

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247286 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445628**

(22) Data zgłoszenia: **2023.07.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.11.18 BUP 47/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.09 WUP 23/2025**

(51) MKP:

B01J 20/16 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO
W KIELCACH, Kielce, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PIOTR M. SŁOMKIEWICZ, Warszawa, PL
DARIUSZ WIDĘŁ, Kielce, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania materiału haloizytowo-węglowego do izolacji naproksenu z fazy
wodnej metodą ekstrakcji do fazy stałej**

PL 247286 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału haloizytowo-węglowego do izolacji naproksenu z fazy wodnej metodą ekstrakcji do fazy stałej.

Ekstrakcja do fazy stałej SPE (*solid phase extraction*) umożliwia oddzielenie analitów od matrycy i zanieczyszczeń oraz zateżnienie analitów. Metoda ta polega na przepuszczeniu analizowanej cieklej próbki o określonej objętości przez złożę sorbentu umieszczone w kolumnie ekstrakcyjnej i adsorpcję oznaczanych związków w złożu. Następnie anality wymywa się ze złoża niewielką ilością rozpuszczalnika lub desorbuje termicznie i wykonuje się analizę chromatograficzną.

Znane są różne złoża sorbentu do izolacji naproksenu z fazy wodnej metodą SPE. Najczęściej stosowanymi sorbentami są żele krzemionkowe modyfikowane grupami oktaacylowymi C18 i sorbenty polimerowe i kopolimerowe. *Oasis HLB* to makroporowaty kopolimer składający się z dwóch monomerów diwinylobenzenu i N-winylopyrrolidonu. *Strata-X* to kopolimer zbudowany z diwinylobenzenu i pyrrolidonu. a *ABN Evolute* to kombinacja polistyrenu i diwinylobenzenu (Edoardo Milanetti, Giuseppe Carlucci, Pier Paolo Olimpieri, Paola Palumbo, Maura Carlucci, Vincenzo Ferrone: *Correlation analysis based on the hydropathy properties of non-steroidal anti-inflammatory drugs in solid-phase extraction (SPE) and reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) with photodiode array detection and their applications to biological samples*, Journal of Chromatography A. 1605 (2019) 360351).

Znany jest z patentu PL 235636 sposób wytwarzania kompozytu węglowo-haloizytowego do adsorpcji ibuprofenu i naproksenu z fazy wodnej polegający na aktywacji kwasem siarkowym(VI) o stężeniu 15% wagowych odżelazionego minerału haloizytowego (zawartość związków żelaza poniżej 0,8% wagowych) syntetyzowanego z 2 części wagowych aktywowanego w kwasie siarkowym(VI) odżelazionego minerału haloizytowego i mieszaniny składającej się z 7,5 części wagowych kopolimeru trójblokowego Pluronic F127 oraz z 7,5 części wagowych rezorcynolu i 28,8 części wagowych alkoholu etylowego o stężeniu 96% wagowych oraz 19,8 części wagowych wody destylowanej. Następnie dodaje się 7,7 części wagowych kwasu solnego o stężeniu od 35% do 38% wagowych i całość miesza się przez 30 minut, i kolejno stopniowo dodaje się 8,2 części wagowych formaldehydu o stężeniu od 36% do 38% wagowych, mieszając przez 60 minut, i z całości wydziela się dolną warstwę polimerowo-haloizytową, którą wygrzewa się przez 24 godziny w temperaturze 373 K i następnie warstwę polimerowo-haloizytową karbonizuje się w piecu rurowym w atmosferze przepływającego azotu 20 dm³/godzinę z szybkością ogrzewania wynoszącą 2 K/minutę od temperatury 298 K do temperatury 453 K i w tej temperaturze wygrzewa się przez 5 godzin, a potem zwiększa się szybkość wygrzewania do 5 K/minutę i wygrzewa się do temperatury 923 K przez 2 godziny.

Znany jest także z patentu PL 241310 sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z celulozy rozpuszczonej w odczynniku Cross-Bewana do adsorpcji triklosanu z fazy cieklej, polegający na dodawaniu do 5 części wagowych rozpuszczonej w przygotowanym odczynniku Cross-Bewana celulozy mikrokryształicznej 5 części wagowych odżelazionej zwietrzliny haloizytowej trawionej 25% (wag.) kwasem siarkowym (VI) przez 4 godziny w temperaturze 80°C i mieszaniu całości przez 24 godziny z szybkością 120 obrotów na minutę, przesączeniu i suszeniu w temperaturze 100°C przez 20 godzin, a następnie przemywaniu wodą destylowaną do osiągnięcia pH 7 mieszaniny odżelazionej zwietrzliny haloizytowej oraz celulozy mikrokryształicznej i suszeniu w temperaturze 100°C przez 12 godzin, mieleniu w młynie kulowym i karbonizowaniu w atmosferze azotu w temperaturze od 180°C do 500°C z narostem 2°C/min i utrzymaniu w temperaturze 500°C przez 1 godzinę.

W dotychczasowej literaturze przedmiotowej brak jest informacji o wytwarzaniu materiału haloizytowo-węglowego do zastosowania jako sorbent w kolumnie do izolacji naproksenu metodą ekstrakcji do fazy stałej. Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie metody wytwarzania materiału haloizytowo-węglowego służącego do tego zastosowania.

Celem wynalazku jest opracowanie metody otrzymywania sorbentu haloizytowo-węglowego przy użyciu zwietrzliny haloizytowej i prekursora węgla – sacharozy do zastosowania jako sorbent w kolumnie do izolacji naproksenu metodą ekstrakcji do fazy stałej.

Sposób wytwarzania materiału haloizytowo-węglowego do izolacji naproksenu z fazy wodnej metodą ekstrakcji do fazy stałej w którym stosuje się sorbent na bazie odżelazionej zwietrzliny haloizytowej odżelazionej zwietrzliny haloizytowej i z prekursora węglowego otrzymanego sacharozy oraz ditio-ninu sodu charakteryzuje się tym, że 5 części wagowych otrzymanego po trawieniu technicznym kwasem siarkowym(VI) o stężeniu 20% wagowych produktu haloizytowego dodaje się 20 części wagowych

wodnego roztworu o stężeniu 18% wagowych sacharozy i 10% wagowych ditioninu sodu i całość miesza się przez 4 godziny, po odsączeniu i suszeniu przez 10 godzin w temperaturze 343 K produktu haloizytowego, sacharozy i ditioninu sodu karbonizuje się w atmosferze azotu z narostem temperatury 6 K/min., w zakresie temperatur 343–473 K i w izotermie 973 K przez 4 godziny.

Zaletą wynalazku jest połączenie dwóch układów adsorbentów. Haloizyt cechuje się dużą różnorodnością morfologiczną. Najczęściej spotykana jest posiać rurkowa. Naniesienie na ich powierzchnię nanoporowatego materiału węglowego, wytworzonego z pirolizy sacharozy będącego prekursorem węgla, umożliwia otrzymanie adsorbentu zawierającego zarówno duże i jednorodne mikropory, jak również mikropory, które zapewniają dużą pojemność adsorpcyjną. Dodatek ditioninu sodu podczas pirolizy sacharozy zmienia właściwości powierzchni na charakter zasadowy, co sprawia zwiększenie adsorpcji naproksenu na materiale haloizytowo-węglowym.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

Do 8 części wagowych odżelazionej zwietrzliny haloizytowej (zawartość związków żelaza poniżej 0,4% wagowych) o granulacji od 0,30 do 0,80 mm, dodaje się 3 części wagowe technicznego kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 20% wagowych i miesza się ogrzewając przez 40 min. w temperaturze 313 K w reaktorze szklanym z mieszałem. Po oddzieleniu ługu poreakcyjnego otrzymuje się ziarnisty produkt. Następnie do 5 części wagowych otrzymanego produktu dodaje się 20 części wagowych wodnego roztworu o stężeniu 18% wagowych sacharozy i 10% wagowych ditioninu sodu i całość miesza się przez 4 godziny. Po tym etapie odsączono ziarnisty produkt i suszono przez 10 godzin w temperaturze 343 K. Wysuszoną mieszaninę zwietrzliny haloizytowej, sacharozy i ditioninu sodu karbonizowano w atmosferze azotu z narostem temperatury 6 K/min., w zakresie temperatur 343–473 K i w izotermie 973 K przez 4 godziny. Do ekstrakcji SPE użyto szklane kolumnienki o objętości 3 ml ze spiekami zawierające 150 mg materiału haloizytowo-węglowego. Złóże kondycjonowano przemywając je trzykrotnie 1 cm³ acetonitrylu i trzykrotnie 1 cm³ wody dejonizowanej. Przez złóże w kolumnie przepuszczano z prędkością przepływu około 5 cm³/min próbkę 50 ml wodnego roztworu naproksenu o stężeniu 10 µg/cm³. Kolejno: przemyto złóże 1 cm³ wody dejonizowanej i suszono złóże w strumieniu powietrza przez 15 minut. Elucji naproksenu ze złóża wykonano stosując 2 cm³ mieszaniny octanu etylu z n-heksanem (50:50 v/v) jako rozpuszczalnika. Ekstrakt odparowano do suszej masy. Dodano odczynnik derywujący (N,O-Bis(trimetylosililo)trifluoroacetamid z trimetylochlorosilanem (BSTFA z 1% TM CS 50 mm³) w 150 mm³ acetonitrylu. Analizę jakościową przeprowadzono stosując chromatografię gazową ze spektrometrią mas (GC-MS) w celu określenia czasu retencji naproksenu. Oznaczanie wykonano przy użyciu kolumny kapilarnej Elite 5 MS o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm. Fazę stacjonarną o grubości 0,25 µm stanowi 95% polidimetylosiloksan (PDMS) z 5% grup fenyłowych. Wartość odzysku analitu naproksenu z materiału haloizytowo-węglowego wynosiła 90,9%. Natomiast wartość odzysku analitu naproksenu z żelu krzemionkowego modyfikowanego grupami oktadecylowymi C18 wynosiła 73,8%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału haloizytowo-węglowego do izolacji naproksenu z fazy wodnej metodą ekstrakcji do fazy stałej w którym stosuje się sorbent na bazie odżelazionej zwietrzliny haloizytowej odżelazionej zwietrzliny haloizytowej i z prekursora węglowego otrzymanego sacharozy oraz ditioninu sodu, **znamienny tym**, że 5 części wagowych otrzymanego po trawieniu technicznym kwasem siarkowym(VI) o stężeniu 20% wagowych produktu haloizytowego dodaje się 20 części wagowych wodnego roztworu o stężeniu 18% wagowych sacharozy i 10% wagowych ditioninu sodu i całość miesza się przez 4 godziny, po odsączeniu i suszeniu przez 10 godzin w temperaturze 343 K, produktu haloizytowego. sacharozy i ditioninu sodu karbonizuje się w atmosferze azotu z narostem temperatury 6 K/min., w zakresie temperatur 343–473 K i w izotermie 973 K przez 4 godziny.