농도에 무관하다.

전극의 작동에 영향을 주는 요소

1. 방해물질

표2에 기록되어 있는 양이온은 만약 많은 양이 존재할 경우 암모늄 이온 전극을 사용할 때 측정을 방해하여 오차[1)]를 발생시키고 전극의 drift(읽는 값이 계

속 변함)에 대한 요인이 된다.

기록되어 있는 이온으로부터 큰 방해를 받을 경우 전극의 drift가 발생하고 감응이 느려진다. 이러한 경우에는 전극을 증류수에 1시간 동안 그리고 암모늄 표준용액에 2시간 동안 담가놓는다.

표 2. NH_4Cl의 양에 따라 10% 오차를 발생시키는 방해물질의 농도 ; 이온세기의 background는 0.12 M NaCl이다.

방해물질(moles/liter)	10^{-2}M NH_4^{+1}	10^{-3}M NH_4^{+1}	10^{-4}M NH_4^{+1}
Cs^{+1}	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-4}	3.0×10^{-5}
K^{+1}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-4}
Tl^{+1}	6.0×10^{-2}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-4}
H^{+1}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}
Ag^{+1}	$1.0\times10^{+1}$	1.0	1.0×10^{-1}
$+Tris^{+1}$	$1.0\times10^{+1}$	1.0	1.0×10^{-1}

$+Tris^{+1}$은 tris(hydroxymethyl)aminomethane이다.

방해물질(ppm)	100 ppm NH_4^{+1}	10 ppm NH_4^{+1}	1 ppm NH_4^{+1}
Cs^{+1}	1.0×10^{2}	1.0×10^{1}	1.0
K^{+1}	2.7×10^{2}	2.7×10^{1}	2.7
Tl^{1}	3.1×10^{3}	3.1×10^{2}	3.1×10^{1}
H^{+1}	1.6pH	2.6pH	3.6pH
Ag^{+1}	2.7×10^{5}	2.7×10^{4}	2.7×10^{3}
$+Tris^{+1}$	3.1×10^{5}	3.1×10^{4}	3.1×10^{3}
Li^{+1}	3.5×10^{4}	3.5×10^{3}	3.5×10^{2}
Na^{+1}	1.1×10^{5}	1.1×10^{4}	1.1×10^{3}

4. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 같은 온도로 유지되어야한다. 1×10^{-3} M 용액일 경우에 1℃ 변화로 2% 오차가 발생한다.
만약 온도의 평형이 이루어졌다면, 암모늄 이온 전극은 연속적으로 0-50℃ 온도에서, 연속적인 측정이 아닐 경우 40~50℃에서 사용될 수 있다. 실온과 매우 다른 온도에서 측정할 경우에 1시간 정도의 평형 시간을 필요로 하기 때문

에 실온에서의 측정이 가장 적합하다. 표 3은 온도에 따른 이론적인 기울기 변화를 나타낸다.

표 3. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (℃)	S
0	54.20
10	56.18
20	58.16
25	59.16
30	60.15
40	62.13
50	64.11

pH 효과

전극이 넓은 pH 영역 전체에서 이용될 수 있더라도 낮은 농도의 암모늄을 측정할 경우 수소이온이 방해물질로써 작용한다. 표3은 낮은 농도의 측정이 수소 이온의 방해로 생기는 10% 오차를 제외한 또 다른 오차 없이 측정될 수 있는 최소한의 pH를 결정하는데 이용된다.

7. 문제 해결 방법

기본 요소

문제해결에 있어서 가장 중요한 원칙은 system을 구성하는 성분을 교대로 각각 조사한다. System의 구성성분은 1) meter, 2) 전극, 3) 표준용액, 4) 시료, 5) 측정기술 등이다.

1. Meter

Meter는 오차의 요인을 제거할 수 있는 가장 기본적인 구성성분이다. 대부분의 meter는 설명서에 있는 절차를 확인하는 기구로 제공되고 문제해결을 위해 필요하다. 앞에서 설명된 방법을 고려하여 지시된 바와 같이 meter가 작동하는지 그리고 모든 단계에서 안정한지를 확인한다.

2. 전극

1. 전극을 증류수로 깨끗이 세척한다.
2. 전극은 **전극의 기울기 확인**을 실행한다.
3. 전극이 이 방법를 만족하지 않는다면 **측정시 유의사항**을 참고한다.
4. 만약 전극의 안정성과 기울기를 확인하였으나 문제가 계속 나타난다면

표준용액이 불순하거나, 시료가 방해물질을 포함할 경우, 혹은 착물을 형성하거나 측정기술에서 생긴 오차로 인한 것이다(아래의 **표준용액**, **시료**, 그리고 **측정기술**을 확인한다).

5. 결함이 있는 전극을 교체하기 전에 설명서를 보고 다시 확인한다.
   - 전극을 깨끗이 세척한다.
   - 전극을 올바르게 준비한다.
   - 적합한 filling solution, ISA, 그리고 표준용액을 사용한다.
   - 올바르게 측정한다.
   - 발생문제와 문제해결방법을 재확인한다.

4. 표준 용액

표준용액은 결과에 많은 영향을 준다. 문제가 발생했을 경우, 항상 표준용액을 다시 준비하는 것이 시간을 절약하는 방법이다. 오차는 준비된 표준용액의 오염, 희석의 정확성, 증류수의 순도, 혹은 농도의 계산에 있어서 수학적인 계산착오 등으로 발생한다.

5. 시료

만약 전극이 표준물질에서만 올바르게 작동하고 시료에서 작동하지 않은 경우 가능한 방해물질, 착물형성 물질, 혹은 감지하는 전극이나 기준전극의 응답에 영향을 주거나 물리적으로 방해를 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 만약 가능하다면 시료의 성분과 문제를 확인한 후, **시료의 조건**과 **방해물질**을 다시 읽어본다. 문제를 제거하기 위해 test 이전에 시료의 조성을 결정한다.

6. 측정 기술

시료에 적합한 분석방법을 확인한다. 직접 측정은 선택된 방법으로서 항상 측정할 수 있는 것은 아니다. 만약 낮은 농도에서 작동한다면 낮은 농도의 측정기술을 사용했는지 확인한다. 또한 예상된 이온의 농도가 전극의 검출한계에 있는지를 확인한다. 만약 문제가 계속 발생한다면 작동 방법과 설명서
를 다시 보고 적절한 측정이 이루어졌는지를 확인한다.

발생문제에따른문제해결방법

발생 문제	요인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	Meter의 설명서를 참조한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 담가 공기방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	암모늄 표준용액에 전극을 보관한다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
	filling solution 양이 너무 적다.	filling solution을 fill hole 바로 아래 부분까지 채운다.
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter의 확인 방법을 실시하여 조사한다. (meter 설명서 참고)
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution으로 채워지지 않음	기준전극이 filling solution으로 채워져 있는지를 확인한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 담겨있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	semi-log 종이의 눈금이 바르 지 않음	가로축에 mV를 표시하고 세로축에 로그형태로 농도를 표시한다. 각 decade가 증가함에 따라 농도가 증가하는지를 확인한다.
	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. 10^{-3}M = 17 ppm NH_3 = 14 ppm N
	측정한 시료가 다음 측정할 시료에 들어감	시료를 측정하고 전극을 깨끗이 세척한 후 다음 시료를 측정한다.
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 방해물질에 노출되어있다	암모늄표준용액에 전극을 보관한다.
	적합하지않은 internal filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.
기울기가 낮거나 얻어지지 않음	표준용액이 오염되었거나 잘못 만들어짐	새로운 표준용액을 준비한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	표준용액을 ISA로써 사용함	ISA를 사용한다.
	전극의 결함	전극이 제대로 작동하는지 확인한다(전극의 작동을 참조).
	방해물질에전극이노출되어있다	암모늄표준용액에 전극을 보관한다
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.

Silver/Sulfide 전극 관리법

1.준비용액

1. 용액 준비를 위한 **증류수**. Sulfide 표준물질과 SAOB의 준비에 사용 되는 물은 공기와 차단시킨다.

Silver ion 측정에 사용되는 용액

2. **pHoenix Ionic Strength Adjuster, 5M $NaNO_3$, Cat. No. AGSIS01.**

제조 방법 : 1L volumetric flask에 증류수를 반정도 채워 sodium nitrate, $NaNO_3$ 425 g을 넣은 후 플라스크를 흔들어 고체를 녹인다. 증류수로 표시부분까지 채워 플라스크에 뚜껑을 덮고 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 거꾸로 흔들어준다.

3. **pHoenix Silver Standard, 0.1M AgNO3, Cat. No. AGSAS01.**

제조 방법 : 가루로 된 silver nitrate는 150 ℃ 오븐에서 1시간 동안 건조시킨다. 1L flask에 증류수를 반정도 채우고 건조된 silver nitrate 16.99 g을 넣어 플라스크를 흔들어 녹인 후 증류수를 표시부분까지 채운다. 플라스크에 뚜껑을 덮고 용액을 혼합시키기 위해 거꾸로 여러 번 흔들어준다. 용액을 갈색병에 넣어 완전히 밀폐시킨 후 어두운 곳에 저장한다.

4. **pHoenix Silver Standard, 1000 ppm, as Ag^+, Cat. No. AGSAS02.**

제조 방법 : 위와 동일한 방법으로 하여 제조한다. Silver nitrate 1.57 g 사용.

5. **Chloride Titrant, 2.82×10^{-3}M $AgNO_3$.**

제조 방법 : 위와 동일한 방법으로 제조한다. Silver nitrate 0.479 g 사용.

Sulfide ion 측정에 사용되는 용액

2. **pHoenix Sulfide Anti-Oxidant Buffer (SAOB), Cat. No. AGSIS02.**

이 용액의 색은 투명한 색과 yellow-brown 사이에 있어야 한다. 용액이 어두운 갈색으로 변화할 경우 산화되었으므로 사용할 수 없다. 완전히 마개를 한 병에 새로 준비한 SAOB를 보관한다.

제조 방법 : 1L volumetric flask에 반정도 증류수를 채우고 10 M NaOH 200 ㎖, ascorbicacid 35 g, 그리고 disodium EDTA 67 g을

넣어 고체가 완전히 용해될 때까지 흔들어 녹인 후 증류수를 표시부분까지 채운다.

3. **pHoenix Lead Perchlorate Solution, 0.1M, Cat. No. PB2AS01.**
   이 용액은 sulfide 표준용액의 적정에 사용된다.

4. **Sulfide 표준용액**
   제조 방법 : 증류수 100 ㎖에 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 100 g을 넣어 흔들어서 녹인 후 완전히 밀폐된 병에 저장하여 후드에 하룻밤동안 놓아둔다(저장용 표준용액).

   1L volumetric flask에 저장용 표준용액 10 ㎖를 넣고 SAOB 500 ㎖를 첨가한 후 증류수로 표시부분까지 채워 weekly sulfide 표준용액을 준비한다.

   여기에서 농도, C는 표준용액 10 ㎖를 0.1M lead perchlorate로 적정하여 결정된다. Silver/Sulfide 이온 전극(그리고 기준전극)을 사용하여 종말점을 확인한다. 계산은 다음과 같다.

$$C = 3206(V_t/V_s)$$

where,

C = 농도(as ppm sulfide)
V_t = 종말점에서 적정 부피
V_s = 사용된 표준용액의 부피(10 ㎖)

다른 표준용액은 weekly 표준용액을 serial 희석하여 매일 새로 준비한다. 표준용액10 ㎖를 100 ㎖ volumetric flask에 넣어 SAOB 45 ㎖를 첨가한 후 증류수로 표시부분까지 희석하여 10배 희석용액을 준비한다.

2. 전극의 준비과정 및 보관방법

전극의 준비

전극의 끝부분에 덮여있는 고무 뚜껑과 기준 전극의 filling 구멍을 덮고 있는 고무밴드를 뺀다. Combination 전극이나 기준전극의 fill hole의 바로 아래 부분까지 filling solution을 채운다(막혀있는 기준전극을 사용할 때에는 이 과정을 생략). 전극에 연결한다.

전극의 보관방법

pHoenix Silver/Sulfide 전극은 1.0×10^{-2}M silver(혹은 sulfide) 용액에 짧은 시간동안 보관한다. 만약 더 오랜 시간동안(2주 이상) 보관할 경우 전극의 sensing pellet을 세척하여 건조시킨 후, protective cap으로 membrane의 끝부

분을 끼운다. 만약 filling solution을 다시 채울 수 있다면 combination 전극의 기준전극 부분(혹은 기준전극의 외부 chamber)에서 filling solution을 버리고 filling hole 위에 고무를 삽입한다.

3. 측정시 유의사항

측정시 유의사항

1. 모든 시료와 표준용액은 같은 온도, 즉 실온으로 유지되어야 정확한 측정이 가능하다. 1℃ 온도차로 인해 2% 측정오차가 발생한다.
2. 정확한 측정을 위해서 일정한 속도로 저어준다. 자석교반기는 용액의 온도를 변화시키기에 충분한 열을 발생시키므로 비이커와 교반기 사이에 스티로폼 같은 절연체를 넣어 이러한 영향을 제거한다.
3. 모든 silver 시료와 silver 표준용액은 빛을 피해 보관해야 한다.
4. Sulfide 시료는 SAOB로 1:1 희석한다.
5. 증류수로 전극을 항상 깨끗이 세척하여 건조시킨다. 오염을 방지하기 위해 깨끗하고 건조된 종이를 사용한다.
6. 전극감응이 느릴 경우 막에 침전물이 있다는것을 나타낸다. 그러한 침전물을 polishing paper를 사용하여 제거한다. 전극의 감응을 참고한다.
7. 낮은 농도의 silver 측정에서는 plastic labware를 사용한다.
8. 이온 세기가 큰 시료를 측정하는 경우에 시료와 비슷한 조성의 표준물질을 준비한다.
9. 표준용액이나 시료에 전극을 넣었을 때 막(membrane)에 공기방울이 있는지를 항상 확인한다. 공기방울이 membrane에 맺혀 있으면 전극을 다시 용액에 넣어 공기방울을 제거한다.

시료의 조건

모든 시료는 수용액이어야 하고 epoxy 전극을 용해시킬 수 있는 유기물질을 포함하지 않아야 한다. 유기 용매는 epoxy 전극의 몸체를 녹이거나 전극 몸체와 sensing crystal이 강하게 결합할수 있다. 자주 측정하지 않을 경우, methanol, benzene, 혹은 acetone을 포함하는 용액도 사용 가능하다.

시료와 표준용액은 같은 온도(80℃이하)에서 측정해야 한다. Sulfide를 포함하는 시료는 HS^{-1}과 H_2S를 S^{-2} 로 전환시키기 위해 SAOB를 첨가해야 하고 silver를 포함하는 시료는 pH 8 이하로 맞춰 OH^{-1}과의 반응을 피한다. Silver 시료는 필요하다면 1M HNO_3로 산성화한다. 수은은 silver 시료에 존재하지 않으며 HgS와 Hg_2S가 불용성이기 때문에 수은은 sulfide 시료에도 존재하지 않는다. 다른 방해물질 또한 존재하지 않는다. 만약 존재한다면 **방해물질**과

전극의 감응에 설명된 방법을 이용하여 제거한다.

측정단위

Silver와 sulfide의 농도는 parts/million, equivalents/liter, moles/liter, 혹은 다른 농도 단위로 측
정된다. 표 1은 농도단위를 나타낸다.

표 1. 농도 단위 변환 factors

ppm S^{-2}	ppm Ag^{+1}	$N(S^{-2})$	$M(Ag^{+1})$
321.0	1079.0	2.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}
100.0	---	6.23×10^{-3}	3.12×10^{-3}
32.1	108.0	2.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}
---	100.0	1.84×10^{-3}	9.27×10^{-4}
3.2	10.8	2.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}

4. 전극의 특성

재현성

만약 전극을 매 시간 보정한다면 측정을 ±2%까지 재현할 수 있다. 온도의 변화, 이동, 그리고 noise 같은 요소는 재현성에 영향을 준다. 그러나 재현성은 전극의 작동 범위에 해당하는 농도에 무관하다.

전극의 작동에 영향을 주는 요소

1. 방해물질

Silver 금속의 표면 층은 강한 환원제에 의해 형성된다. 만약 불용성 salt(염)을 형성하는 이온이 높은 농도로 시료에 존재한다면 membrane에 침전될 것이다. 이러한 경우에 membrane을 닦아서 복구시킨다. Membrane을 닦는 방법은 전극의 감응을 확인한다.

모든 silver 시료는 mercury를 포함하지 않아야 한다. Sulfide 시료는 HgS와 Hg_2S의 높은 불용 때문에 mercury를 포함하지 않는다. 생물학적인 시료와 음식에서 단백질은 silver 이온을 측정하는데 방해작용을 한다. 그러나 이러한 단백질의 방해작용은 1M HNO_3를 이용하여 pH 2~3으로 용액을 산성화함으로써 제거할 수 있다.

2. 착물 형성

Sulfide 혹은 silver 이온의 전체 농도는 용액에서 착물을 이루거나 결합된 이온(C_c)과 free ions(C_f)로 구성된다.

$$C_t = C_f + C_c$$

전극은 단지 free ion에만 감응하기 때문에 용액 내에 착물을 형성하는 물질이 존재하면 이온의 측정 농도를 감소시킨다.
Silver 이온은 여러 화합물 특히 cyanide, thiosulfate, ammonia 그리고 EDTA 같은 킬레이트제와 물을 형성한다.
Sulfide 이온은 수소 이온(HS^{-1}과 H_2S)과 착물을 형성한다. Sulfide 이온은 sulfur(S_2^{-2}, S_3^{-2}, S_4^{-2}, etc.) 그리고 tin, arsenic, antimony ion과 용해성 착물을 형성한다.

3. 온도의 영향

전극의 전위가 온도에 영향을 받기 때문에 표준용액과 시료는 서로 ±1% 이내에 있어야 한다. 전극이 용해도 평형에 의존하기 때문에 기준 전극 전위의 절대값은 온도에 따라서 천천히 변화한다. 극의 기울기는 Nernst equation에서 factor "S"로 나타내고 온도에 따라 변화한다. 표 2는 각 이온에 대해서 Nernst equation에서 "S" 값을 기록한 것이다.

표 2. 온도에 따른 전극의 기울기 값

온도 (℃)	S^{-2}	Ag^{+1}
0	27.1	54.2
10	28.1	56.2
20	29.1	58.2
25	29.6	59.2
30	30.1	60.1
40	31.1	62.1

만약 온도의 변화가 발생한다면, 전극을 다시 보정해야 한다.
온도의 평형이 이루어졌을 경우, pHoenix Silver/Sulfide Ion Electrode에 대한 온도 범위는 0~80 ℃이다. 만약 온도가 실온으로부터 상당히 떨어져 있다면 1시간까지 평형시간을 필요로 한다.

pH 효과

Silver는 암모니아가 없는 염기성 용액에서 hydroxide(수산화) 이온과 반응하

여 Ag_2O 침전물을 형성한다. 모든 용액을 약한 산성으로 유지하여 이러한 침전을 피할 수 있다. 만약 필요하다면, 1M HNO_3를 이용하여 silver 용액의 pH를 8 미만으로 맞춘다.

수소 이온은 sulfide 이온과 착물을 형성하여 bisulfide 이온(HS^{-1})과 hydrogen sulfide (H_2S)가 형성된다. pH가 낮아짐에 따라서도 더 많은 양의 sulfide 이온이 착물을 형성한다. Free sulfide 이온(S^{-2})이 단지 강염기성의 용액에서만 존재하기 때문에, sulfide를 포함하는 모든 시료에서 SAOB를 사용함으로써 S^{-2} 이온의 농도가 일정하게 유지된다. 산성 영역에서 sulfide는 명백히 H_2S 형태로 존재하는 반면, pH 6~12에서는 거의 모든 sulfide가 HS^{-1} 형태로 존재한다.

7. 문제해결 방법

1. Glassware (비이커, 피펫, 뷰렛 등등)

정확한 측정을 하기 위해서는 glassware가 항상 깨끗해야 한다. Glassware는 순한 세척제로 깨끗이 닦아 증류수로 세척하여 완전히 건조시킨다.

2. 전극

전극의 기울기 확인에 설명된 방법을 이용하여 전극을 확인한다.

1. **전극의 기울기를 확인**할 때 증류수를 사용하였는지 확인한다.
2. 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 **측정시 유의사항**과 전극의 감응을 참고하여 기울기를 다시 확인한다.
3. 아직도 전극이 예상되는 것과 같이 감응하지 않는다면 올바르게 작동하는 silver/sulfide ion 전극으로 기울기를 다시 확인한다. 만약 문제가 계속 발생한다면 working reference electrode로 확인한다.
4. 문제가 지속된다면, 표준용액이 불순하거나, 시료가 방해물질을 포함할 경우, 혹은 측정기술에서 생긴 오차로 인한 것이다(아래의 **표준용액 & 시약, 시료,** 그리고 **측정기술**을 확인한다).
5. 전극을 test 목적으로 이용할 수 없거나 혹은 사용하는데 있어서 전극이 문제가 발생할 경우 설명서를 보고 다시 확인한다.
   - 전극을 깨끗이 세척한다.
   - 전극을 올바르게 준비한다.
   - 적합한 filling solution을 사용한다.
   - 적절한 ISA를 사용하여 용액의 pH와 이온세기를 맞춘다.
   - 올바르고 정확하게 측정한다.
   - 발생문제와 문제해결방법을 재확인한다.

3. 표준 용액 & 시료

예전에 아무 문제없이 이용하였던 측정 방법에서 문제가 발생되었다면 표준용액과 시료를 확인한다. 이러한 문제가 발생했을 경우 항상 표준용액을 다시 준비하는 것이 시간을 절약하는 방법이다. 준비된 표준용액의 오염, 희석의 정확성, 증류수의 순도, 혹은 수학적인 계산착오 등으로 오차가 발생된다.

4. 시료

만약 전극이 표준물질에서만 올바르게 작동하고 시료에서 작동하지 않은 경우 가능한 방해물질, 착물형성 물질, 혹은 감지하는 전극이나 기준전극의 감응에 영향을 주거나 물리적으로 방해를 일으키는 물질이 있는지를 확인한다. 문제를 제거하기 위해 test 이전에 시료의 조성을 확인한다(**시료의 조건**과 **방해물질**을 다시 읽어본다).

5. 측정 기술

전극의 검출한계를 벗어났는지 확인한다. 그리고 분석방법을 정확히 이해하고 이 분석방법이 시료에 적합한지 확인한다. 전극의 **기울기 확인**과 **전극의 특성**을 다시 읽어본다.

발생문제에 따른 문제해결 방법

발생 문제	요인	문제해결방법
Meter에 표시되는 값이 영역을 벗어남	meter의 결함	meter 설명서를 참조한다.
	전극의 결함	전극의 작동 란을 확인한다.
	전극이 적절히 연결되지 않음	전극을 빼고 다시 연결
	기준 전극이 filling solution으로 채워지지 않음	Reference filling solution을 다시 채운다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺힘	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극이 용액에 넣어져 있지 않음	전극을 용액에 넣는다.
Meter에 표시되는 값이 안정하지 않음(값이 계속 변함)	meter의 결함	meter 설명서를 참고하여 확인한다.
	ISA가 사용되지 않음	추천된 ISA를 사용한다.
	membrane(막)에 공기방울이 맺혀 있다.	전극을 용액에 다시 넣어 공기방울을 제거한다.
	전극의 결함	전극을 교체한다.
	전극이 방해물질에 노출되어 있다.	전극을 silver 혹은 sulfide 표준용액에 담가둔다.
	meter와 교반기가 바닥에 놓여 있지 않다.	meter와 교반기를 바닥에 놓는다.
Drift (meter에 표시되는 값이 한 방향으로 천천히 변함)	시료와 표준용액의 온도가 다르다.	측정하기 전에 용액을 실온으로 맞춘다.
	전극이 착물을 형성하는 물질에 노출되어 있다.	착물형성 란을 확인한다.
	적합하지 않은 내부 filling solution	추천된 filling solution을 사용한다.
보정곡선은 올바르게 얻어졌으나 잘못된 값을 얻음	semi-log 종이의 눈금이 바르지 않음	가로축에 mV를 표시하고 세로축에 로그형태로 농도를 표시한다. 각 decade가 증가함에 따라 농도가 증가하는지를 확인한다.
	잘못된 표시	mV 값이 정확히 표시되어 있는지를 확인한다.
	표준용액이 맞지 않음	표준용액을 다시 준비한다.
	잘못 사용된 단위	변환 계수가 바르게 적용되었는지 확인한다. 1×10^{-3}M = 32.1 ppm as S^{-2} = 2.0×10^{-3} N(S^{-2}) ; 1.0×10^{-3}M = 108 ppm Ag^{+1}
	시료내에 착물을 형성하는 물질이 포함되어 있다.	착물형성 란을 확인한다