Journal of the Korean Chemical Society
2000, *Vol. 44, No. 6*
Printed in the Republic of Korea

흐름주입 분석에 의한 아염소산 이온의 분광광도법 정량

崔鎔旭* · 李秀令 · 金美馨 · 朴聖鎬
전주대학교 응용과학부 화학전공
(2000. 8. 25 접수)

Photometric Determination of Chlorite ion by Flow Injection Analysis

Yong Wook Choi*, Su Young Lee, Mi Kyung Kim, and Sung Ho Park
College of Applied Science, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea
(Received August 25, 2000)

요 약. 간접 요오드화법의 UV 검출을 이용한 흐름주입분석에 의한 아염소산 이온의 정량에 관하여 연구하였다. 산성 조건하에서 아염소산은 요오드화 이온을 요오드로 산화시키고 자신은 염화 이온으로 환원된다. UV 370 nm에서 노란 색으로 발색된 요오드의 흡광도를 측정하여 아염소산 이온을 간접적으로 정량 하였다. 흐름주입분석-UV검출 장치를 이용한 무기성 소독부산물인 아염소산 이온을 선택적으로 정량하기 위한 분석 인자로서 혼합 및 반응코일 길이, 산성 용리액의 pH, 요오드화 이온의 농도, 주입고리부피, 반응 온도, 유속을 최적화 하였다. 조제수로부터 산화제나 방해 물질들을 제거하기 위한 가리움제를 조사하였다. 아염소산 이온에 대한 0.002~0.2 mg/L의 선형 농도 범위에서 검정곡선은 0.999이상의 상관계수를 나타내었다. 아염소산 이온의 검출한계는 0.18 μg/L이었다.

ABSTRACT. The determination of chlorite ion by flow injection analysis(FIA) with iodometric UV detection were investigated. Under rather acidic condition, chlorite ion react with iodide ion to form iodine and itself is reduced to chloride ion. The chlorite ion was determined indirectly by measuring absorbance of yellow colored iodine at 370 nm. The lengths of the mixing coil and the reaction coil, the pH of the acid stream, the concentration of the iodide ion, the injection loop volume, temperature, and flowrate were optimized as parameters for selectively determining a sort of inorganic disinfection by-product, chlorite ion by using FIA-UV detection setup. Masking agents for removing oxidants or interferences from the prepared water were tested. Independent calibration curve presented linear range of 0.002-0.2 mg/L for chlorite ion with a correlation coefficient of 0.999 or better. The limit of detection(LOD) was 0.18 μg/L for chlorite ion.

서 론

상수나 하수에 오염되어 있는 병원성 미생물을 살균 소독하기 위해 일반적으로 많이 쓰이는 방법으로는 염소, 이산화 염소 및 오존처리가 있다. 원수 자체가 페놀이나 휴민산으로 오염되어 있을 경우 염소 처리 과정에서 클로로페놀이나 THM이 생성하는 것으로 알려져 있다.[1-6] 그러나 이산화 염소나 오존으로 처리하면 염소 치환된 부산물이 생성되지 않기 때문에 비용이 들더라도 유럽 선진국에서는 이산화 염소나 오존으로 상수를 처리하고 있다.[7-12] 이산화 염소가 염소에 비해 THM등을 생성하지 않는다는 점에서는 더 좋은 소독제이지만 이산화 염소의 최종생성물인 아염소산 이온과 염소산 이온은 동물실험결과 용혈성 빈혈 (hemolytic anemia)을 유발시키는 것으로 알려져 있어 미국 EPA에서는 ClO_2, ClO_2^-, ClO_3^-의 잔류농도를 1.0 mg/L이하로 규정하고 있다.[13-14]

한편, ClO_2, ClO_2^- 및 ClO_3^-의 농도는 이산화 염소

소독에서 소독부산물인 ClO_2 및 ClO_3의 잔류량을 최소화하는데 중요한 인자이기 때문에 이들을 구분하는 것이 중요하다. 이들을 측정하기 위해 이온크로마토그래피법(IC),[15-17] 펄스차이 폴라로그래피법[18] 및 흐름주입분석법(FIA)[19-23] 등이 이용되고 있다. 그 중에서 IC법은 방해이온들로부터 분리되어 ClO_2와 ClO_3만을 선택적으로 볼 수 있는 장점이 있으나 FIA법은 IC법과 같이 방해이온들을 분리하여 제거하는 대신에 선택성을 증대시키던가 방해이온보다 반응속도를 빠르게 하여 측정하는 방법으로 신속하고 재현성 있는 결과를 얻을 수 있다. Aieta[7] 등은 잔류염소, 잔류 이산화염소, 아염소산 이온 및 염소산 이온의 혼합용액 중에서 각각의 성분을 산화페닐비소(phenylarsine oxide) 또는 싸이오황산 나트륨 표준용액으로 혼합성분들이 pH에 따라 요오드화 이온과의 반응 속도 차이를 이용하여 역적정으로 정량 하는 간접 요오드화법을 보고하였고, Wood[24]는 학위논문에서 상수의 이산화 염소 소독 처리 시 잔류되는 아염소산 이온 및 염소산 이온을 간접 요오드화법을 원리를 도입한 FIA로 분석하는 방법을 제시하였으나 방해이온이 거의 없는 상수에만 적용할 수 있다고 분석 대상 범위를 한정하였고, Dietrich[14] 등은 음용수 중 아염소산 이온 및 염소산 이온을 정량 하는데 흐름주입분석법과 IC를 이용하여 비교 분석한 결과 방해이온이 없는 경우 두 방법간 정량 값은 좋은 일치를 보여주었고, 산화제 역할을 하는 방해 이온이 공존하거나 클로라민이 존재할 경우 IC법은 이들의 존재와 관계없이 정확한 정량이 가능하였지만 FIA법으로는 정량에 오차를 유발한다고 보고하였다. 그러나 그에 대한 대체는 제시하지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 FIA 장치를 제작하여 간접 요오드화법을 근거로 하여 산화되어 생성된 삼요오드화 이온(I_3^-)을 분광학적으로 검출하는 최적조건을 확립하고, 예상되는 방해이온 공존시 오차를 최소화하기 위해 가리움제를 사용하여 방해이온을 억제하면서 FIA법으로 아염소산 이온을 정량하기 위한 방법을 제시하고자 하였다.

실 험

측정기기 및 실험기구. 본 연구에서 사용한 연동펌프는 Gilson사 제품의 Minipuls 3로서 8-roller 4-channel로 구성된 것이며, 시료주입기는 Rheodyne사의 모델 7725i이었고, UV-VIS검출기는 Shimadzu사 제품의 SP-10AV 모델을 사용하였고, 적분계로는 영인 DS2013를 사용하였다. pH미터는 Corning사 제품의 모델 Ion Analyzer 255, 시약의 평량은 Shimadzu사 제품의 모델 Libror AEG-200을 사용하였다.

시약 및 시료의 제조. 본 실험에서 표준시료로 사용한 염소산 나트륨은 Aldrich사 제품으로 2번 정제하여 사용하였으며 Potassium iodide는 BDH사 제품이며, pH를 조절하기 위해 사용한 염산은 Matsunocu사의 GR급을 사용하였다. 방해이온 제거시에 사용한 EDTA (Junsei Chemical Co.), Ethylene diamine(Hayashi), 인산 및 인산염(Shinyo pure Chemicals Co.), oxalic acid, sodium oxalate 및 sulfamic acid은 특급을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 또한 실험에 사용한 물은 1차 증류한 물을 이온교환 수지를 통과시켜, 이온을 제거한 탈염수(Deionized water; DI)를 초순수 제조장치(Milli-Q, MiLLIPORE)에 다시 한번 통과시킨 물(비저항 18.3MΩ)을, 질소기체로 purging시키고 약 10분간 초음파로 진동시킨 뒤에 사용하였다.

실험방법. 요오드화 칼륨, 완충용액, 증류수는 연동펌프를 통해 펄스 없는 균일한 흐름을 유지시켰다. 표준용액 및 시료용액 일정량을 시료주입구를 통해 주입하여, 완충용액과 T-union에서 혼합시켜, 테프론(PTFE관, 0.5 mmI.D×1/16inch O.D) 제질로된 혼합코일(R_1)에서 pH를 조절하였다. 이어서 요오드화 칼륨과 T-union에서 혼합되어 반응코일(R_2)을 이동하면서 요오드화이온을 요오드로 산화시키고, 발색된 요오드는 370 nm 파장에서 UV-VIS검출기로 검출한 것을 적분계에서 봉우리 높이와 봉우리 면적으로 계산하였다. 본 실험에서 사용한 FIA장치를 *Fig.* 1에 도식적으로 나타내었고 *Fig.* 2에서는 아염소산 이온농도 변화에 따른 FIA 시스템의 반복성(repeatability)을 나타내었다.

결과 및 고찰

흐름 주입분석법에서 아염소산 이온의 감도에 영향을 미치는 인자들로써 혼합 및 반응코일 길이, 반응 pH, 반응시약의 농도, 반응 온도, 시료주입량, 및 유속 등이 있다. 이들 인자들의 최적화 조건을 찾는 실험을 하였다.

혼합코일(R_1). 아염소산이 요오드화 이온을 요오드로 산화시키기 위한 최적조건을 찾기 위해 우선 혼합코일

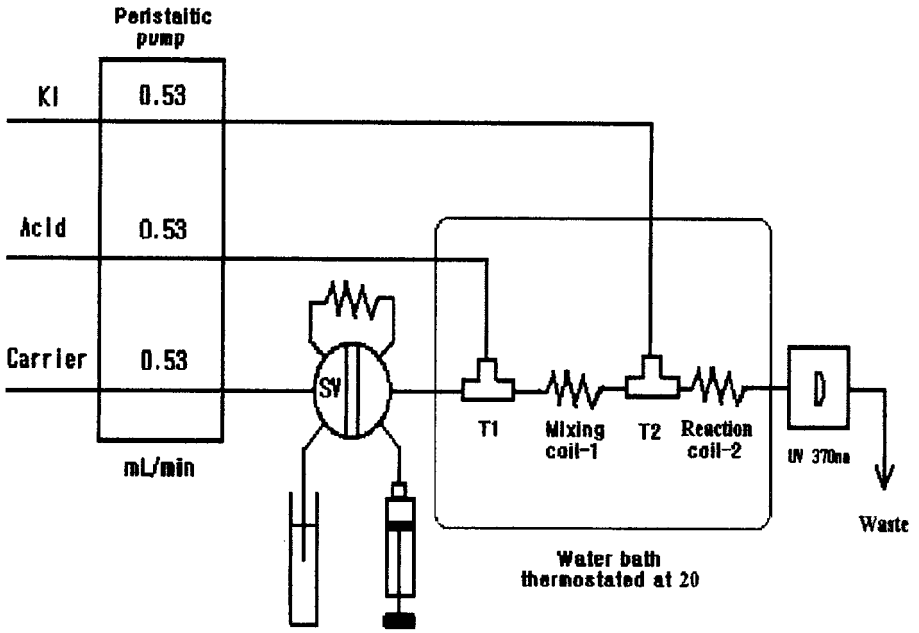

Fig. 1. Flow injection manifold for the determination of chlorite ion. SV: 6-port injection valve; T1 & T2: mixing tee; D: UV-VIS dectector.

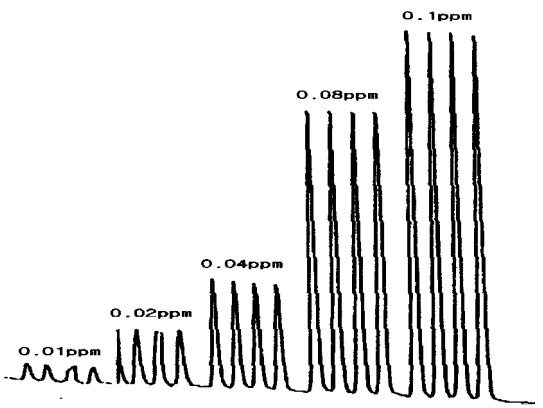

Fig. 2. Repeatability of chlorite ion by FIA.

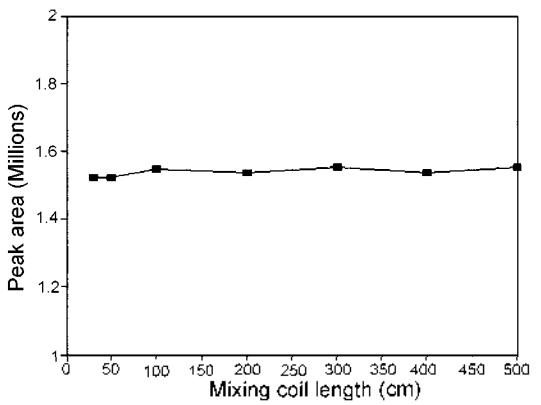

Fig. 3. Dependence of the chlorite ion sensitivity on the mixing coil(R_1) length.

의 길이에 변화를 주어 최적 혼합시간을 결정하였다. 혼합코일의 길이를 30 cm에서 5m 까지 변화시키면서 아염소산이온의 감도 변화를 조사하였다.

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 혼합코일 R_1의 길이를 증가시킴에 따라 봉우리 면적은 거의 일정하였고 상대표준편차도 대단히 양호하였고 코일길이가 증가하더라도 더 이상 봉우리 면적이 증가하지 않는 것을 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서는 혼합코일의 길이를 1 m로 고정하여 실험하였다.

반응코일(R_2). 혼합코일 길이를 1 m로 고정하고 반응코일 길이를 50 cm에서 5 m까지 변화시킨 결과 *Fig.* 4에서 나타난 바와 같이 반응코일 길이가 증가함에 따라 봉우리 면적도 증가하였고 4 m이상에서는 거의 일정하게 나타났다. 따라서 본 연구에서는 반응코일의 길이를 4 m로 고정하여 사용하였다.

반응 pH. 혼합코일과 반응코일의 길이를 각각 1 m와 4 m로 고정시키고 아염소산 이온류의 최적 pH조건을 알아보기 위하여 pH를 1에서 3까지 변화시킨 결과

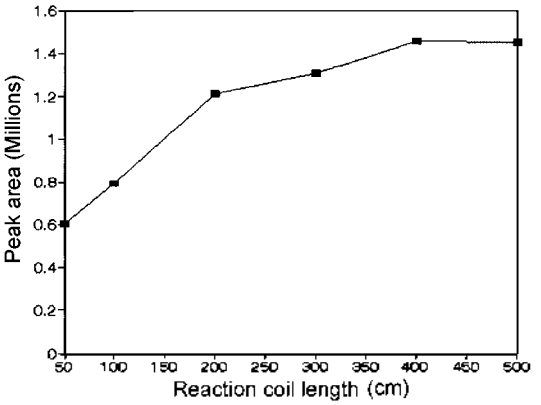

Fig. 4. Dependence of chlorite ion sensitivity on the reaction coil(R_c) length.

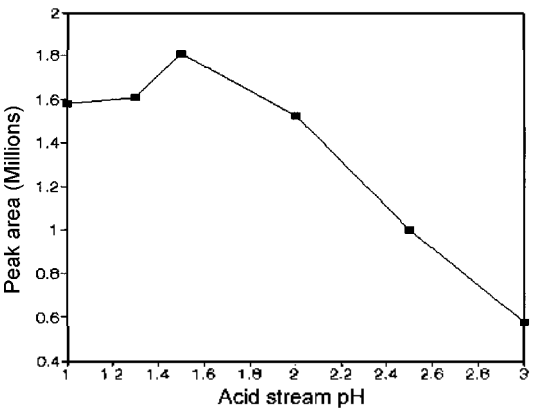

Fig. 5. Dependence of chlorite ion sensitivity on the reaction pH.

Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 1.5에서 최대 흡광도를 나타내었고, pH 1.5이후에는 직선적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 따라서 본 연구에서는 아염소산 이온을 측정하기 위한 최적 pH를 1.5로 고정하여 실험하였다.

요오드화 이온의 농도. 최적 요오드화 이온 농도를 결정하기 위해 KI의 농도를 0.025 M에서 0.50 M까지 변화시키면서 아염소산 이온의 자외선 검출기의 감도를 측정한 결과 *Fig.* 6에서 볼 수 있는 바와 같이 KI의 농도를 증가시킴에 따라 아염소산 이온의 면적도 증가함을 알 수 있었다. 낮은 농도에서 요오드화 이온의 농도는 급격하게 증가하다가 0.2 M이상부터는 거의 일정한 봉우리 면적을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 좀더 안전하게 0.3 M KI를 제조하여 사용하였다. 이와 같은 결과는 Wood가 실험한 결과와 일치하

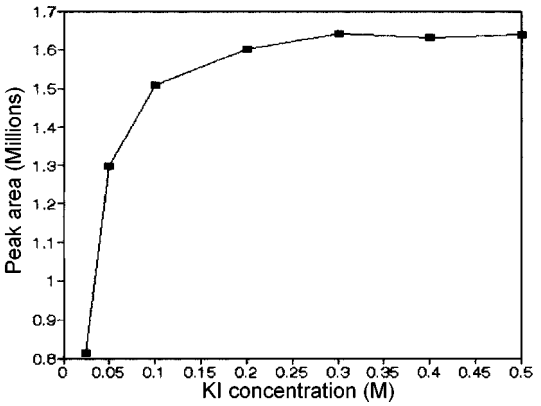

Fig. 6. Dependence of the chlorite ion sensitivity on the potassium iodide concentration.

였다.[24]

반응 온도. 아염소산 이온에 의한 삼요오드화 이온의 흡광도에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위해 11 ℃에서 50 ℃까지 항온수조의 온도를 변화시킨 결과 *Fig.* 7에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 20 ℃ 이상부터 봉우리 면적이 급격하게 감소하였고, 50 ℃에서는 바탕선이 불안정하여 상대표준편차가 4.3%로 증가하였다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 봉우리감도가 낮아지는 이유는 아염소산에 의해 산화되는 요오드 생성반응이 발열반응이기 때문에 고온일수록 역반응이 더 우세하기 때문인 것으로 사료된다.

기타 분석조건. 기타 분석조건으로서 유속, 시료주입부피 및 검출 파장은 다음과 같은 예비 실험을 통하여 결정하였다. 아염소산 이온이 요오드화 이온과 반응하게 될 때 유속에 따라서 흡광도의 변화가 나타난다.

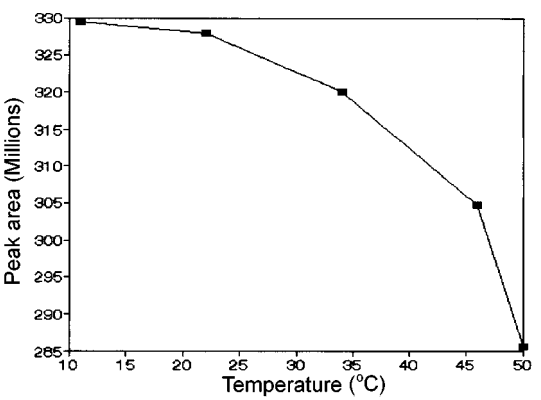

Fig. 7. Dependence of the chlorite ion sensitivity on the reaction temperature.

그 이유는 우선 접촉 시간과 검출기에서의 감응 시간에 영향을 주기 때문이다. 유속을 빠르게 할수록 분석 시간을 단축할 수 있고 봉우리 모양을 예민하게 얻을 수 있으나 역압이 증가하여 역류의 위험성이 높고, 분석 감도가 낮아지는 단점이 있다. 한편 유속을 느리게 할수록 분석 감도가 향상되어 봉우리 면적은 급격하게 증가하지만, 유속이 너무 느리게 되면 관내의 머무름과 시료용액의 확산이 극대화되어서 검출되는 봉우리 모양이 넓어지며, 꼬리끌기 현상이 나타나고, 시료를 측정하는 시간이 오래 걸린다. 따라서 분석 도중 유속이 다소 변화하더라도 분석 감도에 큰 영향을 끼치지 않으면서 분석 시간도 적당히 유지하기 위한 유속으로서 0.53 mL/min에 고정시켜 모든 실험을 수행하였다. 시료주입 부피는 검출 감도에 직접적으로 큰 영향을 끼치게 된다. 시료 주입 부피가 증가할수록 검출 감도도 증가하게 된다. 적당한 시료주입 부피를 결정하기 위하여 시료주입고리를 20 μL에서 500 μL까지 변화시켜가면서 아염소산의 봉우리 면적과 높이를 측정하였다. 봉우리 면적은 많은 양의 시료를 주입할수록 직선적으로 증가하여 최적 주입량을 찾을 수 없었기 때문에 봉우리 높이 값을 고려하여 본 결과 20 μL부터 200 μL까지는 급격하게 증가되지만, 200 μL이상부터는 봉우리 높이가 일정해지는 경향을 나타내었다. 따라서 모든 실험을 200 μL의 시료주입부피에 고정시켜 측정하였다. 너 많은 양을 주입하게 되면 봉우리 넓이만 지나치게 넓어져 꼬리끌기의 원인이 되고 분석시간 또한 상대적으로 길어지게 된다.

아염소산 이온에 의해 산화된 요오드의 최대흡수파장을 찾기 위하여 UV-스펙트럼을 측정하여 본 결과 287 nm와 349 nm에서 최대 흡광도를 나타내었다. 287 nm는 자외선영역에 해당하므로 300 nm이상에서의 파장의 변화에 따른 아염소산의 흡광도 변화를 관찰하여 보았다. 파장을 330 nm에서 380 nm까지 변화시키면서 측정한 결과 355 nm에서 최대 흡광도를 나타내었다. 염소산 이온류 측정시 사용하는 UV검출기는 흐름계에 UV가 조사되기 때문에 평형상태로 측정하는 UV-VIS분광광도계로 측정한 수치와는 다소 차이가 나는 것으로 생각된다. 그러나 355 nm에서는 아염소산이온 뿐만 아니라 방해이온들의 감도도 너무 크기 때문에 Gordon 등[22]이 선택한 바와 같이 요오드와 삼요오드화 이온의 등흡광점이기도한 370 nm에서 고정하여 실험하였다.

검정곡선. 아염소산 이온을 정량하기 위해 0.002 mg/L에서 0.2 mg/L까지 변화시킨 결과 *Fig.* 8에서 볼 수 있는 바와 같이 농도 증가에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 상관계수 r=0.9999로 매우 좋은 재현성과 직선관계를 얻었다. 또한 아염소산 이온의 흡광 봉우리를 신호대 잡음높이의 2배가 되었을 때를 최소측정 봉우리로 하여 측정한 결과 검출한계가 0.18 μg/L로 측정되었다.

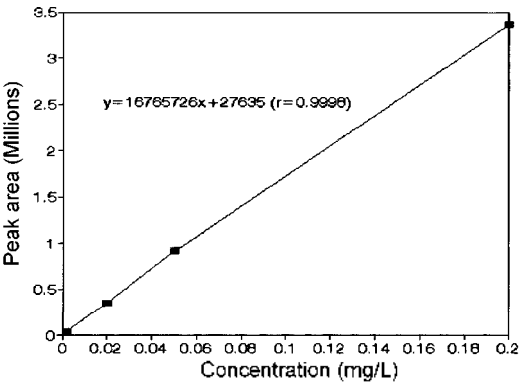

Fig. 8. Calibration curve for determining chlorite ion concentration by FIA system.

방해이온 및 제거. *Table* 1에서 볼 수 있듯이 아염소산 이온을 분석하는 조건에서 IO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, OCl^-, ClO_3^-, BrO_3^-, Fe(III) 등이 방해 효과를 일으키는데, NO_2^- 이온이 공존할 경우에는 아염소산 이온보다 약 70%이상 더 큰 방해효과를 일으킨다. Fe(III), OCl^-, 및 IO_3^- 이온은 아염소산 이온 감도에 비해 각각 20, 61 및 86%에 이르는 감도를 나타내고 있고, 기타 다른 방해이온들은 4%이하이기나 전혀 검출되지 않았다. 따라서 Fe(III), OCl^-, IO_3^- 및 NO_2^-가 공존할 경

Table 1. Relative intensity of interference ions under the optimum condition of chlorite ion

Interference ions	Relative intensity	Interference ions	Relative intensity
Cl^-	ND	Fe(II)	ND
ClO^-	61	Fe(III)	20
ClO_2^-	100	IO_3^-	86
ClO_3^-	0.2	NH_4^+	ND
NO_2^-	171	F^-	ND
NO_3^-	0.2	BrO_3^-	4.1
		Mg^{+}	ND

*Relative intensity: Peak area of interferenceion peak area of chloriteion × 100

Table 2. Effect of masking agents on detection intensity of interference ions under the optimum analytical condition of chlorite ion

Masking agents**	Interference ions*					ClO_2^-
	IO_3^-	BrO_3^-	NO_2^-	OCl^-	Fe(III)	
without masking agent	61	24	58	102	151	100
EDTA	64	25	63	103	28	100
Ethylene diamine	63	14	55	44	44	100
Phosphate (monobasic)	65	24	57	33	49	100
Phosphate (dibasic)	65	23	54	38	69	100
Oxalate	57	23	57	37	31	100
Oxalic acid	60	27	60	8	33	100
Sulfamic acid	62	25	0	35	52	100

*Concentration of IO_3^-, BrO_3^-, NO_2^-, OCl^-, Fe(III), and ClO_2^- were 1.2, 5, 0.5, 2, 5, and 1 μg L, respectively.
**The concentration of masking reagents were all 50 μg L.

우 아염소산 이온농도 측정에 상당한 양의 오차(positive error)를 유발할 수 있다. 따라서 아염소산 이온의 최적 측정조건상에서 IO_3^-, BrO_3^-, NO_2^-, OCl^- 및 Fe(III) 등의 방해를 제거하기 위해, 7종의 가리움제를 각각 첨가시켜 FIA로 측정한 결과를 *Table* 2에 나타내었다. *Table* 2에 실려 있는 숫자들은 자외선 검출기에 검출된 아염소산 이온의 봉우리 면적을 기준으로 하여 방해 이온들의 상대적인 봉우리의 면적 백분율을 나타낸 것이다. 첫줄의 값들은 가리움제를 첨가하지 않은 상태에서 아염소산을 기준으로 한 상대적인 면적 백분율로서 가리움제의 효과를 명확히 알아보기 위해 아염소산 이온보다 상대 감도가 낮은 이온들의 농도를 적절히 조절하여 측정하였다. 아염소산 이온의 농도를 1 mg/L로 하였을 때 요오드화산 이온은 1.2 mg L, 브롬산 이온 및 Fe(III) 이온은 5 mg L, 아질산 이온 및 차아염소산 이온의 농도는 각각 0.5 mg/L 및 2 mg/L 이었다. 가리움제를 첨가하지 않고 측정하였을 경우 상대적인 면적 백분율은 24~151% 범위이었다. Fe(III) 이온의 경우에는 아염소산 이온의 봉우리 면적보다 약 50% 더 큰 면적을 나타내었다. 선택된 가리움제들은 우선적으로 아염소산 이온과 거의 반응성이 없는 시약들을 선정하였다. Fe(III) 이온을 제거하기 위한 가리움제로서 EDTA, 에틸렌다이아민(ED), 인산수소 이온 및 인산이수소 이온을 선택하여 Fe(III) 이온과 혼합하여 FIA로 측정한 결과 28~69%까지 상대 감도가 감소하였다. 그 중에서도 EDTA가 가장 큰 감소율을 나타낸 것으로 판단하여 선택된 가리움제 중 Fe(III) 이온을 제거하기 위한 가장 우수한 가리움제인 것으로 나타났다. 이것은 EDTA-Fe 킬레이트가 분석하는 pH 1.5조건에서 가장 큰 안정화 상수 값을 나타내기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 다른 방해 이온들에 대해서는 별다른 영향을 끼치지 않았다. 차아염소산 이온 제거용으로는 옥살산 이온과 옥살산을 각각 첨가하였더니 8% 및 37%씩 상대 감도가 감소되었다. 옥살산 이온보다 옥살산의 차아염소산 이온 제거율이 더 우수하였고, Fe(III) 이온도 33%까지 감소하였으나 기타 다른 이온들에게 거의 영향을 끼치지 않았다. 아질산 이온의 경우 술파민산에 의해 완전 제거되었고, 차아염소산 이온 및 Fe(III) 이온의 상대 감도도 각각 35% 와 52%로 감소되어 이들의 제거제로도 이용될 수 있음을 보여주었다. 그러나 요오드산 이온 및 브롬산 이온의 제거에는 거의 영향을 끼치지 못하였다. 브롬산 이온은 가리움제를 첨가하지 않은 것에 비해 ED에 의해서 41%정도 상대감도가 더 감소된 것으로 나타났고 기타 다른 가리움제에 대해서는 거의 반응성을 나타내지 않았다. 따라서 요오드산 이온은 본 연구에서 선택한 7종의 가리움제중 어떠한 종류의 가리움제로도 제거되지 않았다. 만약 요오드산 이온이 아염소산 이온과 공존할 경우 이를 제거하지 못하면 어느 정도의 오차를 유발할 수 있다. 그러나 상대감도가 아염소산 이온에 비해 60%정도이고 상수중 거의 검출되지 않으므로 상수중 아염소산 이온 농도를 FIA로 측정하였을 때 큰 오차는 없을 것으로 예상된다. 현장 시료에 대한 실험 결과는 후속 연구로 진행할 예정이다.

결 론

본 실험은 흐름주입 분석법에 의해 아염소산 이온의

정량에 미치는 여러 인자의 최적조건을 결정하고, 방해 이온의 방해 없이 선택적으로 정량하는 FIA 시스템을 구축하고자 하였다. 아염소산 이온을 측정하기 위한 FIA 시스템의 최적분석조건은 혼합 및 반응 코일의 길이는 각각 1 m 및 4 m, 반응 pH 및 온도는 1.5와 20~30 °C이고, 유속은 0.53 mL/min, 시료주입고리 부피는 200 μL, 요오드화 칼륨 농도는 0.3 M이었다. 위의 조건으로 장치를 고정시키고 측정하였을 때 IO_3^-, BrO_3^-, NO_2^-, OCl^-, Fe(III), ClO_2 등이 방해를 일으키는데, BrO_3^-이온은 ED에 의하여 41%가 제거되었으며, OCl^- 역시 ED에 의하여 56.1% 제거되었고, 옥살산에 의하여는 92%가 제거되었다. Fe(III)는 EDTA에 의하여 83% 제거되었으며, ED에 의하여서는 70%가 제거되었다. 아염소산 이온의 상관계수는 r=0.9999로 매우 좋은 재현성과 직선관계를 얻었으며 또한 아염소산이온의 최소 측정봉우리가 신호대 잡음 높이의 2배가 되었을 때를 검출한계로 하여 측정하였을 때 0.18 μg/L까지 검출할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. McCreary, J. J.; Snoeyink, V. L. *Environ. Sci. Technol.* **1981**, *15*(2), 193.
2. Rook, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **1977**, *11*(5), 478.
3. Miller, J. W.; Uden, P. C. *Environ. Sci. Technol.*, **1983**, *17*(3), 150.
4. Stevens, A. A. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*(10), 625.
5. Adin, A.; Katzhendler, J.; Alkaslassy, D.; Rav- Acha, C. *Wat. Res.* **1991**, *25*(7), 797.
6. Bull, R. J. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*(10), 554A.
7. Aieta, E. M.; Berg, J. D. *J. Am. Water Works Assoc.* **1986**, *78*, 62.
8. Rav-Acha, C.; Choshe, E. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 1069.
9. Lykins, B. W.; Goodrich, J. A.; Hoff, J. C. *J. Water SRT-Aqua.* **1990**, *39*(6), 376.
10. Glaze, W. H. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*(3), 224.
11. Singer, P. C. *J. Am. Water Works Assoc.* **1990**, *82*, 78.
12. Wilczak, A.; Knocke, W. R.; Hubel, R. E.; Aieta, E. M. *J. Am. Water Works ssoc.* **1993**, *85*, 98.
13. *Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water*; Kata, J. Ed.; Noyes Data Corporation: New Jersey, 1980; Chapter 1.
14. Dietrich, A. M.; Ledder, T. D.; Gallagher, D. L.; Grabeel, M. N.; Hoehn, R. C. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 496.
15. Björkholm, E.; Hultman, A.; Rudling, J. *J. Chromatogr.* **1988**, *457*, 409.
16. Hautman, D. P.; Bolyard, M. *J. Am. Water Works Assoc.* **1992**, *84*, 88.
17. Pfaff, J. D.; Brockhoff, C. A. *J. Am. Water Works Assoc.* **1990**, *82*, 192.
18. Nakareseisoon, S.; Tachiyashiki, S.; Benga, J.; Pacey, G. E.; Gordon, G. *Anal. Chim. Acta.* **1988**, *204*, 169.
19. Pacey, G. E.; Hollowell, D. A.; Miller, K. G.; Straka, M. R.; Gordon, G. *Anal. Chim. Acta.* **1986**, *179*, 259.
20. Dietrich, A. M.; Ledder, T. D.; Gallagher, D. L.; Grabeel, M. N.; Hoehn, R. C. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 496.
21. Gordon, G.; Tachiyashiki, S. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 468.
22. Gordon, G.; Yoshino, K.; Themelis, D. G.; Wood, D.; Pacey, G. E. *Anal. Chim. Acta.* **1989**, *224*, 383.
23. Miller, K. G.; Pacey, G. E.; Gorden, G. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 734.
24. Wood, D. W. III. *Determination of Ph. D. Dissertation*; Miami University: OH, 1990.