

유리염소 측정을 위한 일회용 스트립 센서

김승기 · 강태영 · 차근식 · 남학현* · 신재호*

광운대학교 화학과

(2012년 11월 16일 접수 : 2012년 11월 26일 채택)

Disposable Strip-type Sensors for Detection of Free Chlorine

Seung Ki Kim, Tae Young Kang, Geun Sig Cha, Hakhyun Nam*, and Jae Ho Shin*

Department of Chemistry, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received November 16, 2012 : Accepted November 26, 2012)

초 록

수질 분석에서 염소 소독제 잔류량 측정은 세균학적 안전성 확보와 염소의 과다 주입을 억제하기 위한 수단으로 매우 중요한 의미를 갖는다. 이러한 휴대용 잔류염소 측정기 개발을 위한 일회용 유리염소 스트립 센서를 스크린 프린팅 기술을 이용한 탄소 전극으로 제작하였다. 탄소 전극은 금과 백금 전극에 비해 결합염소(특히 NH_2Cl) 방해종에 대한 영향이 적었으며, -0.3 V (vs. Ag/AgCl) 인가전위에서 유리염소에 대해 안정한 감응성을 나타냈다. 이렇게 제작된 탄소 전극에 모세관현상으로 일정량의 시료를 재현성 있게 도입할 수 있는 유로구조를 갖는 일회용 스트립 센서로 제작하였고, 잔류 유리염소의 분석에 적용하였다.

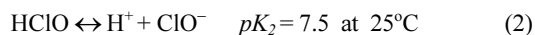
Abstract : The measurement of residual chlorine as a disinfectant is very important to ensure the safety against the pathogenic microbes and to suppress injection. The portable free chlorine sensor was fabricated with a disposable strip format by a screen printing method. The strip sensors prepared with a carbon- Ag/AgCl (cathode-anode) combination exhibited less interfering responses towards combined chlorine species(especially NHCl_2) and oxygen than the sensors prepared with other metals(i.e., gold and platinum). Free chlorine was determined chronoamperometrically with carbon-based electrodes at an applied potential of -0.3 V (vs. Ag/AgCl). A channel was built on the strip-type electrode for easy sampling, and the resulting strip sensors were employed to determine the concentrations of residual free chlorine.

Keywords : Chlorination, Free chlorine sensor, Strip sensor, Screen printing method, Chronoamperometry

1. 서 론

물 속의 염소(Cl_2)는 물의 pH에 따라 차아염소산(HClO)이나 차아염소산 이온(ClO^-)으로 존재한다(Eq. 1, 2). 이들 염소 성분을 유리염소(free chlorine)라고 하며, 일반적인 수질의 pH인 6.5~8에서는 주로

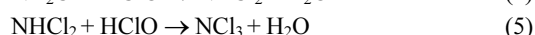
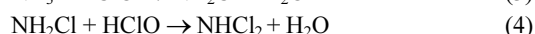
HClO 와 ClO^- 형태로 존재한다.^{1,2)}



이들 화합물 중 HClO 은 활성염소(active chlorine)라 하며 강한 산화력과 소독력을 갖는다. 이러한 활성

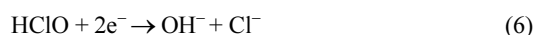
*E-mail: namh@kw.ac.kr,
jhshin@kw.ac.kr

염소는 반응력이 강하여 물 속의 암모니아나 유기성 질소 화합물과 반응하여 결합염소(combined chlorine)를 생성한다(Eq. 3-5). 따라서 물 속에 잔류하는 염소 성분은 유리염소와 결합염소를 모두 말하며, 일반적인 음용수(pH 6.5~8.0)에는 HClO , ClO^- , NH_2Cl , 그리고 NHCl_2 형태의 잔류염소가 존재한다.^{1,2)}



수처리 과정 중 염소 소독은 음용수의 세균학적인 안전을 확보하기 위한 살균과정으로 국민 보건과 직결되어 있으며, 염소는 소독 처리 후에도 잔류염소로서 수중에 남아 있어 송배수 중에 세균의 재 오염을 방지하여 안전하게 급수할 수 있다.³⁾ 그러나 과다한 염소 주입은 발암성 물질인 트리할로메탄(trihalomethane, THM)의 증가와도 관련이 있어 염소 소독제 농도 관리에 매우 신중을 기해야 한다.⁴⁻⁶⁾ 따라서 염소 소독제 잔류량 측정은 세균학적 안전성 확보와 과다 주입을 억제하기 위한 수단으로 매우 중요하다.

염소 소독은 정수장 관리뿐만 아니라 소단위 음용수 처리장, 공공장소의 용수, 실내의 수영장의 욕수, 지하수 등에 대한 수질관리를 위해 사용되고 있으나 비숙련된 관리자들에 의해 정량적인 소독제 투입과 이에 따른 검사가 제대로 이루어지지 않고 있다. 이러한 현장에 주로 사용되는 잔류염소 측정기는 대부분 stabilized neutral orthotolidine method(SNORT법), N,N-diethyl-p-phenylenediamine method(DPD법) 등과 같은 발색법(colorimetric method)을 이용하는 것으로 시료 전처리가 필요하여 사용자의 숙련도에 따라 측정값의 오차가 발생하는 단점이 있다.⁷⁾ 이러한 단점을 개선하여 비숙련자도 손쉽게 빠르게, 그리고 정확한 잔류염소량을 측정할 수 있는 측정방법으로 전기화학 방식의 센서를 이용한 연구가 다양하게 진행되어 왔다.⁸⁻¹¹⁾ 전류법 전극을 사용하는 전기화학방식의 센서들은 시료 전처리 없이 유리염소를 직접 측정(주로 환원전류를 측정) 할 수 있으며(Eq. 6), 2차 오염을 발생시키지 않고, 센서의 소형화가 가능하여 휴대용 측정기 개발이 용이한 장점을 가지고 있다.¹²⁻¹⁵⁾



본 연구에서는 휴대용 측정기에 사용할 수 있는 일회용 유리염소 측정 스트립 센서를 개발하였다. 박막(thin-film) 기술과 후막(thick-film) 기술을 이용하여 금(gold, Au), 백금(platinum, Pt) 및 탄소(carbon, C)

전극을 제작하여 유리염소에 대한 전기화학적 감응 특성을 비교하여 최적화된 스트립 센서를 제작하였다. 또한 시료의 pH에 따른 영향을 줄이고 전극이 최적화된 일정한 pH 조건에서 작동하게 하기 위해 전극 위에 완충층(buffered layer)을 도입하였으며, 센서 내 유로구조를 형성하여 일회용 스트립 센서로의 적용 가능성을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 시료

스트립 전극제작에 사용된 전도성 탄소반죽(conductive carbon paste)은 DuPont사(Wilmington, DE, USA)의 제품(BQ922)을, 전도성 은반죽(conductive silver paste)은 Asahi사(Tokyo, Japan)의 제품(LS-506J)을, 절연반죽(insulation paste)은 (주)서울화학연구소(Seoul, Korea)의 제품(SCR-505G)을 사용하였다. Cl_2 표준용액 제조를 위한 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (calcium hypochlorite)는 Aldrich사(St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다. Cl_2 용액은 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 를 탈이온수에 녹여 100 mg/L Cl_2 용액으로 조제하였고, 제조한 용액은 하루 이상 보관하지 않고, 매 실험 시 새로 제조하였다. 질소 기체 시료는 초고순도(순도 99.999%)를 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 시약 등은 특급 또는 분석등급에 준하는 것을 사용하였으며, 모든 용액의 제조에는 탈이온수(저항 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, Yamato Millipore WQ 500)를 사용하였다.

2.2. 장치

탄소와 은 전극 제작을 위한 스크린 프린터(screen printer)는 Marubeni사(Tokyo, Japan)의 제품(LS-150)을 사용하였고, 백금과 금 전극 제작을 위한 플라즈마 스퍼터(plasma sputter)는 Torr International사(New Windsor, NY, USA)의 제품(LVC-76)을 사용하였다. 전압전류법(voltammetry), 전류법(amperometry)을 이용한 센서의 전기화학적 특성은 CH Instruments사(Austin, TX, USA)의 Electrochemical Analyzer (Model 600B)를 사용하여 측정하였다. 전위차법(potentiometry) 측정은 Kosentech사(Busan, Korea)의 16-Channel Multi pH/Ion Meter(Model KST101-1)를 사용하였고, 측정에 사용된 재래식 기준전극은 Orion사(Waltham, MA, USA)의 Double-Junction Ag/AgCl 전극(Model-90-02)을 사용하였다.

2.3. 전극물질 특성 연구를 위한 전극체 제작

전극물질 특성 평가를 위한 전극체는 캐소드(cathode)와 애노드(anode)의 전극 구성물질에 따라 6

Table 1. Various electrode configurations prepared for evaluating materials properties comprising cathode and anode

Type ^a	Material of cathode	Material of anode	Electrode model
Pt-Pt	Platinum (Pt)	Platinum (Pt)	Electrode I
Pt-Ag/AgCl		Silver/silver chloride (Ag/AgCl)	
Au-Au	Gold (Au)	Gold (Au)	
Au-Ag/AgCl		Silver/silver chloride (Ag/AgCl)	Electrode II
C-C	Carbon (C)	Carbon (C)	
C-Ag/AgCl		Silver/silver chloride (Ag/AgCl)	Electrode III

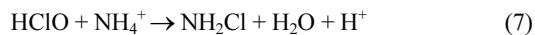
^aMaterial combination comprising cathode-anode.

가지 전극 타입(캐소드-애노드 순서; Pt-Pt, Pt-Ag/AgCl, Au-Au, Au-Ag/AgCl, C-C, C-Ag/AgCl)의 특성을 조사하기 위하여 3가지 모델의 전극(Electrode I, Electrode II, Electrode III)을 제작하였다(Table 1, Fig. 1). 스트립 전극 제작은 전극 지지체로 사용된 polyester(PE) 필름 위에 백금(Pt), 금(Au) 또는 탄소(C) 전극을 형성한 후, 은/염화은(silver/silver chloride, Ag/AgCl) 전극을 추가로 형성하였다. PE 필름은 한국 3M사(Seoul, Korea)의 제품을 사용하였다. 백금과 금 전극은 스퍼터링 방법으로 제작되었고, 제작과정은 플라즈마 스퍼터 안의 고정 틀 밑에 PE 필름을 고정시킨 후 진공상태에서 아르곤 가스(순도 99.999%)를 주입하고 금속 입자를 방출시켜 금속 박막을 증착시켰다: 작동 압력 = 8.0×10^{-6} torr, 증착 속도 = 150 Å/min. 탄소 전극은 PE 필름 위에 탄소박막을 스크린 프린터를 사용하여 인쇄하였다. 각 전극의 캐소드의 지름은 공통적으로 3.2 mm로 제작하였다. 제작된 백

금 전극(Electrode I), 금 전극(Electrode II), 그리고 탄소 전극(Electrode III)에 은/염화은 전극을 형성하기 위하여 다시 은 반죽을 인쇄한 후 140°C에서 10분간 경화시켰다. 절연막은 절연반죽을 인쇄한 후 140°C에서 10분간 경화시킨 후 경화된 은 전극을 30% FeCl₃ 용액에 30분 정도 담가 표면을 은/염화은 전극이 되도록 처리하였다.

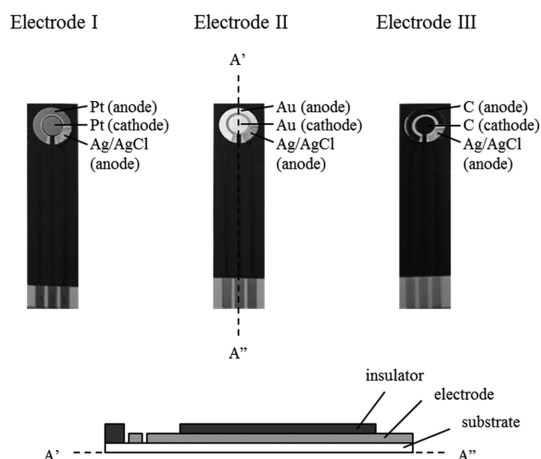
2.4. 전기화학적 특성 조사

CH Instruments Electrochemical Analyzer를 통해 전압전류법과 전류법으로 전극의 전기화학적 특성을 조사하였다. 바탕용액(background solution)은 0.1 M KCl을 포함하는 0.05 M phosphate(pH 6.8) 완충용액을 사용하였다. 유리염소(HClO) 측정은 0.05~5 mg/L 유리염소 용액을 주입하였고, 결합염소에 의한 방해작용 평가를 위해 5.0 mg/L NH₂Cl 용액을 주입하였다. NH₂Cl 용액의 제조는 아래 화학식 7과 같이 유리염소인 차아염소산에 2.8 mM NH₄Cl 용액을 첨가하여 5.0 mg/L NH₂Cl을 생성시켰다.¹⁶⁻¹⁸⁾ NH₄⁺와 HClO(또는 ClO⁻)의 반응은 정량적으로 1대1로 일어나 NH₂Cl을 생성하며, 생성된 NH₂Cl은 1시간 이상 그 형태를 유지하는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 필요할 경우 바탕용액 내 용존 산소는 질소기체를 불어넣어 제거하였다.



2.5. 일회용 스트립 센서의 제작

일회용 스트립 센서의 제작을 위해서 스크린 프린팅 기술을 이용하여 PE 필름에 캐소드(지름 1.5 mm)를 탄소 전극으로, 애노드를 은/염화은 전극으로 구성된 스트립 전극을 제작하였다. 이렇게 제작된 전극은 상부에도 PE 필름을 두고 양면테이프로 스트립 전극과 상부 필름을 접착하여 소량(약 30 µL)의 시료가 모세관현상으로 빠르게 도입될 수 있는 유로구조를 형

**Fig. 1. Schematic diagram of electrodes used to evaluate materials properties comprising cathode and anode.**

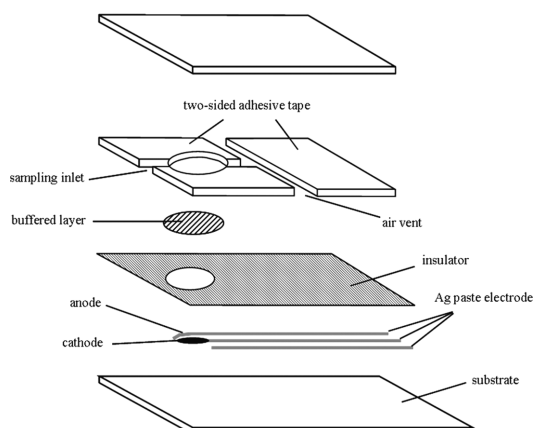


Fig. 2. Fabrication process of a disposable strip sensor for measuring free chlorine concentrations.

성하였다(Fig. 2). 또한 스트립 전극 감응부에는 0.1 M KCl을 포함하는 0.05 M phosphate (pH 6.8) 완충용액 30 μ L 떨어뜨리고 100°C 오븐에서 1-2분간 건조시켜 완충층(buffered layer)을 형성하였다.

3. 결과 및 고찰

캐소드-애노드 전극구성 물질을 최적화 하기 위해 4 가지 전극물질(Pt, Au, C, Ag/AgCl)을 가지고 6가지 형태의 전극을 제작하여 유리염소에 대한 전압전류법과 전류법 특성을 조사하였다(Table 1, Fig. 3). Fig. 3은 캐소드와 애노드의 재질이 같은 전극(Pt-Pt, Au-Au, C-C; Fig. 3(A)-(C))의 전압전류곡선을 나타낸 것이다. 전압주사(+0.6 ~ -0.8 V)는 높은 전압에서 낮은 전압으로 이루어 졌으며 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 0 V 이하에서 유리염소, 결합염소, 그리고 용존산소에 의한 환원을 확인할 수 있었다. 측정은 0.1 M KCl이 포함된 0.05 M phosphate (pH 6.8) 완충용액 하에서 0.1 V/sec의 주사 속도(scan rate)로 진행하였다. pH 6.8 완충용액 하에서 유리염소 성분 중 HClO와 ClO⁻의 존재비율은 각각 84.5%와 15.5%로 전압전류곡선에 나타나는 유리염소 환원피크는 HClO에 의한 것이다. Fig. 3의 전압전류곡선 a, b, c는 5.0 mg/L 유리염소 (a), 5.0 mg/L NH₂Cl (b) 및 용존산소 (c)에 의한 것으로, 이와 같은 전극형태에서는 측정하고자 하는 유리염소 뿐만 아니라 방해종인 NH₂Cl과 용존산소에 의해서도 환원피크가 관찰됨을 확인할 수 있었다. 다만 Au-Au 전극구성(Fig. 3(B))에서는 용존산소에 의한 방해작용은 없을 것으로 예상된다. 전압전류곡선도 안에 삽입된 그래프는 각 전극구성 형태에서 -0.3 V 인가 전위를 걸어주어 유리염소의 농도 변

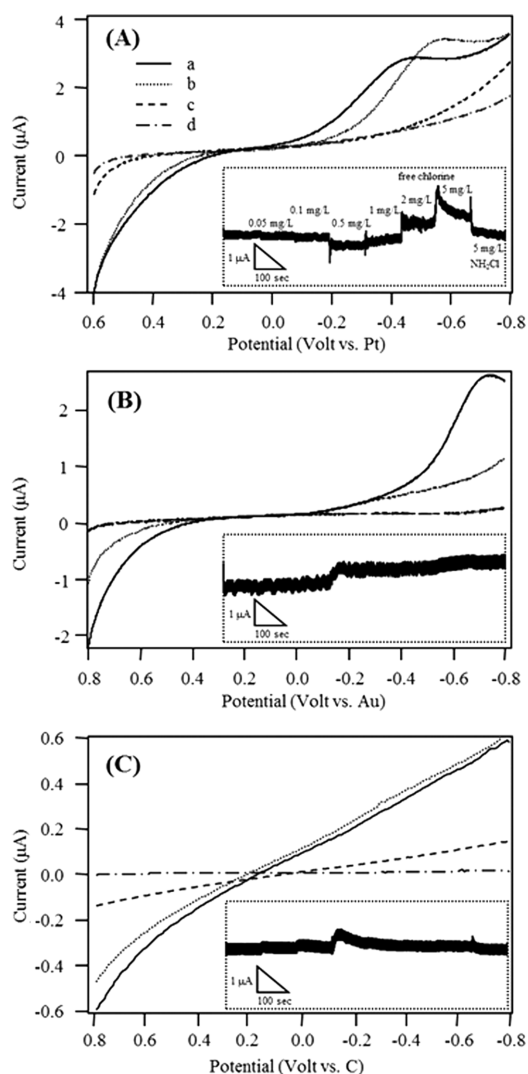


Fig. 3. Linear sweep voltammograms of electrodes with various cathode-anode configurations towards (a) free chlorine (5 mg/L), (b) NH₂Cl (5 mg/L), and background electrolyte in the presence (c) and absence (d) of oxygen.: (A) Pt-Pt, (B) Au-Au, and (C) C-C (refer to Table 1 for the detail electrode configurations). The scan rate was 100 mV/sec. Insets represent amperometric responses towards free chlorine and NH₂Cl at -0.3 V vs. anode for each electrode configuration

화에 따른 전류법 특성을 관찰한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 캐소드와 애노드의 재질이 같은 전극구성들은 유리염소의 농도 변화에 대해 정량적이지 못한 감응성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 유리염소 농도 증가와 NH₂Cl 존재에 따라 애노드의 기준전위가 변하기 때문인 것으로 예상할 수

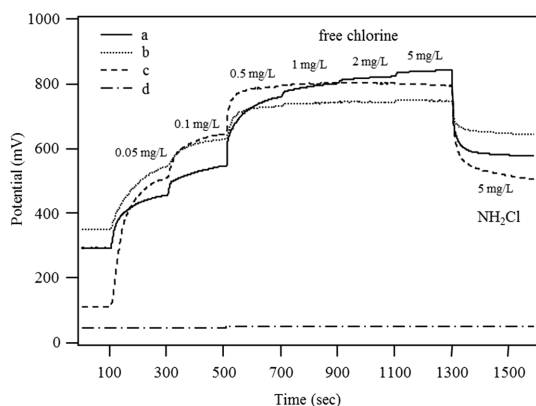


Fig. 4. Potentiometric response of (a) Pt, (b) Au, (c) C, and (d) Ag/AgCl electrodes towards free chlorine and NH_2Cl . The background solution was 0.05 M phosphate, pH 6.8. The reference electrode.

있다. 이를 확인하기 위해 전위차법을 이용하여 유리염소 농도 변화와 NH_2Cl 존재에 따른 애노드 전극의 전위 변화를 조사하였다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 백금, 금, 그리고 탄소 전극은 유리염소와 NH_2Cl 에 대한 전위차 변화가 매우 크게 발생함을 확인할 수 있으나, Ag/AgCl 전극은 전위가 일정하게 유지되는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 바탕으로 유리염소 센서 제작을 위한 애노드 전극은 Ag/AgCl이 적합한 것으로 판단되어 후속 연구를 진행하였다.

애노드 전극으로 Ag/AgCl을 사용한 전극들(Pt-Ag/AgCl, Au-Ag/AgCl, C-Ag/AgCl)의 전압전류곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 측정 결과, Pt-Ag/AgCl(Fig. 5(A)) 타입은 유리염소 피크(-0.1 V)가 산소 피크(-0.1 V) 및 NH_2Cl 피크(-0.2 V)와 겹치는 범위에서 나타나 유리염소 측정에 부적합한 것으로 나타난 반면, Au-Ag/AgCl(Fig. 5(B))과 C-Ag/AgCl(Fig. 5(C)) 타입은 산소와 NH_2Cl 에 대해 분리된 유리염소 환원전위 피크가 각각 $+0.09$ (Au)와 -0.4 V(C)에서 나타났다. 특히 C-Ag/AgCl 타입 스트립 전극은 0에서 -0.4 V까지의 전위범위에서 유리염소에 대한 환원반응만이 발생하여 Au-Ag/AgCl 타입보다 NH_2Cl 의 방해로 더욱 최소화할 수 있는 것으로 나타났다.

C-Ag/AgCl 타입 전극의 인가전위(applied potential) 최적화를 위하여 다양한 인가전위 조건에서 전류법 측정을 수행하였다(Fig. 6). 인가전위가 증가할수록 유리염소와 NH_2Cl 에 대한 감응신호가 증가하였으나, 특히 -0.3 V 이상에서 NH_2Cl 의 감응성이 증가하는 것으로 나타나 유리염소에 대한 최대 감응신호와 NH_2Cl 에 대한 방해 작용이 최소인 -0.3 V를 최적 인가전위로 선택하였다. 이후 연구는 최적화된 전극물질 C-Ag/AgCl

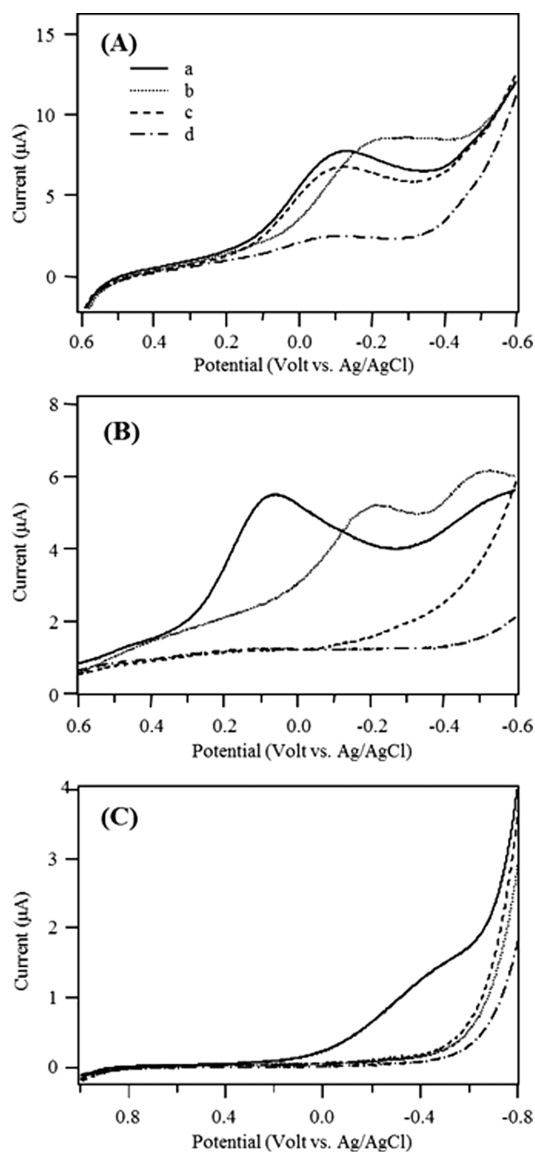


Fig. 5. Linear sweep voltammograms of electrodes with various cathode-anode configurations towards (a) free chlorine (5 mg/L), (b) NH_2Cl (5 mg/L), and background electrolyte in the presence (c) and absence (d) of oxygen; (A) Pt-Ag/AgCl, (B) Au-Ag/AgCl, and (C) C-Ag/AgCl (refer to Table 1 for the detail electrode configurations). The scan rate was 100 mV/sec.

을 가지고 실제 현장에서 간편하게 사용할 수 있는 스트립 형태의 전극(Fig. 2 참고)을 제작하여 진행하였다.

C-Ag/AgCl 전극 구성을 가지는 스트립 센서의 유리염소에 대한 감응 특성을 확인하기 위하여 유리염

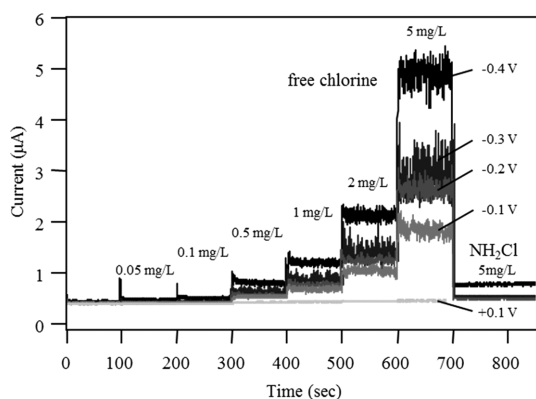


Fig. 6. Amperometric response curves of C-Ag/AgCl type strip electrode to free chlorine and NH_2Cl at various applied potentials.

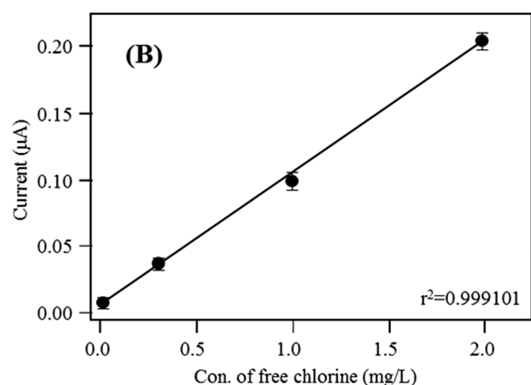
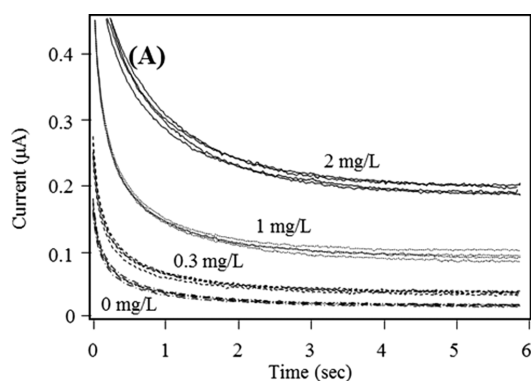


Fig. 7. (A) Dynamic response and (B) calibration curves of the strip-type carbon electrodes towards free chlorine. The applied potential was -0.3 V vs. Ag/AgCl . Each point of the calibration plot was determined from dynamic response curves at 5 sec.

소 농도가 다른 용액(0.0, 0.3, 1.0, 2.0 mg/L)에 스트립 센서를 담가 교반 없이 측정된 결과, 3초 이후로

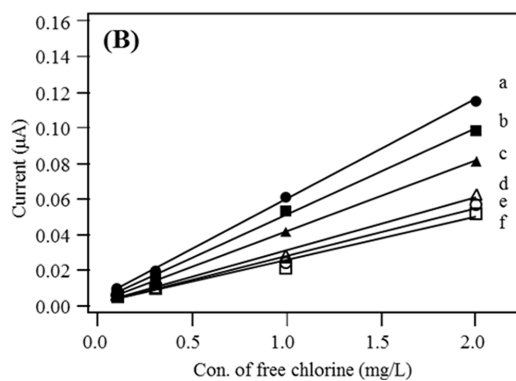
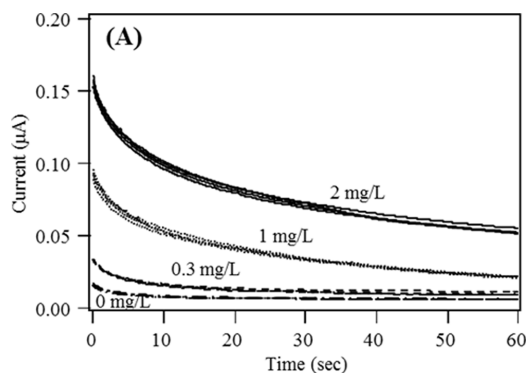


Fig. 8. (A) Dynamic response and (B) calibration curves of the strip-type carbon electrodes towards free chlorine. The applied potential was -0.3 V vs. Ag/AgCl . Each point of the calibration plots was determined from dynamic response curves at (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, and (f) 50 sec.

정류상태(steady state)의 전류 신호를 나타냈으며, 각 농도 별로 4개의 센서가 안정한 신호를 나타내었다 (Fig. 7(A)). 이때 인가전위는 최적화된 -0.3 V (vs. Ag/AgCl)를 가해주었다. Fig. 7(B)는 동적 감응곡선의 5초 지점에서의 유리염소 농도에 대한 전류값을 가지고 검정곡선을 작성한 것으로 1 mg/L 당 $0.098 \mu\text{A}$ 의 감응 기울기(slope)와 우수한 직선성(linearity, $r^2 = 0.9991$)을 나타내었다.

Fig. 8은 실제 현장에서의 시료 채취 및 검사에 가까운 환경을 구현하기 위해 스트립 센서의 유로구조를 통해 약 $30 \mu\text{L}$ 의 미량 유리염소 시료(0.0, 0.3, 1.0, 2.0 mg/L)를 일정하게 유입시킨 후 전류법으로 60초간 동적 감응곡선의 변화를 측정된 결과이다(인가전위 = -0.3 V vs. Ag/AgCl). 각 농도 별로 4개의 센서가 모두 재현성 있는 안정한 전류신호를 나타내었다. 유리염소 HClO 가 존재하지 않을 때(0.0 mg/L 농도) 전류 측정을 보면, 약 5초 이후에 정류상태의

전류 신호를 나타내었고, 이는 센서가 5초 이내에 안정화된다는 것을 보여준다. 측정 시간을 최적화하기 위하여 5초, 10초, 20초, 30초, 40초 그리고 50초의 전류값을 수집하여 각각의 시간에 따른 감응 기울기, 직선성 및 재현성을 조사한 결과 5초에서 전류신호를 수집하여도 감응 기울기(1 mg/L 당 0.056 μ A), 직선성 ($r^2 = 0.9989$) 및 재현성(2 mg/L 감응에 대해 CV = 2.60%)이 우수한 센서 특성을 보임을 알 수 있었다 (Fig. 8(B)). 따라서 일회용 스트립 센서를 사용할 휴대용 기기는 최소 시료 주입 후 5초에서 신호를 읽도록 제작하는 것이 적절할 것으로 판단되었다.

4. 결 론

스퍼터링 기술과 스크린 인쇄 기술을 이용하여 금, 백금, 탄소, 은/염화는 전극을 제작하여 유리염소에 대한 전기화학적 감응특성을 조사하였다. 그 결과 탄소 전극과 은/염화는 전극을 사용한 스트립 센서가 결합 염소에 대한 영향을 가장 최소로 받았으며, 유리염소에 대한 감응성도 뛰어났다. 환원전위를 -0.3(vs. Ag/AgCl)로 인가했을 때 유리염소 시료에 대해 안정한 측정값을 얻었으며, 이러한 결과를 현장에서 적용할 수 있는 미세 유로구조를 형성한 일회용 스트립 센서 제작이 가능하였다. 본 연구를 통하여 대량생산이 가능한 스크린 프린팅 기술을 통하여 저렴한 탄소반죽을 이용한 탄소 전극 스트립 센서를 제작할 수 있으며, 이러한 연구결과는 비숙련자들이 손쉽게 빠르게, 그리고 정확한 잔류염소량을 측정할 수 있는 휴대용 측정장치의 개발을 가능하게 할 것이다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2011년도 산학연공동기술개발사업(No. 00045474)과 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2010-0005532)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고문헌

1. C. W. Geo, 'The handbook of chlorination and alternative disinfectants', 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
2. R. L. Jolley, 'Water Chlorination: chemistry, environmental impact and health effects', vol. 6, Lewis, Chelsea (1990).
3. V. L. Snoeyink and D. Jenkins, 'Water Chemistry', John Wiley & Sons, New York, p. 388 (1980).
4. R. M. Clark and J. Q. Adams, 'Control of disinfection byproducts: Economic and technological considerations' *Safety of water disinfection: Balancing chemical and microbial risks*, G.E. Craun ed., ILSI Press, Washington, D.C., p. 345 (1993).
5. W. B. William, C. S. Lew and J. Y. Loh, 'Predictions of potential human health and ecological risks from power plant discharges of total residual chlorine and chloroform into rivers' *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2162 (1998).
6. R. M. Clark and M. Silvaganesan, 'Predicting chlorine residuals and formation of TTHMs in drinking water' *J. Envir. Engrg.*, **124**, 1203 (1998).
7. L. S. Clescerl, A. E. Greenberg and A. D. Eaton, 'Standard methods for the examination of water and wastewater', 20th ed., American Public Health Association Water Works Association, American Water Environment Federation, Washington, D.C. (1998).
8. J. D. Johnson, J. W. Edwards and F. Keeslar, 'Chlorine residual measurement cell: The HOC1 membrane electrode' *J. Am. Water Works Assoc.*, **70**, 341 (1978).
9. A. N. Tsaousis and C. O. Huber, 'Flow-injection amperometric determination of chlorine at a gold electrode' *Anal. Chim. Acta*, **178**, 319 (1985).
10. J. F. Coetzee and G. Guarantue, 'Potentiometric gas sensor for the determination of free chlorine in static or flow injection analysis systems' *Anal. Chem.*, **58**, 650 (1986).
11. W. Matuszewski and M. Trojanowicz, 'Selective flow-injection determination of residual chlorine at low levels by amperometric detection with two polarized platinum electrodes' *Anal. Chim. Acta*, **207**, 59 (1988).
12. D. Pletcher and E. M. Valdes, 'Studies of a micro-electrode sensor for monitoring chlorine in water supplies' *Anal. Chim. Acta*, **246**, 267 (1991).
13. A. van den Berg, M. Koudelka-Hep, B. H. van der Shoot and N. F. de Rooij, 'Silicon-based chlorine sensor with on-wafer deposited chemically anchored diffusion membrane: Part I. Basic sensor concept' *Anal. Chim. Acta*, **269**, 75 (1992).
14. A. van den Berg, A. Grisel, E. Verney-Norberg, B. H. van der Shoot, M. Koudelka-Hep and N. F. de Rooij, 'On-wafer fabricated free-chlorine sensor with ppb detection limit for drinking-water monitoring' *Sens. Actuators B*, **13-14**, 396 (1993).
15. H. Shekhar, V. Chathapuram, S. H. Hyun, S. Hong and H. J. Cho, 'A disposable microsensor for continuous monitoring of free chlorine in water' *Proc. IEEE sensors*, **1**, 67 (2003).
16. B. S. Tiin and D. W. Margerum, 'Non-metal redox kinetics: reactions of trichloramine with ammonia and with dichloramine' *Inorg. Chem.*, **29**, 2135 (1990).
17. C. J. Jafvert and R. L. Valentine, 'Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water' *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 577 (1992).
18. P. K. Wrona, 'Electrode Processes of Chloramines in Aqueous Solutions' *J. Electroanal. Chem.*, **453**, 197 (1998).