

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C317/04

C07C315/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98102500.5

[45]授权公告日 2002年5月15日

[11]授权公告号 CN 1084731C

[22]申请日 1998.5.15,

[21]申请号 98102500.5

[30]优先权

[32]1997.5.15 [33]FR [31]05965/97

[73]专利权人 法国埃勒夫阿基坦勘探生产公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 A·科马里厄 F·安布洛

审查员 陈 矛

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 二甲亚砜(DMSO)的纯化方法

[57]摘要

为了纯化二甲亚砜(DMSO),让DMSO与SO₃NH₄型磺酸型离子交换树脂进行接触,然后将DMSO与树脂分离。这样得到的DMSO的铁阳离子含量低于1ppb,而钠阳离子含量低于2ppb。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

- 1、为降低二甲亚砷中金属阳离子、碱金属和碱土金属阳离子含量的二甲亚砷纯化方法，其特征在于该方法是让待纯化的二甲亚砷与由其活性基团呈磺酸铵型的磺酸型离子交换树脂构成的固体进行接触，然后将固体与由已纯化的二甲亚砷构成的液体分离。
5
- 2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于处理水含量以总重量计低于或等于0.15%重量的二甲亚砷。
- 3、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于离子交换树脂的骨架部分
10 由苯乙烯-二乙烯苯共聚物构成。
- 4、根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于待纯化的二甲亚砷与离子交换树脂是在温度19-80℃下进行接触的。
- 5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于该温度是20-50℃。

说明书

二甲亚砜(DMSO)的纯化方法

- 5 本发明涉及一种二甲亚砜(DMSO)的纯化方法以及如此纯化的 DMSO。
目前市场上可购到的 DMSO 是一种纯度已经很高的产品。其市售产品规格一般是:

- 纯度: $\geq 99.7\%$, 色谱法测定
酸度: ≤ 0.04 毫克 KOH/克, 电位法测定
10 结晶点: $\leq 18.1^\circ\text{C}$
外观: \leq 透明
水含量: $\leq 0.15\%$
颜色(APHA): ≤ 10

- FR2 014 385 描述了使用离子交换剂制备纯 DMSO 的方法。在该专利的两个
15 个实施例中, 使用了 Amberlite IR-A 400 或 Merck III 型强碱性树脂, 处理二甲硫醚/DMSO/10%硫酸三元混合物。事实上, 在该已知方法中, 该纯化方法似乎主要采用分馏预先用阴离子交换剂处理的 DMSO 含水溶液。

现在分析了多个不同来源的市售 DMSO 试样中的微量金属。这些分析结果列于表 1。

- 20 采用 ICP(等离子体原子火炬发射光谱, Perkin Elmer 仪器, Optima 3000 型)测定了钠、铁、钾、钙、铬、铜、镍和锌的浓度, 其浓度用 ppb(1ppb=十亿分之一=1 微克/公斤)表示。

表 1 中列出的金属元素表不是这些试样中的全部金属元素。

表 1

试样	金属阳离子							
	钠	铁	钾	钙	铬	铜	镍	锌
1	40	13	60	20	2	10	8	10
2	39	60	3	13	13	<2	18	3
3	30	40	3	20	12	<2	15	3
4	30	40	3	14	13	<2	15	3
5	30	<1	20	25	<2	<2	<3	<3
6	70	90	65	55	15	2	25	60
测定限	2	1	3	2	2	2	3	3

对于某些应用，例如像电子或药物方面的应用，上述分析的 DMSO 含有很多金属杂质。一般地，对于上述两种技术领域中的大多数应用来说，所含的每种金属杂质、碱金属和碱土金属杂质低于 10ppb 的 DMSO 是必需的。

5 本发明的目的是寻找一种纯度已经很高的市售 DMSO 的纯化方法，而这种市售 DMSO 还不能满足某些应用。

采用树脂的离子交换是一种含水介质使用非常多的技术，尤其能够得到去离子水。Alan M. Phipps, 在 Anal. Chem.40(12)第 1769-1773 页(1968)中已经实施过在低水含量的液体 DMSO 介质中的阴离子交换，其目的是测定在接近热力学平衡的试验条件下固定在树脂上的阴离子的量。

10 现在发现使用磺酸铵型树脂，在低水含量或几乎无水的 DMSO 中，能够用铵离子($n\text{NH}_4^+$)置换金属阳离子 M^{n+} (n 是 1-4)。

因此，本发明的目的是一种降低金属阳离子、碱金属和碱土金属离子含量纯化二甲亚砜的方法，其特征在于该方法主要是让待纯化的 DMSO 与由其活性基团呈磺酸铵型(SO_3NH_4)的磺酸型离子交换树脂构成的固体进行接
15 触，然后采用任何已知的合适方法，具体如过滤、渗滤或离心法，将固体与由非常低的金属阳离子、碱金属和碱土金属阳离子含量的已纯化 DMSO 构成的液体分离。

有利地，处理低水含量的 DMSO，以总重量计，水含量优选地低于或等于 0.15%(重量)。

20 优选地，该磺酸树脂是以苯乙烯-二乙烯苯共聚物为主要成分的。事实上，这些树脂的骨架耐化学作用，特别是它们不溶于 DMSO 中。这些树脂一般由它们的二乙烯苯比率确定。事实上，二乙烯苯决定树脂的交联度，因此决定阳离子交换在原子级进行的孔的尺寸。

25 优选地，在该共聚物中，以该共聚物总重量计(没有考虑 SO_3NH_4 基团)，二乙烯苯为 50-60%(重量)，聚苯乙烯为 50-40%(重量)。这种二乙烯苯比率可保证阳离子 M^{n+} 被 $n.\text{NH}_4^+$ 交换的良好的动力学活性。

待纯化的 DMSO 与树脂是在温度 18.45°C(DMSO 熔点)至 120°C(树脂热稳定性极限温度)下进行接触的。该温度有利地是 19-80°C，优选地是 20-50°C。

30 为了确定采用本发明的方法进行纯化能够得到的 DMSO 的质量，铁和钠作为金属阳离子、碱金属和碱土金属阳离子总含量的示踪元素和指示剂被保留。

这种已纯化的 DMSO, 其特征在于它的铁阳离子含量低于或等于 1ppb, 钠阳离子含量低于或等于 2ppb, 分别是等离子体原子火炬发射光谱分析方法的测定限。

通过下述试验部分描述的本发明实施例可更好地理解本发明。

5 试验部分

1. 分析方法:

分析 DMSO 中的微量金属使用了 ICP(等离子体原子火炬发射光谱法): 将试样加到等离子体火炬中, 激发试样中的不同元素, 并发射具有这种元素特征能量的光子, 因为这种能量由所研究元素的电子结构决定。一般使用 Perkin
10 Elmer 仪器(Optima 3000DV 型)。

II. 方法:

原理: 微量金属呈 M^{n+} 状。让 DMSO 通过阳离子交换树脂, 这些树脂本身呈 NH_4^+ 型, 由 $n.NH_4^+$ 取代溶液中的 M^{n+} 离子。

III. 试验:

15 原理: 为简化分析起见, 选择钠和铁作为示踪剂代表 DMSO 中的全部金属杂质。

钠代表大气和偶然污染(灰尘、环境), 而铁代表颗粒来自工艺过程的污染(不锈钢设备)。

让掺杂 1000ppb 铁和 1000ppb 钠的 DMSO 在 25°C 与 NH_4^+ 型阳离子交换树脂接触(每 100 克 DMSO 为 2 克树脂)。随着时间推移而抽取 DMSO 试样。由此可以测定铁和钠的浓度随时间的改变。

使用的树脂是磺酸型树脂, 由 Purolite 公司以牌号 MN 500 提供。这种树脂的特点是二乙烯苯/苯乙烯的比为 50/50 至 60/40。这些树脂以下述方式预先处理以得到 H^+ 型树脂: 让 540 毫升 5% HCl 以不变的流速通过 90 毫升树脂柱,
25 因此该操作需要 30-45 分钟。在用去离子水冲洗该树脂直到排出的水呈中性之后, 将这样得到的 H^+ 型树脂以下述方法处理得到 NH_4^+ 型树脂: 放到柱中的 90 毫升树脂, 让 500 毫升 2.5% 氨水溶液(NH_4OH)以不变的流速通过, 此操作需要 30-45 分钟。在用去离子水冲洗直到排出的水呈中性之后, 这种树脂在甲醇中制成悬浮液进行干燥, 再在旋转蒸发器中真空下(90°C, 2000 帕)蒸发直到重量
30 测定结果不变。

表 2 列出了 DMSO 中铁和钠的浓度随时间的变化。

表 2

时间(分)	0	5	10	20	45	60	90	120
[Na](ppb)	980	120	50	21	10	6	<2	<2
[Fe](ppb)	1020	350	150	70	25	15	6	<1