(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 7 월 3 일 (03.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/104652 A1

(51) 국제특허분류:
G01N 30/02 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011894

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 19 일 (19.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0153231 2012 년 12 월 26 일 (26.12.2012) KR

(71) 출원인: **에스케이케미칼주식회사 (SK CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 463-400 경기도 분당구 성남시 판교로 310 (삼평동), Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: **류승원 (RYU, Seung-Won)**; 138-838 서울시 송파구 삼전동 68-16 402, Seoul (KR). **차일훈 (CHA, Il-Hoon)**; 135-506 서울시 강남구 도곡 2 동 도곡렉슬아파트 405 동 2001 호, Seoul (KR). **김종철 (KIM, Jong-Chul)**; 440-330 경기도 수원시 장안구 천천동 511 비단마을 베스트타운 737 동 304 호, Gyeonggi-do (KR). **이지윤 (LEE, Ji-Yun)**; 463-714 경기도 성남시 분당구 구미동 무지개마을 주공아파트 1209 동 1201 호, Gyeonggi-do (KR). **김민정 (KIM, Min-Jeong)**; 445-340 경기도 화성시 반정 1 동 225-1 번지, Gyeonggi-do (KR). **이세호 (LEE, Se-Ho)**; 427-739 경기도 과천시 원문동 래미안 슈르아파트 341 동 2004 호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

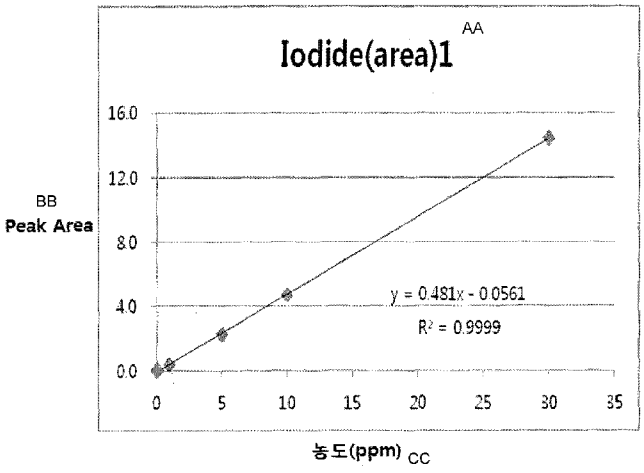
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: QUANTITATIVE ANALYSIS METHOD FOR MOLECULAR IODINE CONTAINED IN IODIDE COMPOUND

(54) 발명의 명칭 : 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 정량방법

【도 1】



AA ... Iodide(area)1
BB ... Peak Area
CC ... Concentration (ppm)

(57) **Abstract**: The present invention relates to a quantitative analysis method for molecular iodine (I2) in an iodide compound. More particularly, each portion of molecular iodine and iodide ion in a small amount of iodine contained in an iodine compound may be detected by: a step of titrating a first solution obtained by reacting an iodide compound containing molecular iodine (I2) with sodium thiosulfate (Na2S2O3) by means of ionic chromatography and detecting a first concentration of iodide ions (I-) in the first solution; a step of titrating a second solution obtained by reacting an iodide compound containing molecular iodine (I2) with water by means of ionic chromatography and detecting a second concentration of iodide ions (I-) in the second solution; and obtaining the amount of the molecular iodine contained in the iodide compound by subtracting the second concentration from the first concentration.

(57) **요약서**: 본 발명은 요오드화 화합물 내 분자상 요오드(I2, Iodine)의 정량 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 분자상 요오드(I2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 티오황산나트륨(sodium thiosulfate; Na2S2O3)을 반응시킨 제 1 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 1 용액 중의 요오드 이온(I-, Iodide)의 제 1 농도를 측정하는 단계; 분자상 요오드(I2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 물을 반응시킨 제 2 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 2 용액 중의 요오드 이온(I-, Iodide)의 제 2 농도를 측정하는 단계; 및 상기 제 1 농도로부터 제 2 농도를 뺀 값을 상기 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 함량으로 하여, 요오드화 화합물이 함유하는 미량의 요오드 중 분자상 요오드와 요오드 이온 각각의 함량을 측정할 수 있다.

WO 2014/104652 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 정량방법

【기술분야】

본 발명은 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드(Iodine, I_2)의 정량방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 요오드화 화합물 내에 존재하는 미량의 요오드 중, 분자상 요오드와 요오드 음이온 각각의 함량을 정밀하게 측정할 수 있는 요오드의 정량방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

종래, 분자상 요오드의 분석은 요오드 적정법을 이용하여 진행하였지만, 요오드 적정법은 시료 내 분자상 요오드의 함량이 수백 mg/kg (ppm)수준이 되어야 측정이 가능한 제한이 있었다. 따라서, 분자상 요오드를 수 ppm 수준으로 미량 포함하는 요오드 화합물을 요오드 적정법을 이용하여 정량 하면, 오차도 크고, 정확도가 낮아 측정 결과치에 대한 신뢰도가 높지 않은 한계가 있었다.

또한, 이전에 알려진 요오드 적정법에 의하면, 요오드화 화합물에 존재하는 요오드 중 분자상 요오드와 요오드 이온을 분리하여 각각 함량을 정밀하게 정량함에 제한이 있었다.

이에, 요오드화 화합물에 함유된 미량의 요오드 중, 분자상 요오드(Iodine, I_2)와 요오드 음이온(Iodide, I-) 각각의 함량을 정밀하게 측정할 수 있는 요오드의 정량방법에 관한 개발이 요구되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 요오드화 화합물에 함유된 미량의 요오드 중, 분자상 요오드와 요오드 음이온 각각의 함량을 정밀하게 측정할 수 있는 요오드의 정량방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 분자상 요오드(I_2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 티오황산나트륨(sodium thiosulfate; $Na_2S_2O_3$)을 반응시킨 제 1 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 1 용액 중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 1 농도를 측정하는 단계; 분자상 요오드(I_2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 물을 반응시킨 제 2 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 2 용액 중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 2 농도를 측정하는 단계; 및 상기 제 1 농도로부터 제 2 농도를 뺀 값을 상기 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 함량으로 구하는 분자상 요오드의 정량 방법을 제공한다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 분자상 요오드의 정량 방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 분자상 요오드(I_2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 티오황산나트륨(sodium thiosulfate; $Na_2S_2O_3$)을 반응시킨 제 1 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 1 용액 중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 1 농도를 측정하는 단계; 분자상 요오드(I_2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 물을 반응시킨 제 2 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 2 용액 중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 2 농도를 측정하는 단계; 및 상기 제 1 농도로부터 제 2 농도를 뺀 값을 상기 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 함량으로 구하는 분자상 요오드의 정량 방법이 제공될 수 있다.

상기 요오드 이온(I^-, Iodide) 농도의 제 1 및 제 2 의 용어는, 요오드화 화합물이 특정 물질과 반응하여 생성된 요오드 이온의 농도를 구분하기 위한 것으로, 반응순서 또는 다른 제한사항으로 해석되지 않는다.

본 발명자들은 기존의 요오드 적정법이 가지고 있던, 수백 ppm 의 검출한계에 의한 한계점을 인식하고, 이를 해결하기 위하여 요오드화 화합물이 함유하는 미량의 분자상 요오드(I_2, Iodine)의 정량 방법에 관한 연구를 진행하여, 요오드화 화합물과 특정 화합물을 반응시킨 용액을 이온

크로마토그래피로 분석하면, 요오드화 화합물에 미량 존재하는 분자상 요오드의 함량을 측정할 수 있음을 확인하고, 발명을 완성하였다.

특히, 상기 요오드화 화합물에서 요오드는 분자상 요오드(I_2, Iodine)상태와 요오드 음이온(I^- Iodide) 상태로 공존하여 이를 분리하여 각각의 함량을 정밀하게 측정하는 것은 한계가 있었고, 이전에는 상기 요오드화 화합물에 포함된 분자상 요오드의 함량을 용이하게 측정할 수 있는 정량 방법이 알려져 있지 아니하였다.

상기 분자상 요오드의 정량 방법에서는, 분자상 요오드(I_2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물을 티오황산나트륨과, 물에 각각 반응시키고 요오드 이온의 농도를 이온 크로마토그래피로 측정하여, 그 측정 결과로부터 상기 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 함량을 구할 수 있다.

상기 요오드화 화합물은 금속의 요오드화물과 비금속의 요오드화물을 모두 포함하며, 그 밖에 알킬을 비롯한 각종 탄화수소의 요오드화물을 포함할 수 있다. 특히, 상기 요오드화 화합물은 하나 이상의 요오드가 치환된 아릴기인 요오드화 아릴 화합물 일 수 있으며, 상기 아릴기의 구체적인 예로는 벤젠 또는 나프탈렌을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 디요오드화 벤젠, 요오드화 벤젠 또는 요오드화 나프탈렌일 수 있다.

요오드화 화합물과 티오황산나트륨(sodium thiosulfate; $Na_2S_2O_3$)을 반응시킨 제 1 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 1 용액 중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 1 농도를 측정할 수 있다. 상기 제 1 농도의 측정에서, 이온상태가 아닌, 분자상 요오드는 티오황산나트륨과 반응시켜 이온상태로 환원시켜 이온 크로마토그래피로 적정한다. 즉, 티오황산나트륨은 요오드화 화합물에 존재하는 분자상 요오드를 환원시켜, 요오드 이온을 생성하는 역할을 할 수 있다. 따라서, 상기 요오드 이온의 제 1 농도는 티오황산나트륨과 반응시키기 전부터 요오드화 화합물에 존재하던 요오드 이온과, 티오황산나트륨에 의해 환원된 분자상 요오드의 함량을 모두 포함한 것이다.

상기 요오드화 화합물과 티오황산나트륨은 1:5 내지 1:20 의 중량비로 반응시키는 것이 바람직하고, 1:7 내지 1:15 의 중량 비로 반응시키는 것이 더욱 바람직하다. 상기 티오황산나트륨의 반응량이 요오드화 화합물

대비 5 배 미만인 경우, 반응하는 요오드화 화합물이 티오황산나트륨에 비하여 과도하여, 분자상 요오드가 모두 요오드 이온으로 환원 될 수 없어 분자상 요오드 함량의 정량에 오차가 생길 수 있다. 그리고, 상기 티오황산나트륨의 반응량이 요오드화 화합물 대비 20 배를 초과하는 경우 이온 크로마토그래피로 적정 시 티오황산나트륨 피크가 매우 높게 나오게 되어 바탕값(base line)이 높아져 미량인 요오드 이온의 피크의 측정이 어려워진다. 또한, 상기 티오황산나트륨의 반응량이 요오드화 화합물 대비 20 배 초과하게 과량 반응시키는 경우 요오드화 화합물내의 정량하고자 하는 극미량의 분자상 요오드가 희석되어 부정확한 값을 얻을 수 있다.

그리고, 상기 티오황산나트륨은 0.0005M 내지 0.002M 의 몰 농도, 또는 0.0009M 내지 0.0012M, 또는 약 0.001M 의 농도를 가질 수 있다. 0.002M 을 초과하는 농도의 티오황산나트륨을 사용하는 경우 이온 크로마토그래피 측정 시 티오황산나트륨의 피크가 매우 높게 나오게 되어 미량인 요오드 이온의 피크의 측정이 어려워진다. 또한, 0.0005M 미만의 티오황산나트륨을 사용하는 경우 반응하는 요오드화 화합물이 티오황산나트륨에 비하여 과도하여, 분자상 요오드가 모두 요오드 이온으로 환원 될 수 없어 분자상 요오드 함량의 정량에 오차가 생길 수 있다.

또한, 상기 요오드 이온의 제 1 농도를 측정하는 단계는, 상기 요오드화 화합물과 티오황산나트륨을 반응시킨 제 1 용액 중에서, 티오황산나트륨층을 분리하여 이온 크로마토그래피로 티오황산나트륨층에 포함된 요오드 이온의 농도를 측정할 수 있다. 티오황산나트륨층을 따로 분리하여 측정하면, 실험오차도 줄어들고, 효율적으로 이온 크로마토그래피 적정할 수 있다.

그리고, 요오드화 화합물과 물을 반응시킨 제 2 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 2 용액중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 2 농도를 측정할 수 있다. 분자상 요오드(I_2, Iodine)는 물에 잘 용해되지 않을 뿐만 아니라, 용해가 되어도 물과의 반응을 통해 이온화 되지 않아 분자상 요오드(I_2, Iodine)상태로 존재한다.

따라서, 상기 요오드화 화합물과 물을 반응시킨 제 2 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여 측정한 요오드 이온의 제 2 농도는, 물과

반응하기 전부터 요오드화 화합물에 존재하는 요오드 이온(I^-, Iodide)의 함량을 측정한 것이다.

상기 요오드화 화합물과 물은 1:5 내지 1:20 의 중량 비로 반응시키는 것이 바람직하고, 1:7 내지 1:15 의 중량 비로 반응시키는 것이 더욱 바람직하다. 상기 물의 반응량이 요오드화 화합물 대비 5 배 미만인 경우, 반응하는 요오드화 화합물이 물에 비하여 과도하여, 분자상 요오드가 모두 요오드 이온으로 환원 될 수 없어 분자상 요오드 함량의 정량에 오차가 생길 수 있다. 그리고, 상기 물의 반응량이 요오드화 화합물 대비 20 배를 초과하는 경우 요오드화 화합물내의 정량하고자 하는 극미량의 분자상 요오드가 희석되어 부정확한 값을 얻을 수 있다.

상기 물은 증류수, 초순수, 정제수 등을 사용할 수 있고, 그 중에서 다른 이온의 생성을 방지하여 정밀한 실험결과를 얻기 위하여, 18.5 MΩ 이상의 초순수를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 요오드 이온의 제 2 농도를 측정하는 단계는, 상기 요오드화 화합물과 물을 반응시킨 제 2 용액 중에서, 물 층을 분리하여 이온 크로마토그래피로 물 층에 포함된 요오드 이온의 농도를 측정할 수 있다. 물 층을 따로 분리하여 측정하면, 실험오차도 줄어들고, 효율적으로 이온 크로마토그래피 적정할 수 있다.

그리고, 상기 제 1 또는 제 2 용액은 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기 용매로는 분석 하고자 하는 요오드화 화합물을 요오드화 화합물의 구조나 기타 물성에 영향을 주지 않고 용해할 수 있고, 물과 섞이지 않는 유기용매인 비 수용성 용매라면 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로, benzene, p-Xylene, Toluene 등과 같은 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 요오드화 화합물을 유기 용매에 용해시켜 반응하는 경우, 물에 잘 용해되지 않아 바로 티오황산나트륨 또는 물과의 반응을 통해 이온 크로마토그래피 적정이 용이치 않은 요오드화 화합물을 적정 할 수 있다.

상기 요오드화 화합물과 유기 용매는 1:5 내지 1:15 의 중량 비로 반응시키는 것이 바람직하다. 과량의 유기 용매에 용해시키면 요오드화

화합물 내에 미량 포함되어 있는 분자상 요오드가 묽게 희석되어 이온 크로마토그래피로 정밀하게 적정하는데 어려움이 있다.

그리고, 상기 측정된 요오드 이온의 제 1 농도로부터 제 2 농도를 뺀 값을 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 함량으로 구할 수 있다. 상기 제 1 용액은 분자상 요오드 및 요오드화 화합물에서 유래한 요오드 이온을 포함할 수 있고, 제 2 용액은 비이온화된 분자상 요오드 및 요오드화 화합물에서 유래한 요오드 이온을 포함할 수 있다.

즉, 제 1 농도는 요오드화 화합물이 함유하는 분자상 요오드 및 요오드화 화합물에서 유래한 요오드 이온의 농도를 나타내고, 제 2 농도는 요오드화 화합물이 물과 반응하기 전부터 함유하는 요오드 이온만을 포함하여, 이 둘의 차이 값인 제 1 농도에서 제 2 농도를 뺀 값은 요오드화 화합물에 존재하는 분자상 요오드로부터 유래한 요오드 이온의 농도를 의미한다. 따라서, 상기 측정된 요오드 이온의 제 2 농도로부터 요오드화 화합물이 함유하는 요오드 이온(I^-, Iodide)의 함량을 구할 수 있고, 상기 제 1 농도와, 제 2 농도의 차이로 분자상 요오드(I_2, Iodine)의 함량을 구할 수 있다.

상기의 분자상 요오드의 정량방법을 이용하면, 분자상 요오드와 요오드 이온의 함량을 각각 측정할 수 있으며, 0.01ppm 수준의 극미량의 요오드 함량을 측정할 수 있다. 즉, 상기 분자상 요오드의 정량 방법은 상기 요오드화 화합물에 함유된 0.01ppm 이상의 분자상 요오드를 정량할 수 있다.

이전에 알려진 전위차 적정방법 등에 의하면, 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드를 100ppm 수준까지 측정 가능하였으나, 측정 결과치에 대한 신뢰도가 높지 않았으며, 낮은 함량의 분자상 요오드를 측정하지 못하는 한계가 있었다. 이에 반하여, 상기 발명의 일 구현예의 정량 방법에 따르면, 극미량의 요오드 함량도 측정 가능할 뿐만 아니라, 동일 조건하에서 정량을 반복하여도 동일한 수준의 결과치를 얻을 수 있어서 정량 결과의 신뢰도가 매우 높다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 요오드화 화합물이 함유하는 미량의 요오드 중, 분자상 요오드(I_2, Iodine)와 요오드 이온(I^-, Iodide) 각각의 함량을 정밀하게 측정할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 검증예 1 의 1)의 Iodide(peak area)1 에 대한 그래프 및 상관계수이다.

도 2 는 검증예 1 의 1)의 Iodide(peak area)2 에 대한 그래프 및 상관계수이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]: 파라-디요오드화벤젠 내 분자상 요오드(I_2, Iodine)의 정량

1) 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 1 농도를 측정하는 단계

파라-디요오드화벤젠(1g)을 p-Xylene(9g)에 용해시켜 티오황산나트륨(Sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$, 0.001M, 10g)과 반응시킨 용액의 하층(티오황산나트륨층)을 분리하여 이온 크로마토그래피(Dionex ICS-5000)로 분석하였다. 이온 크로마토그래피는 IonPac® AG11-HC (2mm x 50mm), AS11-HC (2mm x 250mm) 컬럼을 사용하였고, 0.35 ml/min 의 Flow rate, 50 ㎛의 Injection Volume, Column 온도 30 ℃, 및 Cell 온도 35 ℃의 조건 하에서 요오드 이온의 제 1 농도를 측정하였다.

2) 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 2 농도를 측정하는 단계

티오황산나트륨(Sodium thiosulfate, Na2S203, 0.001M)대신 증류수(distilled water)을 사용한 것을 제외하고는 상기 제 1 농도를 측정하는 단계와 동일하게 요오드 이온의 제 2 농도를 측정하였다.

3) 파라-디요오드화벤젠 내 요오드(I_2, Iodine)의 정량

요오드 이온의 제 1 농도로부터 제 2 농도를 뺀 값을 구하여 파라-디요오드화벤젠의 분자상 요오드(I_2, Iodine)의 함량을 구하였다.

상기 1) 내지 3)의 단계를 3 회 반복 하여 희석 배수를 반영한 평균값을 하기 표 1 에 소수 둘째자리에서 반올림하여 소수 첫째자리까지 측정농도에 나타내었고, 소수 둘째 자리 값의 차이로 분자상 요오드의 함량을 구한 후 요오드의 함량에 소수 첫째자리까지 기입하였다.

[표 1]: 파라-디요오드화벤젠 시료 분석결과 (단위 : mg/kg)

	반 응	측정농도의 평균값	시료 중 Iodine(I_2)의 함량	시료 중 Iodide (I^-)의 함량
실시예1	요오드 이온의 제1농도	2.1	0.9	1.2
	요오드 이온의 제2농도	1.2		
	요오드 이온의 제1농도	2.0	1.1	0.9
	요오드 이온의 제2농도	0.9		
	요오드 이온의 제1농도	2.3	1.4	0.9
	요오드 이온의 제2농도	0.9		

[실시예 2]: 요오드화벤젠 내 분자상 요오드(I_2, Iodine)의 정량

파라-디요오드화벤젠(1g) 대신 요오드화벤젠(1g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일하게 분자상 요오드를 정량하였다.

[실시예 3]:요오드화나프탈렌 내 분자상 요오드(I_2, Iodine)의 정량

파라-디요오드화벤젠(1g) 대신 요오드화나프탈렌(1g)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일하게 분자상 요오드를 정량하였다.

상기 실시예 2 내지 3 에서 측정된 요오드 이온의 농도 및 분자상 요오드의 함량을 하기 표 2 에 나타내었다.

[표 2]: 요오드화벤젠 및 요오드화나프탈렌 시료 분석결과 (단위 : mg/kg)

	Sample	반응	측정 농도의 평균값	시료 중 I_2의 함량	시료 중 I^-의 함량
실시예2	Iodobenzene	제1농도	2.3	2.2	0.1
		제2농도	0.1		
실시예3	Iodonaphthalene	제1농도	26.1	16.2	9.9
		제2농도	9.9		

상기 표 1 에 나타난 바와 같이, 파라-디요오드화벤젠 내 분자상 요오드와 요오드 이온 함량의 분석결과, 분자상 요오드의 경우 0.8 내지 4.4 mg/kg 을 포함하는 것으로 나타났고, 요오드 이온의 경우 0.9 내지 2.3 mg/kg 을 포함하는 것으로 나타났다.

또한, 상기 표 2 에서 확인할 수 있듯, 요오드화 벤젠의 분자상 요오드의 함량과 요오드 이온의 함량이 2.2 와 0.1 mg/kg 으로 나타났고, 요오드화 나프탈렌의 분자상 요오드의 함량과 요오드 이온의 함량 또한, 16.2 와 9.9 mg/kg 의 결과를 나타내었다.

따라서, 실시예 1 내지 3 의 결과로부터 상기의 분자상 요오드의 정량 방법은 수 ppm 의 농도까지 측정할 수 있음을 확인하였고, 이는 종래 최저 수백 ppm 농도의 분석만 가능하였던 요오드 적정법과 비교하여 현저히 개선된 것으로, 최저 0.01ppm 의 극미량의 요오드 함량을 측정할 수 있다.

[검증예 1]: 실험방법의 유효성 검토

1) 직선성(Linearity)

적용범위의 농도에서 분석물질의 농도와 측정결과가 비례관계에 있음을 증명하는 것으로, 직선의 상관계수(R^2)로 나타내고, R^2 가 0.99 이상인 경우 분석물질의 농도와 측정결과가 비례관계에 있다고 할 수 있다.

요오드 이온의 표준물질을 이용하여 0.01 내지 30.0 mg/kg 농도 범위에서 7 개 농도의 표준물질에 대하여 요오드 이온의 peak area 를 구하여, 요오드 이온의 함량을 측정하고 그 결과를 하기의 표 3 과 도 1 및 도 2 에 나타내었다.

[표 3] 요오드 이온 표준물질의 Peak area 에 대한 상관계수 (R^2)

농도 (mg/kg)	Iodide (peak area) 1	Iodide (peak area) 2
0.01	0.0036	0.0034
0.05	0.0160	0.0153
0.1	0.0317	0.0310
1.0	0.3954	0.3881
5.0	2.2655	2.2607
10.0	4.6873	4.6999
30.0	14.4110	14.5147
상관계수(R^2)	**0.9999**	**0.9998**

2) 정밀성(Precision)

동일 조건하에서 여러 번 측정된 값이 어느 정도 일치하는지에 대한 척도로 반복측정에 대한 상대표준편차(% RSD)로 나타내고, % RSD 가 5 % 이하인 실험에 대하여 정밀성(Precision)이 있다고 평가할 수 있다.

직선성을 나타내는 낮은 농도범위에서 각 표준물질에 대하여 5 회씩 Peak Area 를 반복 측정 하여 상대표준편차 (% RSD)를 계산하여 하기의 표 4 에 나타내었다.

[표 4]: 요오드 이온 표준물질의 Peak area 에 대한 상대표준편차 (% RSD)

반복	0.01mg/kg	0.05mg/kg	0.1mg/kg
1	0.0036	0.0160	0.0317
2	0.0034	0.0155	0.0317
3	0.0034	0.0155	0.0313
4	0.0036	0.0162	0.0315
5	0.0034	0.0153	0.0310
평균	0.0035	0.0157	0.0314
SD	0.00011	0.00038	0.0003
% RSD	3.1	2.4	0.9

3) 정확성(Accuracy)

참값과 측정값의 근접함을 평가하는 것으로, 분자상 요오드 표준물질의 인증 값에 대한 측정 값의 회수율로 나타내고, 회수율 범위 90 % ~ 110 %를 나타내는 실험을 정확성(Accuracy)이 있다고 평가할 수 있다.

분자상 요오드 표준물질을 농도 별로 제작하여 각각을 이온 크로마토그래피 (IC)로 분석 하고, 그 분석결과와 분자상 요오드 표준물질의 제작농도를 비교하여 정확성(회수율)을 평가 하였다. 분자상 요오드 표준물질을 1.0 mg/kg 내지 40.0 mg/kg 의 농도 범위에서 5 회 반복하여 적정하고, 희석배수를 반영한 결과를 하기의 표 5 에 소수 둘째자리에서 반올림하여 소수 첫째자리까지 측정농도에 나타내었고, 소수 둘째자리 값의 차이로 분자상 요오드의 함량을 구한 후 소수 첫째 자리까지 분자상 요오드의 함량에 기입하였다.

[표 5] 농도 별 분자상 요오드 표준물질의 분석 회수율

반복	I_2 STD solution	반 응	측정 농도	분자상 요오드의 함량	**회수율 (%)**	상관계수 (R^2)
1	1.2	제1농도	1.3	1.1	**97**	0.9995
		제2농도	0.2			
	5.9	제1농도	6.8	6.4	**107**	
		제2농도	0.4			
	11.8	제1농도	12.7	12.2	**104**	
		제2농도	0.5			
	23.6	제1농도	25.8	25.2	**107**	
		제2농도	0.6			
	35.0	제1농도	37.5	36.8	**105**	
		제2농도	0.7			
2	1.2	제1농도	1.5	1.3	**106**	0.9999
		제2농도	0.2			
	6.1	제1농도	6.0	5.7	**92**	
		제2농도	0.3			
	12.0	제1농도	12.2	11.9	**99**	
		제2농도	0.3			

	23.9	제1농도	24.0	23.5	99	
		제2농도	0.5			
	35.9	제1농도	35.6	34.7	97	
		제2농도	0.9			
3	1.0	제1농도	1.1	0.9	92	0.9998
		제2농도	0.2			
	5.0	제1농도	4.9	4.6	92	
		제2농도	0.3			
	10.0	제1농도	9.8	9.5	94	
		제2농도	0.3			
	20.1	제1농도	19.8	19.4	96	
		제2농도	0.4			
	29.9	제1농도	29.2	28.7	96	
		제2농도	0.5			
4	1.1	제1농도	1.3	1.0	92	1.0000
		제2농도	0.3			
	5.7	제1농도	6.0	5.6	98	
		제2농도	0.4			
	11.1	제1농도	11.5	10.9	98	
		제2농도	0.6			
	22.3	제1농도	22.7	21.9	98	
		제2농도	0.8			
	33.3	제1농도	34.2	33.0	99	
		제2농도	1.2			

* 상기 측정 농도 및 분자상 요오드의 함량은 반올림하여 기재하였으며, 상기 회수율을 실제 측정치를 바탕으로 구하였다.

상기 검증예 1 의 1)에서, 직선의 상관계수(R^2)가 0.999 이상으로 확인되어 요오드 이온 표준물질의 농도와, 실제 이온 크로마토그래피의 요오드 이온의 peak area 는 비례관계에 있고, 실시예의 실험방법의 직선성(Linearity)이 확인되었다.

그리고, 2)에서 요오드 이온 표준물질의 Peak area 에 대한 상대표준편차가 5%이하로 낮게 나타나, 실시예의 실험방법이 정밀성(Precision)이 있음을 확인할 수 있었다.

또한, 3)에서, 분자상 요오드 표준물질을 농도 별로 (1.0 mg/kg 내지 40.0 mg/kg) 제작 하여 정확성(회수율)을 확인 하고, 반복 별 직선의 상관계수(R^2)도 확인하였다. 4 회 반복 모두 92 내지 107 %이내의 회수율을 보여 실시예의 실험방법의 정확성(Accuracy)을 확인할 수 있었다. 그리고, 4 회 반복 모두 상관계수(R^2) 0.999 이상의 결과를 나타내어 1)의 결과와 함께, 직선성을 갖는 것으로 확인되었다.

따라서, 상기 실시예의 실험방법은 직선성, 정확성, 정밀성 등 모든 항목에서 parameter 기준보다 높은 결과들을 내어, 유효성이 있는 것으로 확인되었다.

[검증예 2]: 검출한계 (LOD) 및 정량한계 (LOQ)

상기 시험 방법(분석 조건)에 대한 검출한계 (LOD: Limits of Detection)는 "0" 과는 확실하게 구분할 수 있는 분석 대상성분의 최저농도를 확인하기 위해, 위에서 실시한 정밀성 (Precision) 실험의 결과를 이용하여 기기에 대한 검출한계(LOD)로 사용하였고, 정량한계 (LOQ: Limits of Quantitation)는 일반적으로 권장되는 방식인 검출한계 (LOD)의 3 배로 정하였다. 시험방법에 대한 검출 한계를 나타내는 MDL (Method detection limit)은 시료의 무게와 전처리 시의 희석 배수 등을 고려하여 산출하였다.

[표 6]: 시험방법에 대한 LOD, LOQ, MDL

항 목	mg/kg (ppm)
LOD (Limits of Detection)	0.01
LOQ (Limits of Quantitation)	0.03
MDL (Method detection limit)	0.10

【특허청구범위】

【청구항 1】

분자상 요오드(I_2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 티오황산나트륨(sodium thiosulfate; $Na_2S_2O_3$)을 반응시킨 제 1 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 1 용액 중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 1 농도를 측정하는 단계;

분자상 요오드(I_2, Iodine)를 함유한 요오드화 화합물과, 물을 반응시킨 제 2 용액을 이온 크로마토그래피로 적정하여, 상기 제 2 용액 중의 요오드 이온(I^-, Iodide)의 제 2 농도를 측정하는 단계; 및

상기 제 1 농도로부터 제 2 농도를 뺀 값을 상기 요오드화 화합물에 함유된 분자상 요오드의 함량으로 구하는, 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 요오드화 화합물은 요오드화 아릴 화합물인 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 요오드화 화합물은 하나 이상의 요오드가 치환된 벤젠 또는 나프탈렌인 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 요오드화 화합물은 디요오드화 벤젠, 요오드화 벤젠 또는 요오드화 나프탈렌인 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 요오드화 화합물과 티오황산나트륨을 1:5 내지 1:20 의 중량 비율로 반응시키는 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

상기 티오황산나트륨은 0.0005M 내지 0.002M 의 몰 농도를 갖는, 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 농도의 측정 단계에서는, 상기 제 1 용액 중에서 티오황산나트륨 층을 분리하고 이온 크로마토그래피로 상기 티오황산나트륨 층에 포함된 요오드 이온(I^-, Iodide) 농도를 측정하는, 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 요오드화 화합물과 물을 1:5 내지 1:20 의 중량 비율로 반응시키는 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 농도의 측정 단계에서는, 상기 제 2 용액 중에서 물 층을 분리하고 이온 크로마토그래피로 상기 물 층에 포함된 요오드 이온(I^-, Iodide) 농도를 측정하는, 분자상 요오드의 정량 방법.

【청구항 10】

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 또는 제 2 용액은 p-Xylene, benzene, Toluene 으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 유기 용매를 포함하는 분자상 요오드의 정량 방법.

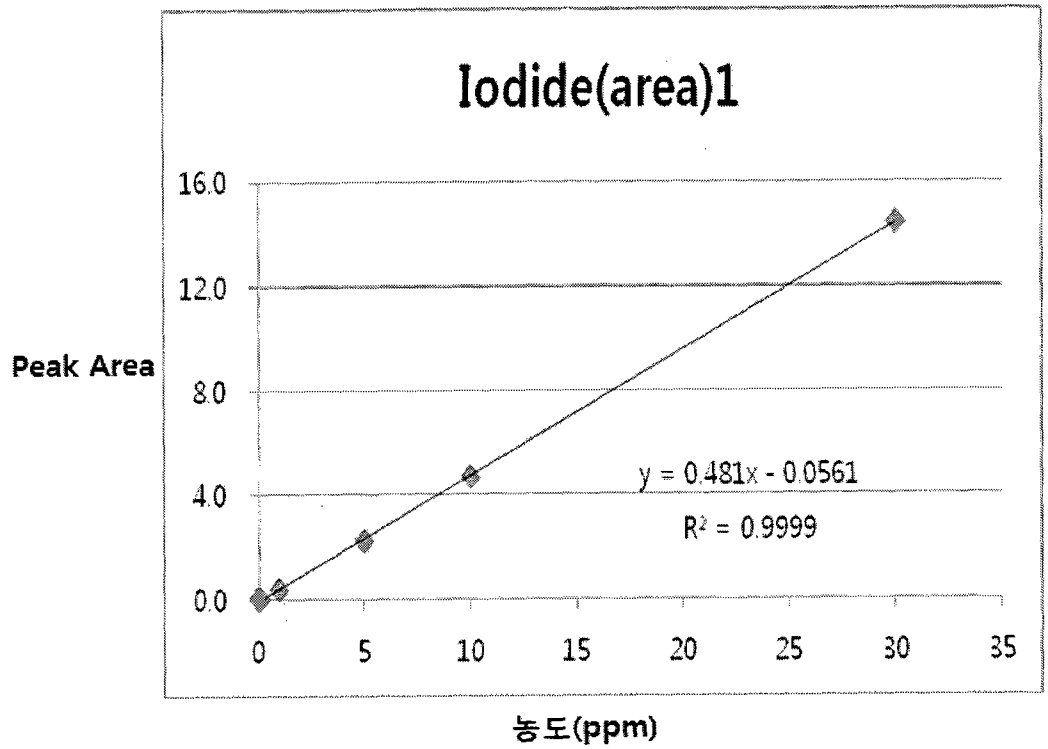
【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

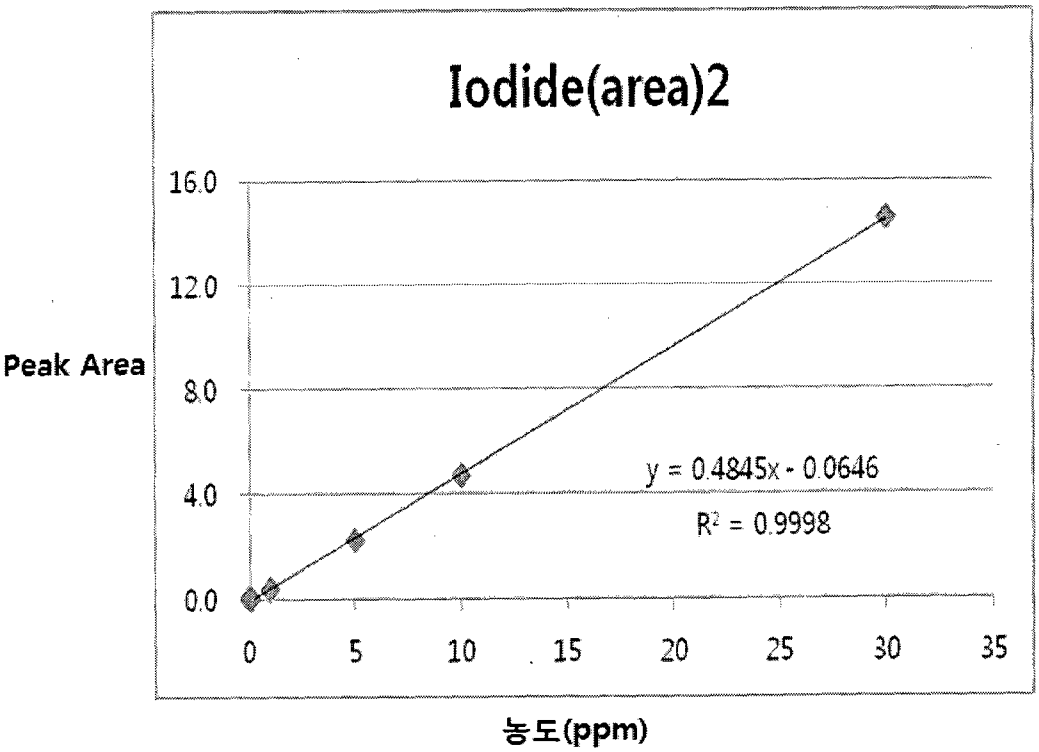
상기 제 1 또는 제 2 용액은 상기 요오드화 화합물과 상기 유기 용매를 1:5 내지 1:15 의 중량 비로 포함하는 분자상 요오드의 정량 방법.

【도 면】

【도 1】


Iodide(area)1
Peak Area
16.0
12.0
8.0
4.0
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
y = 0.481x - 0.0561
R² = 0.9999
농도(ppm)

【도 2】


Iodide(area)2
Peak Area
16.0
12.0
8.0
4.0
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
y = 0.4845x - 0.0646
R² = 0.9998
농도(ppm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/011894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 30/02(2006.01)i, G01N 33/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 30/02; G01N 21/27; G01N 33/00; G02B 5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: iodinated compound, molecular iodine, iodide anion, constant amount, tiny amount, sodium thiosulfate, ion chromatography

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0696747 B1 (OPTIMAX TECHNOLOGY CORPORATION) 19 March 2007 See abstract; pages 3-5.	1-11
A	JP 2005-003427 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 06 January 2005 See abstract; paragraphs [0006]-[0013].	1-11
A	REBARY et al., Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection, Food Chemistry, 2010, vol. 123, no. 2, pp. 529-534 See abstract; pages 529 and 530.	1-11
A	NIEMANN et al., Determination of iodide and thiocyanate in powdered milk and infant formula by on-line enrichment ion chromatography with photodiode array detection, Journal of Chromatography A, 2008, vol. 1200, no. 2, pp. 1193-197 See abstract; pages 193 and 194.	1-11
A	GOMEZ-JACINTO et al., Iodine speciation in iodine-enriched microalgae Chlorella vulgaris, Pure and applied chemistry, 2010, vol. 82, no. 2, pp. 473-482 See abstract; pages 473-475.	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 APRIL 2014 (02.04.2014)	**03 APRIL 2014 (03.04.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/011894

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0696747 B1	19/03/2007	KR 10-2006-0056218 A US 2006-0110834 A1	24/05/2006 25/05/2006
JP 2005-003427 A	06/01/2005	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/011894

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 30/02(2006.01)i, G01N 33/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 30/02; G01N 21/27; G01N 33/00; G02B 5/30

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 요오드화 화합물, 분자상 요오드, 요오드 음이온, 정량, 미량, 티오황산나트륨, 이온 크로마토그래피

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-0696747 B1 (옵티맥스 테크놀러지 코포레이션) 2007.03.19 요약; 페이지 3-5 참조.	1-11
A	JP 2005-003427 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 2005.01.06 요약; 단락 [0006]-[0013] 참조.	1-11
A	REBARY 외 2명, Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection, Food Chemistry, 2010년, Vol. 123, No. 2, pp. 529-534 요약; 페이지 529 및 530 참조.	1-11
A	NIEMANN 외 1명, Determination of iodide and thiocyanate in powdered milk and infant formula by on-line enrichment ion chromatography with photodiode array detection, Journal of Chromatography A, 2008년, Vol. 1200, No. 2, pp. 1193-197 요약; 페이지 193 및 194 참조.	1-11
A	GOMEZ-JACINTO 외 5명, Iodine speciation in iodine-enriched microalgae Chlorella vulgaris, Pure and applied chemistry, 2010년, Vol. 82, No. 2, pp. 473-482 요약; 페이지 473-475 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 04월 02일 (02.04.2014)	2014년 04월 03일 (03.04.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
장봉호
전화번호 +82-42-481-3353

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/011894

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0696747 B1	2007/03/19	KR 10-2006-0056218 A US 2006-0110834 A1	2006/05/24 2006/05/25
JP 2005-003427 A	2005/01/06	없음	