

二甲基砒溶解度的测定

丁成程¹,梅明²,李艳丽²,夏浩²,李俊峰²

(1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北武汉430074;

2. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北武汉430074)

摘要:为了优化二甲基砒生产除盐工艺,采用动态变温合成法测定了二甲基砒在甲醇、乙醇、丙酮、纯水中的溶解度参数,并用理想溶液经验方程和 Apelblat 理论模型对溶解度数据进行了关联。方程计算值与实验值相对偏差较小,拟合结果表明溶解度实验值与理论模型具有较好的关联度。实验测定的二甲基砒在不同溶剂体系中的溶解度数据为研究二甲基砒重结晶热力学研究提供基础参数,对二甲基砒纯化生产实践具有一定的指导意义。

关键词:二甲基砒;溶解度;溶剂体系;测定;关联

中图分类号:O645.12

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.03.005

0 引言

二甲基砒(Dimethyl sulfone, DMSO),一种有机硫化物($C_2H_6O_2S$)别名甲基磺酰甲烷(Methyl sulfonyl methane, MSM),是二甲砒亚砒(Dimethyl sulfoxide, DMSO)的一种下游产品^[1]。在工业中用作有机及无机物质高温溶剂、农药及其他有机产品合成原料、气相色谱固定液、分析试剂及药品、食品添加剂、纤维染色添加剂等^[2]。它被称为“自然美化碳物质”,是人体胶原蛋白合成的重要组成部分,对新陈代谢和神经健康所需的维生素B、维生素C、生物素的合成和具有激活作用,也能促进人体产生胰岛素的能力从而加快糖类代谢,对人体疾病具有治疗价值和保健功能,是人类生存和健康保障的必备药物,国外将其作为与维生素同等重要的营养品大量应用。

二甲基砒的合成可使用二甲砒硫醚或者二甲砒亚砒为原料,通过电氧化或化学氧化的方法制得,化学氧化法包括硝酸法和氮氧化物液相氧化法^[3]、双氧水法^[4]、臭氧法^[5]等;电氧化方法包括: H_2SO_4/Na_2SO_4 电解液— PbO_2 电极氧化法^[6]、 HCl 电解液— $W/V/Mo/Se$ 盐类催化体系—高硬度石墨电极氧化法^[7]。

无论采取何种方法生产的MSM都会产生一定量的无机盐,因此高纯度二甲基砒生产需采取重结晶的方法除盐,本文采用静态平衡法测定了

常压下二甲基砒在水、甲醇、乙醇、丙酮溶液^[8]中的不同温度下的溶解度参数,为研究二甲基砒重结晶热力学提供了研究参数。

1 实验部分

1.1 材料、药品

二甲基砒(分析纯),武汉华美科技有限公司,乙醇(分析纯)、甲醇(分析纯)、丙酮(分析纯)国药集团化学试剂公司,去离子水(自制)。

1.2 仪器和设备

电子分析天平 Sartorius Acculab(± 0.1 mg);夹套反应器(自制);HJ-4A多头磁力加热搅拌器,国华仪器设备有限公司;RT4加热制冷循环恒温器(± 0.05 °C),德国VIVO公司生产。

1.3 方法和步骤

1.3.1 实验原理 在一定温度、压力下,溶质在其饱和溶液中的溶解质量被视为固体物质在该条件下的溶解度。固体在液体中溶解度的测定常采用静态平衡法^[9-10]和动态合成法^[11-13]。动态法分为两种,一种是在一定量溶质和一定量溶剂的条件下,逐渐改变体系的温度使物质完全溶解,记录溶质恰好溶解时的数据。另一种是溶剂的用量一定,测定某一温度下的溶解度,逐渐增加溶剂里的溶质含量到平衡。平衡法是将被测物系在恒定温度下搅拌,静置后采用色谱法,分光光度法,化学滴定法和重量法分析上层清液的中溶质的含量

收稿日期:2011-12-13

作者简介:丁成程(1986-),男,新疆伊宁人,硕士研究生。研究方向:水污染控制工程与化工清洁生产。

指导老师:梅明,男,副教授,硕士研究生导师。研究方向:水污染控制工程与化工清洁生产。*通信联系人

作为该温度下的溶解度. 二甲基砒可大量溶解于极性溶剂中,高温下因溶剂迅速挥发,MSM 在取样器中结晶,难以准确完成定量取样工作,故采用动态法对二甲基砒溶解度进行测定.

1.3.2 实验步骤 **a.** 向夹套反应器中加入 100 g 溶剂,开启夹套冷却液、搅拌,反应器中溶剂温度达到稳定时逐量加入 MSM,直到溶质不再溶解,记录 MSM 投加质量与温度.**b.** 降温结晶后缓慢升高温度使溶质恰好溶解时重新升温再次记录恰好完全溶解时的温度,取平行 6 次温度均值作为该溶质投加量下的饱和温度.

2 结果与讨论

2.1 实验方法可靠性验证

采用本方法对硝酸钠在水溶液中溶解度进行测定与文献值^[14]对比,发现在 275.48 ~ 360.13 K

之间,NaNO₃ 溶解度曲线基本重合,该方法较为准确可靠,见图 1.

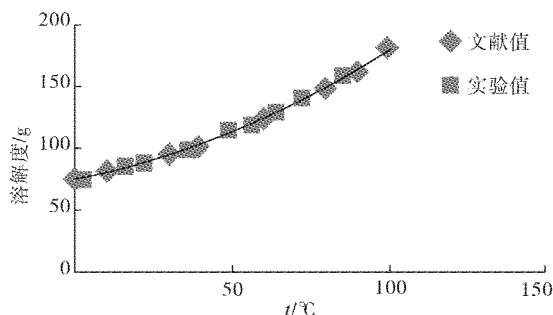


图1 NaNO₃ 在水中的溶解度实验值与文献值比较

Fig.1 The experimental value of the sodium nitrate's solubility in water is compared with its literature

2.2 溶解度实验测定结果

MSM 在丙酮、甲醇、乙醇、水中的溶解度测定结果见表 1,溶解度曲线见图 2.

表 1 MSM 在甲醇、乙醇、丙酮和水中的溶解度测定结果

Table 1 The solubility of MSM in methanol, ethanol, acetone and pure water

序号	甲醇		乙醇		丙酮		水	
	温度/°C	质量/g	温度/°C	质量/g	温度/°C	质量/g	温度/°C	质量/g
1	8.93	3.88	13.35	0.97	9.4	8.05	3.8	11.79
2	15.43	6.20	18.50	1.55	17.6	9.81	10.8	17.56
3	19.85	8.10	23.10	2.03	22.4	11.24	16.2	24.69
4	24.17	9.87	28.73	2.68	28.7	14.70	21.8	31.06
5	29.23	12.51	33.80	3.96	33.4	17.47	25.2	35.56
6	31.63	13.69	38.90	5.62	35.7	19.10	29.8	45.00
7	36.22	19.74	47.97	10.23	38.7	21.34	37.8	68.76
8	38.63	23.86	52.90	14.85	42.5	25.69	40.8	82.78
9	45.30	30.48	55.35	17.69	45.0	29.11	45.8	108.49
10	47.87	35.56	61.30	28.12	48.5	32.16	51.9	148.75
11	50.90	46.97	65.50	38.03	50.3	35.50	56.5	188.56
12	59.70	75.30	68.30	48.64	51.9	37.99	60.1	241.41
13	63.70	96.46	69.50	53.92	53.5	40.45	63.7	292.25
14	68.40	127.61	71.50	59.22	55.0	42.81	66.8	333.71
15	74.60	184.78	73.20	64.65	56.4	45.06	68.50	377.03

由图 2 可知,MSM 在溶剂中的溶解度呈指数曲线关系,在 0 ~ 60 °C 之间 MSM 在不同溶剂体系中有如下关系 $S_{\text{水}} > S_{\text{甲醇}} > S_{\text{丙酮}} > S_{\text{乙醇}}$. 分析溶剂体系性质发现,MSM 在质子传递性极性溶剂中的溶解度随着极性增大而增大.

2.3 溶解度模型的拟合结果

2.3.1 与理想溶液溶解度简化方程拟合 根据热力学普适溶解度方程①:

$$\ln x_1 \gamma_1 = \frac{\Delta H_{\text{tp}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{tp}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\ln \frac{T_{\text{tp}}}{T} - \frac{T_{\text{tp}}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{\text{tp}}) \quad (1)$$

用熔点温度代替三相点温度并忽略压力项和热容差项可得到如下固液相平衡热力学简化方程:

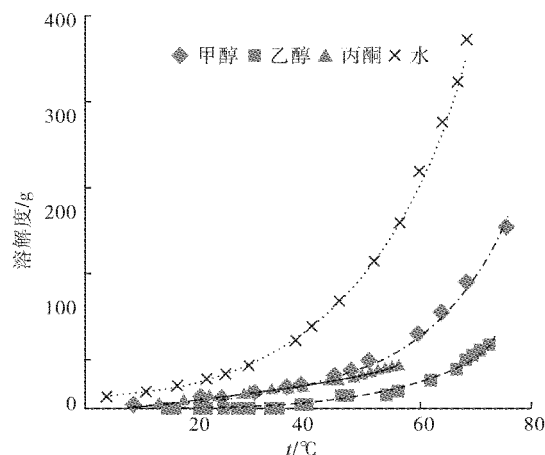


图 2 MSM 在不同溶剂体系中的溶解度曲线

Fig. 2 MSM solubility curve of different solvent series

$$\ln x_1 \gamma_1 = \frac{\Delta H_{m1}}{R} \left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

当活度因子 $\gamma = 1$, 得到则理想溶液的溶解度简化方程:

$$\ln x_1 = \frac{A}{T} + B \quad (3)$$

将 MSM 在上述 4 种溶剂中的溶解度用方程③拟合, 得到线性回归结果及平均相对偏差见表 2, MSM 在各体系中溶解度与温度倒数关系见图 3.

表 2 理想溶液简化方程回归结果

Table 2 Table ideal solution solubility equation correlating

溶剂	A	B	δ
甲醇	-5 084.6	13.668	2.41%
乙醇	-6 601.8	17.619	1.99%
丙酮	-3 381.4	8.727 9	1.86%
水	-3 381.4	8.727 9	2.10%

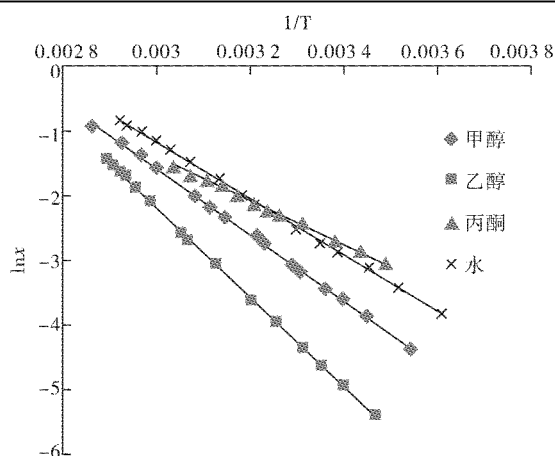


图 3 MSM 在各体系中溶解度与温度倒数关系

Fig. 3 Relationship between solubility and the inverse of temperature when MSM is in different solvent series

由表 2 可见, 在甲醇、乙醇、丙酮、纯水中实验

值与计算值的平均偏差为 2.41%、1.99%、1.86%、2.10%, 理想溶液简化方程能较好的关联实验值.

2.3.2 与 Apelblat 三参数方程溶解度模型的拟合

有学者根据固液二相平衡原理从克拉伯龙方程方程推演出溶解度方程^[15]:

$$\frac{\partial \ln x}{\partial T} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln x} \right] = V_{m1} H_m / RT^2 \quad (4)$$

设溶质活度因子 γ 恒定不变, H_m 与 T 呈直线关系, 对方程④积分得到三参数溶解度方程如下:

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (5)$$

经 Apelblat^[16] 等人验证, 在 278.15 ~ 340.15 K 温度范围之间, 该方程能较好拟合溶解度测定结果, 使用方程⑤对 MSM 在上述体系中溶解度数据拟合, 得到回归结果见表 3.

表 3 Apelblat 方程回归结果

Table 3 Apelblat's solubility equation correlating

溶剂	A	B	C	δ /%
甲醇	-94.724	-44.855	16.056	0.184
乙醇	6.017	-40.003	0.040	0.097
丙酮	6.066	-50.452	0.076	0.106
水	6.015	-44.764	0.061	0.178

由表 3 可知, 在甲醇、乙醇、丙酮、纯水中实验值与计算值的平均偏差为 0.184%、0.097%、0.106%、0.178%, Apelblat 溶解度方程模型能极好的关联实验结果.

3 结 语

a. 采用动态合成法测定了 MSM 在甲醇、乙醇、丙酮、水中的溶解度参数, 可为 MSM 重结晶热力学研究提供基础参数.

b. 使用理想溶液二参数方程和 Apelblat 三参数方程对所测数据进行了关联, 得到 MSM 在甲醇、乙醇、丙酮、水中的溶解度模型, 回归模型计算结果显示在理想溶液经验方程和 Apelblat 方程的计算值与实验值的平均相对偏差较小, 结果令人满意.

c. 通过对溶解度测定结果, 发现 MSM 的溶解度与温度存在线性关系, 在质子传递性极性溶剂中相同温度下的溶解度随溶剂极性增大而增大.

参考文献:

- [1] 张勇. 二甲基砷的合成及在保健食品和医药中的应用[J]. 广州食品工业科技, 2004(2): 136-139.
- [2] 韩光军. 二甲基硫醚直接生产二甲基砷新工艺研究

- [J]. 河北化工, 2002(6):21-24.
- [3] Davis H R, Grove C, Sorensen D. Conversion of organic sulfides to sulfones; US, 20870163[P]. 1959-01-20.
- [4] 钱玲, 张所信, 金义翠. 二甲基砷制备工艺的研究[J]. 化学世界, 2003(1):36-48.
- [5] 吴方宁, 张全英, 丁敏, 等. 重要的精细化工原料——二甲基砷[J]. 精细化工原料及中间体, 2005(10):34-39.
- [6] Hubenett F, Dorurt H. Process for the production of dialkyl sulfoxides; Ger, 1034171[P]. 1958-07-17.
- [7] Bennett C F, Goheen D W. Preparation of sulfones by electrolytic oxidation; US, 3418224[P]. 1968-12-24.
- [8] 黄向红. 重结晶的溶剂选择与溶解度参数之间的关系[J]. 化学通报, 1999(1):35-38.
- [9] Glew G N, Hildebrand J H. The solubility and partial molar volume of iodine in perfluoro-n-heptane[J]. J Phys Chem, 1956(60):616-618.
- [10] Zvaigzne A I. Solubility of anthracene in binary alkane + 3-methyl-butanol solvent mixture[J]. J Chem Eng Data, 1994, 39:708-710.
- [11] Hei E C, IAU H I. Determination of the solubilities of 2,4-dichlorobenzaldehyde in organic solvents[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1995, 3(3):160-162.
- [12] 董奕, 马沛生, 许文. 顺丁烯二酸酐在六氢化邻苯二甲酸二丁酯、六氢化邻苯二甲酸二乙酯中溶解度的研究[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(2):160-163.
- [13] Jiang Qin, Gao Guang Hua, Yu Yang Xin, et al. Solubility of sodium dimethyl sephthalate-5-sulfonate in water and in water + methanol containing sodium sulfate[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2000(45):292-294.
- [14] Speight J G. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 16th. New York: McGraw-Hill, 2004:10-19.
- [15] Domanska U, Lachwa J. Solid and liquid phase equilibria and solid 2 compound formation in N-2-methyl-2,2-pyrrolidin-2-one and phenol, or 3,5,2-dimethylphenol[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005(232):214.
- [16] Apelblat, Manzurola E. Solubilities of o-tolysalicylic, 3,5-nitrosalicylic, and p-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from T = (278 ~ 348) K[J]. Chem Thermodyn, 1999, 39:85-91.

Measurement solubility of methyl sulfonyl methane in different solvents

DING Cheng-cheng¹, MEI Ming², LI Yan-li², XIA Hao², LI Jun-feng²

(1. School of Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To optimize desalting process in producing methyl sulfonyl methane, the solubility of methyl sulfonyl methane in methanol, ethanol, acetone and pure water was measured through dynamic temperature synthetic method and associated with equation of state of ideal solution and Apelblat Model. For calculated value and experimental data are in a small deviation, the fitted result is satisfactory. The solubility data of methyl sulfonyl methane in different solvent systems provides the basic data for the research of thermodynamics concerned with recrystallization of methyl sulfonyl methane, and is effective in production practice of purifying methyl sulfonyl methane.

Key words: methyl sulfonyl methane; solubility; solution; measure; associate

本文编辑:张 瑞