



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **104865** (13) **C2**
(51) МПК (2014.01)**B01D 15/00****B01J 20/26** (2006.01)**A24B 15/24** (2006.01)**B01D 11/02** (2006.01)**B01D 11/04** (2006.01)**A24B 15/26** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2011 00793	(72) Винахідник(и): Йонссон Стіг (SE), Бергстром Стаффан (SE), Біллінг Йохан (SE)
(22) Дата подання заявки: 26.06.2009	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.03.2014	
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 08159224.8	(73) Власник(и): БРІТІШ АМЕРІКАН ТОБАККО (ІНВЕСТМЕНТС) ЛІМІТЕД, Globe House, 1 Water Street, London WC2R 3LA, United Kingdom (GB)
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 27.06.2008	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Caro Et Al Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples // Trends in analytical chemistry, - 2006. -Vol. 25, No. 2 Chiyang He Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples // Journal of biochemical and biophysical methods. -2007. - Vol. 70
(41) Публікація відомостей про заявку: 26.04.2011, Бюл.№ 8	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2014, Бюл.№ 6	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ РСТ/GB2009/050740, 26.06.2009	

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ**(57) Реферат:**

Спосіб екстракції поліциклічного ароматичного вуглеводню з матеріалу, такого як тютюн або екстракт тютюну або інших матеріалів, який включає обробку матеріалу полімером з молекулярними відбитками, який селективний до вуглеводню, у присутності слабополярного середовища.

UA 104865 C2

Область винаходу

Даний винахід належить до способів екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

Передумови створення даного винаходу

Хімічні структури деяких відомих поліциклічних ароматичних вуглеводнів показані на фіг. 1.

5 Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) можуть утворюватися при нагріванні органічних матеріалів та іноді виявляються у матеріалах, призначених для вживання людиною, таких як копчені продукти, смажені продукти харчування або тютюнова продукція. Оскільки відомо або передбачається, що багато поліциклічних ароматичних вуглеводнів є канцерогенними, бажано по можливості видаляти їх із таких продуктів. Бензо[а]пірен являє собою типовий поліциклічний ароматичний вуглеводень, що, як відомо, є канцерогенним.

10 У деяких процесах видалення поліциклічних ароматичних вуглеводнів, поліциклічні ароматичні вуглеводні спочатку необхідно екстрагувати з матеріалу, в якому вони присутні, з використанням екстрагуючого середовища, а потім видалити їх із екстрагуючого середовища. Екстрагуюче середовище може екстрагувати інші компоненти матеріалу, і може виникати необхідність повертати ці інші компоненти у матеріал, а також видаляти екстрагуюче середовище таким чином, щоб мінімізувати втрати інших екстрагуючих компонентів. При проведенні таких процесів необхідно селективно видаляти поліциклічні ароматичні вуглеводні з екстрагуючого середовища, наприклад, за допомогою селективного адсорбенту.

20 У деяких випадках поліциклічні ароматичні вуглеводні розчинені у рідинах, і при цьому їх необхідно видаляти із цих рідин. Наприклад, може виникнути необхідність у видаленні поліциклічних ароматичних вуглеводнів із забруднених рослинних масел, тваринних жирів або з ефірних масел.

В іншому випадку екстракцію проводять в аналітичних потребах для кількісного визначення вмісту поліциклічних ароматичних вуглеводнів у матеріалі. У деяких аналітичних методах поліциклічні ароматичні вуглеводні спочатку екстрагують з матеріалу за допомогою екстрагуючого середовища й потім сорбують на адсорбенті. Потім поліциклічні ароматичні вуглеводні можна елюювати із адсорбенту за допомогою елюенту-розчинника й визначити їх кількісний вміст. Іноді проводять одну або більше стадій промивання перед виділенням поліциклічних ароматичних вуглеводнів із адсорбенту, щоб селективно виділити інші зв'язані сполуки. У даних методах бажано використовувати селективний адсорбент, щоб виключити інші компоненти, які можуть спотворювати результати або заважати проведенню аналізу.

30 "Полімери з молекулярними відбитками" (ПМВ) відносять до класу селективних адсорбентів. "Полімери з молекулярними відбитками" являють собою полімери, які одержують у присутності молекули-матриці, що приводить до утворення комплементарних матриці ділянок, які можуть селективно зв'язуватися з матрицею й з іншими функціонально родинними молекулами. Однак дотепер ПМВ не використовували для екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

Короткий виклад сутності винаходу

Даний винахід заснований на несподіваному відкритті факту, що "полімери з молекулярними відбитками" проявляють високу селективність до поліциклічних ароматичних вуглеводнів, якщо вуглеводень контактує з "полімером з молекулярними відбитками" (ПМВ) у присутності слабо полярного середовища.

Таким чином, у даному винаході пропонується спосіб видалення принаймні одного поліциклічного ароматичного вуглеводню, який полягає у контактуванні вуглеводню з ПМВ, який селективний до вуглеводню, у присутності слабо полярного середовища.

45 Кращими середовищами згідно з даним винаходом є середовища з низькою полярністю або середовища, що не мають значну полярність, при цьому їх діелектрична постійна становить 8 або менше, такі як від 1 до 8, від 1 до 6, від 1 до 4 і такі як від 1 до 2,5. Переважно, діелектрична постійна середовища становить менше 4, і найбільше переважно, менше 2,5. Наприклад, найбільше кращим у деяких варіантах даного винаходу є діоксид вуглецю у надкритичному стані, діелектрична постійна якого становить 1-1,8, залежно від тиску.

Без урахування якої-небудь теорії можна припустити, що розчинники з низькою полярністю більшою мірою придатні для екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів завдяки тому, що поліциклічні ароматичні вуглеводні самі по собі мають дуже низьку полярність.

55 Крім того, при екстракції ароматичних вуглеводнів зі складних сумішей органічних продуктів, таких як продукти харчування або рослинних матеріалів, розчинниками низької полярності, звичайно зменшується число інших екстрагуємих при цьому компонентів, тому що такі суміші, як правило, містять більше полярні компоненти, такі як вуглеводні й білки, які менше розчинні у середовищах із низькою полярністю, ніж слабополярні компоненти.

60 В одному варіанті здійснення даного винаходу пропонується видаляти поліциклічні ароматичні вуглеводні з курильного матеріалу або з продуктів, отриманих із курильного

матеріалу, наприклад, з його екстрактів. Курильний матеріал може включати тютюн, нетютюновий курильний матеріал або суміш тютюну й нетютюнового курильного матеріалу.

Прикладами нетютюнових курильних матеріалів є висушена або підсушена рослинна сировина, включаючи фруктову сировину, а також синтетичні курильні матеріали, такі, як матеріали, отримані з альгінатів, або речовини, що утворюють аерозоль, такі як етиленгліколь. Якщо курильний матеріал містить тютюн, то він може включати тютюн будь-якого придатного типу або їхню суміш, включаючи листя або стебла, оброблені повітряним сушінням, вогневим сушінням, димовим сушінням або сушінням на сонці, або тютюн можна обробляти будь-яким придатним способом. Наприклад, тютюн може являти собою різаний, дроблений, розправлений або відновлений тютюн.

Більше докладно у даному винаході пропонується спосіб видалення принаймні одного поліциклічного ароматичного вуглеводню з курильного матеріалу або отриманого з нього матеріалу, при цьому спосіб включає контактування курильного матеріалу або отриманого з нього матеріалу з ПМВ, який селективний до вуглеводню у присутності слабополярного середовища.

Даний винахід також можна використовувати для видалення поліциклічних ароматичних сполук із матеріалів, які відрізняються від курильних матеріалів або отриманих з них матеріалів, наприклад, з нетютюнового рослинного матеріалу або з його екстракту, з харчових матеріалів і ароматичних речовин, насамперед таких, як рослинні масла, тваринні жири, ефірні масла, копильна рідина, екстракти смол або їхні будь-які суміші.

У кращому варіанті даного винаходу матеріал, що містить поліциклічний ароматичний вуглеводень, контактує з екстрагуючим середовищем, а потім вуглеводні й інший розчинний або частково розчинний компонент (компоненти) в основному розчиняються в екстрагуючому середовищі, причому спосіб додатково включає стадію повернення інших компонентів(а) у матеріал.

Екстрагуюче середовище може включати розчинник, суміш розчинників, надкритичну рідину й один або більше розчинників. Якщо екстрагуюче середовище характеризується низькою полярністю, вуглеводень екстрагується з середовища при контактуванні середовища з ПМВ.

У даному винаході пропонується спосіб екстракції поліциклічного ароматичного вуглеводню з матеріалу, що містить вуглеводень, при цьому матеріал контактує з екстрагуючим середовищем з низькою полярністю з метою екстракції вуглеводню з матеріалу, і екстрагуюче середовище, що містить вуглеводень, контактує з ПМВ, який призначений для видалення вуглеводню.

Якщо екстрагуюче середовище є полярним, то полярність екстрагуючого середовища варто зменшити, переважно, до значення діелектричної постійної менше 8, наприклад, при змішуванні екстрагуючого середовища з менше полярним розчинником перед контактуванням із ПМВ, який призначений для видалення вуглеводню.

Отже, даний винахід включає спосіб екстракції поліциклічного ароматичного вуглеводню з матеріалу, який включає стадії контактування матеріалу, що містить поліциклічний ароматичний вуглеводень, з екстрагуючим середовищем, призначеним для екстракції вуглеводню з матеріалу, зменшення полярності екстрагуючого середовища до значення діелектричної постійної менше 8, і контактування екстрагуючого середовища, що містить вуглеводень, з ПМВ, який призначений для видалення вуглеводню.

Короткий опис фігур

На фіг. 1 наведені приклади відомих поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

На фіг. 2 представлена схема рециркулюючої установки для видалення поліциклічних ароматичних вуглеводнів із тютюну або інших матеріалів.

На фіг. 3 показана залежність коефіцієнта ємності K' для бензо[а]пірену у сумішах етилацетату й метанолу від зростаючого вмісту метанолу.

На фіг. 4 показана залежність коефіцієнта ємності K' для бензо[а]пірену у сумішах етилацетату й циклогексану від зростаючого вмісту циклогексану.

На фіг. 5 показані різні хроматограми у випадку застосування дихлорметану й етилацетату в якості пороутворювачів при одержанні "полімеру з молекулярними відбитками" (ПМВ).

На фіг. 6 показана залежність коефіцієнта ємності K' для полімерів без відбитків і з відбитками у сумішах етилацетату й циклогексану від зростаючого вмісту циклогексану.

На фіг. 7 показані хроматограми ГХ-МС циклогексанового екстракту тютюну, де а) неопрацьований екстракт, б) екстракт після пропущення через ПМВ на основі ЕДМА й в) екстракт після пропущення через ПМВ на основі ДВБ.

Докладний опис винаходу

Даний винахід відноситься до способу видалення поліциклічних ароматичних вуглеводнів із

різних матеріалів, таких як курильні матеріали, харчові продукти, рослинні матеріали, рослинні екстракти й ароматичні речовини. Даний винахід насамперед включає застосування для обробки будь-яких наступних матеріалів, але не обмежуючись тільки ними: курильні матеріали, харчові продукти, включаючи будь-яку речовину, яку можна використовувати у харчових продуктах і напоях для тварин, включаючи людину, в якості живильних або тонізуючих речовин, ароматичні речовини, включаючи агенти, які звичайно додають у матеріали для надання аромату й/або смаку, такі як копильна рідина, яку можна одержати при спалюванні деревини й екстракції диму, що утвориться при цьому, екстрагуючим середовищем, рослинні матеріали, які можна одержувати з будь-яких частин рослини, таких як квітки, стебла, листя або коріння, будь-які рослинні жири, насамперед тригліцеридні масла, отримані з одного або більше рослин і необов'язково містять додаткові компоненти, будь-які тваринні жири, насамперед тригліцеридні масла, отримані з одного або більше тварин і необов'язково містять додаткові компоненти, а також ефірні масла, наприклад, суміші летучих ароматичних сполук, отриманих із рослин перегонкою з водяною парою або іншим способом.

Даний винахід краще відноситься до екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів, що містять принаймні два конденсованих ароматичних кільця. У деяких варіантах здійснення даного винаходу поліциклічні ароматичні вуглеводні містять чотири або більше ароматичних кільця.

В одному варіанті даного винаходу пропонується спосіб, який полягає у контактуванні, наприклад, екстракції, твердого або рідкого матеріалу слабополярним екстрагуючим середовищем і контактування екстракту з ПМВ, що містить принаймні одне ароматичне кільце, яке селективне до поліциклічного ароматичного вуглеводню. Екстракт необов'язково повертають назад у матеріал, а екстрагуюче середовище видаляють.

В одному варіанті даного винаходу матеріал являє собою рідину, таку як рослинне масло, тваринний жир або ефірне масло, або їх суміші, яку необов'язково розбавляють слабополярним середовищем, при цьому утворюється слабополярна суміш, яка потім контактує з ПМВ, що містить принаймні одне ароматичне кільце. Слабополярне середовище можна використовувати для зниження в'язкості рідини, для того, щоб підвищити швидкість її проходження через колонку, упаковану частками ПМВ. Слабополярне середовище потім необов'язково видаляють. Якщо матеріал не розбавляють слабополярним середовищем, матеріал сам по собі утворює слабополярну суміш.

В одному варіанті даного винаходу видалення поліциклічних ароматичних вуглеводнів проводять з метою кількісного визначення їхнього вмісту.

В іншому варіанті даного винаходу матеріал, такий як курильний матеріал або його екстракт, харчовий продукт, ароматизуюча речовина або рослинний матеріал, екстрагують слабополярним екстрагуючим середовищем. У ще одному варіанті матеріал розчиняють у слабополярному екстрагуючому середовищі. Екстракт і/або слабополярне середовище, що містить матеріал, контактує з ПМВ, при цьому поліциклічні ароматичні вуглеводні адсорбуються на ПМВ. Потім екстракт необов'язково повертають у матеріал. Цю стадію можна використовувати для повернення інших екстрагованих сполук у матеріал. ПМВ необов'язково промивають одним або більше розчинниками або сумішами розчинників або надкритичних рідин, які потім повертають у матеріал. Слабополярне екстрагуюче середовище й розчинники або надкритичні рідини, які використані для промивання, потім необов'язково повертають назад у матеріал.

В одному варіанті даного винаходу поліциклічні ароматичні вуглеводні або продукти, що містять поліциклічні ароматичні вуглеводні, розчиняють у рідинах, при цьому необхідно видаляти поліциклічні ароматичні вуглеводні з цих рідин. Наприклад, може знадобитися видалити поліциклічні ароматичні вуглеводні з рослинних або тваринних жирів, ефірних масел, восків, харчових жирів, таких як вершкове масло, маргарин, кокосове масло тощо.

У деяких варіантах даного винаходу як матеріал використовують один або більше харчових продуктів, один або більше ароматичних речовин або один або більше рослинних продуктів або отриманих із них матеріалів, таких як екстракт. В інших варіантах матеріал являє собою курильний матеріал або його екстракт.

У деяких варіантах даного винаходу слабополярне екстрагуюче середовище вибирають з групи, що містить надкритичні рідини, такі як надкритичний діоксид вуглецю, вуглеводні, такі як циклогексан, гептан або толуол, етилацетат, діетиловий ефір, рослинні або тваринні масла або їх суміші.

В інших варіантах даного винаходу поліциклічні ароматичні вуглеводні виділяють з ПМВ при промиванні розчинником, що дозволяє повторно використовувати ПМВ. В одному варіанті даного винаходу слабополярне середовище може бути присутнім у полярному або

слабополярному середовищі.

В одному варіанті даного винаходу зразок тютюну або іншого курильного матеріалу або їхнього екстракту, екстрагують надкритичним діоксидом вуглецю, потім екстракт контактує з ПМВ, що видаляє поліциклічні ароматичні вуглеводні з надкритичного екстракту. В іншому

варіанті даного винаходу екстракт потім повертають у зразок тютюну для проведення одного або більше додаткових циклів екстракції. В одному варіанті даного винаходу цикл екстракції повторюють доти, поки вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів не знизиться до необхідного рівня. Необхідний рівень може залежати від призначення тютюнового виробу. На фіг. 2 показана схема установки для здійснення цього способу.

На фіг. 2 як приклад наведена схема установки для видалення поліциклічних ароматичних вуглеводнів із тютюну або інших матеріалів. Поліциклічні ароматичні вуглеводні концентруються на сполучній колонці (1), яка упакована ПМВ, при використанні надкритичного середовища. Установка включає нагнітальний насос (2), рециркуляційний насос (3), екстракційний осередок (екстрактор) (4), такий як напівпрепаративна колонка (10 × 150 мм) для ВЕРХ, яка упакована матеріалом, сполучна колонка (1) (4,6 × 50 мм), яка упакована ПМВ, голчастий клапан (5), здатний регулювати надлишковий тиск при рециркуляції обробленого матеріалу, і обмежувальний клапан (6), передбачений для скидання тиску після екстракції. Зливання з обмежника можна направляти у посудину-збірник (7), наповнену придатним розчинником для додаткового втримання екстрагованих компонентів. При необхідності можна використовувати нагрівач (8).

У деяких варіантах даного винаходу поліциклічні ароматичні вуглеводні виділяють з ПМВ розчинником, що регенерує, і ПМВ використовують повторно.

В одному варіанті даного винаходу рідкий або твердий матеріал екстрагують слабополярним екстрагуючим середовищем. Екстракт контактує з ПМВ й поліциклічні ароматичні вуглеводні адсорбуються на ПМВ, що необов'язково промивають одним або більше розчинниками або сумішами розчинників, і поліциклічні ароматичні вуглеводні виділяють з ПМВ розчинником-елюентом, при цьому можна визначити кількісний вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

У деяких варіантах даного винаходу матеріал являє собою один або більше харчових продуктів, одну або більше ароматичних речовин або один або більше рослинних матеріалів.

В інших об'єктах даного винаходу слабополярне екстрагуюче середовище являє собою надкритичну рідину, таку як надкритичний діоксид вуглецю, або вуглеводень, такий як циклогексан, гептан або толуол, етилацетат, діетиловий ефір, рослинні або тваринні жири або їх суміші.

В одному варіанті даного винаходу матеріал необов'язково розбавляють або розчиняють у слабополярному органічному розчиннику й потім розчин контактує з ПМВ, що видаляють і необов'язково промивають одним або більше розчинниками, сумішами розчинників або надкритичними рідинами, які повертають назад у матеріал і, необов'язково, видаляють. При цьому одержують матеріал зі зниженим вмістом поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

У деяких варіантах даного винаходу матеріал являє собою рідкий матеріал.

В інших варіантах даного винаходу рідкий матеріал являє собою рослинне масло або тваринний жир, ефірне масло, копильну рідину або рідкий екстракт курильного матеріалу. У деяких варіантах даного винаходу слабополярний органічний розчинник являє собою вуглеводень, такий як циклогексан, гептан або толуол, етилацетат або діетиловий ефір. В інших варіантах даного винаходу полімером ПМВ можна заповнювати колонку. В інших варіантах даного винаходу поліциклічні ароматичні вуглеводні виділяють з ПМВ розчинником, що регенерує, що дозволяє повторно використовувати ПМВ.

В одному варіанті даного винаходу рослинний або тваринний жир, ефірне масло, копильну рідину або рідкий екстракт курильного матеріалу, необов'язково, розбавляють слабополярним органічним розчинником. Необов'язково розведене масло контактує з ПМВ, і поліциклічні ароматичні вуглеводні адсорбуються на ПМВ, що, необов'язково, промивають одним або більше розчинниками або сумішами розчинників, і поліциклічні ароматичні вуглеводні виділяють з ПМВ розчинником-елюентом, при цьому можна визначити їх кількісний вміст.

У деяких варіантах даного винаходу слабополярний органічний розчинник являє собою вуглеводень, такий як циклогексан, гептан або толуол, етилацетат або діетиловий ефір.

Вищезгаданий ПМВ одержують принаймні з одного ароматичного мономера.

Придатні приклади функціональних мономерів включають, але не обмежуючись тільки ними, стирол, 1-вінілнафталін, 2-вінілнафталін, 2,3,4,5,6-пертафторстирол, 3-нітростирол, 2-, 3- або 4-вінілбіфеніл, 3,5-біс(трифторметил)стирол, 4-ацетоксистирол, сіль N-метил-2-вінілпіридинія, сіль N-метил-3-вінілпіридинія, сіль N-метил-4-вінілпіридинія, 2-вінілпіридин, 4-вінілпіридин,

дивінілбензол або їх похідні або аналоги. Функціональний мономер також можна використовувати як зшивальний мономер.

Придатні приклади зшивальних мономерів включають, але не обмежуючись тільки ними, диметакрилат етиленгліколя, триметакрилат триметилпропану й дивінілбензол.

В одному варіанті матриця являє собою сполуку принаймні з двома конденсованими або сполученими ароматичними кільцями. Як матрицю при одержанні ПМВ можна використовувати пірен, однак можна також використовувати інші матриці, такі як нафталін, стильбен, антрацен, аценафтен бензо[а]пірену, аценафтилен, антрацен, бензо[а]антрацен, бензо[б]фторантен, бензо[к]фторантен, бензо[*g, h, i*]перилен, бензо[а]пірен, хризен, дибензо[а, *h*]антрацен, фторантен, флуорен, індено[1,2,3-*cd*]пірен, нафталін і фенантрен. У ще одному варіанті як матрицю можна використовувати пірен. В іншому варіанті даного винаходу ПМВ одержують з використанням дивінілбензолу й 4-вінілпіридину або їх аналогів або їх придатних похідних як мономерів.

У деяких варіантах у реакції полімеризації присутній пороутворювач, переважно, у вигляді розчинника, і забезпечує утворення пористого полімеру. Кращі пороутворювачі, відомі у даній області техніки, включають, але не обмежуючись тільки ними, етилацетат, толуол, бензиловий спирт, циклогексан, ізопропанол і ацетонітрил. В одному варіанті використовують етилацетат. У деяких варіантах ПМВ одержують з використанням дивінілбензолу й 4-вінілпіридину як мономерів й пірену як матриця.

В одному варіанті ПМВ одержують з використанням дивінілбензолу й 4-вінілпіридину як мономерів, пірену як матриця й етилацетату як пороутворювач. Було встановлено, що ПМВ, аналогічний ПМВ за даним винаходом, але отриманий з використанням бензо[а]пірену як матриця й дихлорметану як пороутворювача, екстрагує бензо[а]пірен з кави, розведеної метанолом (див. статтю: Lai та ін., *Analytica Chimica Acta* 522, 137-144 (2004)) і слабо зв'язується з бензо[а]піреном у дихлорметані. Дихлорметан є розчинником із проміжною полярністю. Експерименти з більше слабополярними розчинниками не описані.

У результаті інтенсивних досліджень поведінки ПМВ у присутності поліциклічних ароматичних вуглеводнів (див. статтю Baggiani та ін., *Anal. Bioanal. Chem.* 389: 413-422 (2007)) було встановлено, що ПМВ, аналогічні ПМВ за даним винаходом, але отримані з використанням хлороформу як пороутворювача, слабо зв'язуються з піреном у дихлорметані, при цьому втримання поступово зростає у міру збільшення вмісту ацетонітрилу, високополярного розчинника, що змішували з дихлорметаном. Отримані результати пояснюються за рахунок механізму розподілу, що включає гідрофобні взаємодії між піреном і ПМВ. Експерименти у слабополярних розчинниках не проводили. Відомо, що поліциклічні ароматичні вуглеводні втримуються у полярних розчинниках, і ступінь утримання знижується при зменшенні полярності розчинника, тому ступінь утримання знижений у розчинниках із проміжною полярністю, таких як дихлорметан. Немає причини думати, що таке поведінка зміниться при використанні органічних розчинників навіть з більше низькою полярністю. Однак, авторами даного винаходу знезацька було встановлено, що ПМВ за даним винаходом характеризуються досить сильною утримуючою здатністю у слабополярних органічних розчинниках, таких як циклогексан, гептан і надкритичний діоксид вуглецю або у будь-яких їхніх сумішах.

Для ілюстрації зазначеного вище явища вимірювали коефіцієнт ємності k' в етилацетаті при підвищенні концентрації метанолу або циклогексану. Коефіцієнт ємності k' визначали за різницею між утримуваним об'ємом сполуки й вільним об'ємом, діленою на вільний об'єм в ізократичних умовах хроматографії, і зазначений коефіцієнт є мірою втримання молекули адсорбентом, при цьому більше високий коефіцієнт ємності k' означає більш сильне зв'язування з адсорбентом. У випадку підвищення кількості полярного розчинника, метанолу, коефіцієнт ємності k' зростає зі збільшенням кількості метанолу, як можна чекати на підставі даних, описаних у статті Baggiani та ін., як показано на фіг. 3. У випадку слабополярного органічного розчинника, циклогексану, коефіцієнт ємності k' зростає зі збільшенням кількості циклогексану, як показано на фіг. 4. Отримані результати виявилися вкрай несподіваними, тому що авторами даного винаходу було встановлено, що при додаванні слабополярного органічного розчинника варто очікувати зменшення коефіцієнта ємності k' . Фактично виявилось, що значення коефіцієнта ємності k' наближається до мінімального значення у чистому етилацетаті, і у той же час зростає при збільшенні або зменшенні полярності розчинника, відповідно.

Загальноприйнятою мірою полярності середовища є діелектрична постійна, при цьому високі діелектричні постійні відповідають полярним середовищам і низькі діелектричні постійні відповідає слабополярним середовищам. Як відомо фахівцям у даній області техніки, полярні середовища характеризуються високими діелектричними постійними, наприклад, приблизно, 10.

Кращі слабополярні середовища за даним винаходом характеризуються низькою діелектричною постійною, наприклад, у діапазоні від 1 до, приблизно, 8. Слабополярні суміші, отримані способом за даним винаходом, що містять поліциклічний ароматичний вуглеводень і екстрагуюче середовище, переважно характеризуються діелектричними постійними у тому же

5

діапазоні.
Полярне середовище являє собою середовище з високою діелектричною постійною, переважно вище приблизно 10, а слабополярне середовище являє собою середовище з низькою діелектричною постійною, переважно приблизно менше 8. У наступному списку зазначені коефіцієнти ємності, визначені для бензо[а]пірену у розчинниках із різною полярністю у присутності ПМВ:

10

етилацетат (діелектрична постійна 6,08*): $k' = 3,0$

діетиловий ефір (діелектрична постійна 4,27*): $k' = 6,4$

циклогексан (діелектрична постійна 2,02*): $k' > 50$

*див. довідник: CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 80-е вид.

15

Для порівняння, у статті Baggiani зазначено, що коефіцієнт ємності у дихлорметані (діелектрична постійна 8.93*) становить приблизно 0,2. У даному винаході було встановлено, що втримання значно вище величини, яку можна було б очікувати на підставі передбаченого коефіцієнта ємності k' , рівного 0,2 або менше.

20

Без урахування якої-небудь теорії, автори даного винаходу припускають, що досить високе втримання є наслідком взаємодії з переносом заряду між електрон-збагаченими молекулами пірену й електрон-дефіцитними піридиновими кільцями у полімері. Даний винахід не обмежується полімерами, що містять піридинові кільця, при цьому полімери, що містять інші ароматичні групи, включаючи, але не обмежуючись тільки ними, феніл, нафтил, пентафторфеніл, 3-нітрофеніл, біфеніл, 3,5-біс(трифторметил)феніл, 4-ацетоксифеніл, піридин, N-метилпіридиній або їх похідні або аналоги, також проявляють ефективність.

25

У даному винаході як пороутворювач використовують етилацетат замість дихлорметану й хлороформу. Авторами було встановлено, що етилацетат є кращим пороутворювачем, тому що він забезпечує більше гомогенну адсорбцію, що підтверджується хроматографічними експериментами з використанням ПМВ (фіг. 5), крім того, інші пороутворювачі, описані у даному

30

контексті, можуть забезпечувати подібні властивості.
У деяких об'єктах даного винаходу ПМВ можна регенерувати при промиванні розчинником, за умови, що поліциклічний ароматичний вуглеводень характеризується низьким коефіцієнтом ємності k' . Як такий розчинник можна використовувати розчинники із проміжною полярністю, з діелектричною постійною від 8 до 10, такі як дихлорметан (діелектрична постійна 8,9). Такий проміжний інтервал значень полярності можна одержати, змішуючи розчинники з низькою полярністю й розчинники з високою полярністю. Можна також використовувати інші способи регенерації. Регенерацію ПМВ можна використовувати у великомасштабному процесі.

35

У даному описі інтервал, такий як "більше 60 %", означає будь-який інтервал від 60 до 100 %, а також будь-який його підінтервал, наприклад, 75,1-88,3 %, 90,2-99,3 тощо; "менше 10" означає будь-який інтервал до 10, а також будь-який його підінтервал, наприклад, 1,1-7,9.

40

Приклади

Наступні приклади представлені тільки для ілюстрації винаходу й не обмежують обсяг даного винаходу.

Приклад 1

45

Типова методика готування попередньої полімеризаційної суміші полягала у додаванні пірену як матриця (200 мг, 1 ммоль), функціонального мономера 4-вінілпіридину (0,84 г, 8 ммоль), зшивального агента дивінілбензолу (5,2 г, 40 ммоль), ініціатора АБДВ (азо-N,N'-біс-дивалеронітрилу, 0,1 г) і пороутворювача етилацетату (18 мл) у скляну посудину. Суміш обробляли ультразвуком до розчинення всіх компонентів, і розчин перенесли у реакційну посудину разом із попередньо приготовленим 3 % водним розчином полівінілового спирту (80 мл). Суміш перемішували протягом декількох хвилин, потім підвищували температуру до 46 °C і потім через 4-6 год. до 65 °C. Суміш інкубували протягом ночі. Полімер, що утворився, відокремлювали фільтруванням і промивали водою, потім метанолом. Отриманий матеріал потім просіювали через сито з осередками 20-90 мкм і промивали етилацетатом в апараті Сокслета протягом 24 год., при цьому одержували 4,5 г полімеру білого кольору.

50

Приклад 2 (приклад для порівняння)

Полімер одержували, як описано у прикладі 1, але як пороутворювач використовували дихлорметан (ДХМ). Потім отриманий матеріал просіювали через сито з осередками 20-90 мкм і промивали етилацетатом в апараті Сокслета протягом 24 год., при цьому одержували 4,5 г полімеру білого кольору.

60

Приклад 3

Полімери, отримані у прикладах 1 і 2, а також відповідні полімери без ПМВ, тобто отримані у відсутності матриці-пірену, аналізували методом РХВР. Полімерами заповнювали окремі колонки для РХВР (4,6 × 150 мм). Стандарт бензо[а]пірену (Б[а]П) вводили у рухливу фазу (15 % ДХМ в ацетонітрилі) і результати реєстрували за допомогою флуоресцентного детектора.

Отримані хроматограми порівнювали, як показано на фіг. 5.

Отримані результати свідчать про те, що хроматографічне розділення значно вище для ПМВ й полімерів без ПМВ, отриманих із використанням як пороутворювач етилацетату (EtOAc), у порівнянні з полімерами, отриманими з використанням дихлорметану (ДХМ).

Приблизне розділення для пари без ПМВ/ПМВ становить 1,3 для полімерів, отриманих з використанням EtOAc, у той час як для полімерів, отриманих із використанням ДХМ, воно становить тільки 0,3. Більше вузькі й більше симетричні піки для ПМВ з використанням EtOAc (приклад 1) вказують на більше гомогенну адсорбцію на ПМВ.

Приклад 4

Полімер одержували, як описано у прикладі 1, але як функціональний мономер використовували стирол (0,84 г, 8 ммоль).

Приклад 5

Полімер одержували, як описано у прикладі 1, але як зшивальний агент використовували ЕДМА (диметакрилат етиленгліколя) (8 г, 40 ммоль).

Приклад 6

Визначали коефіцієнт ємності k'' для бензо[а]пірену на колонках РХВР (4,6 × 150 мм), які упаковані полімерами, описаними у прикладах 1 і 2, а також відповідними полімерами без ПМВ в ізократичних умовах із рухливою фазою, що містить зростаючу кількість циклогексану в EtOAc. Отримані значення k'' представлені на фіг. 6. Зненацька було встановлено, що втримання бензо[а]пірену різко зростає при використанні розчинника з більше низькою полярністю. Встановлено, що найбільшою мірою втримання зростає для полімеру ПМВ на основі ДВБ у порівнянні з полімером на основі ЕДМА. Цей ефект у меншому ступені виражений для полімеру без ПМВ, що приводить до зростання фактора відбитків ($k'_{\text{ПМВ}}/k'_{\text{без ПМВ}}$) зі зменшенням полярності. Відповідно, специфічна селективність у відношенні поліциклічних ароматичних вуглеводнів зростає зі збільшенням вмісту циклогексану.

Приклад 7

Матеріал на основі тютюну, що містить бензо[а]пірен, екстрагували циклогексаном до завершення екстракції бензо[а]пірену з матеріалу. Циклогексановий екстракт пропускали через картридж ТФЕ (для твердо-фазної екстракції) об'ємом 3 мл, який упакований 50 мг ПМВ. У такий спосіб бензо[а]пірен селективно видаляли з екстракту тютюну, а інші екстраговані компоненти можна, наприклад, повернути назад у зразок тютюну, щоб зберегти характеристики вихідного тютюну.

У цьому випадку концентрація бензо[а]пірену в екстракті знижувалася на більше 97 %, при цьому не спостерігалось значної зміни хроматограми ГХ-МС, як показано на фіг. 7.

Приклад 8

Бензо[а]пірен-утримуючий тютюн екстрагували на установці для екстракції надкритичною рідиною (ЕНР), як показано на фіг. 2, з використанням надкритичного CO₂ (скCO₂) в умовах, які оптимізовані для екстракції бензо[а]пірену з тютюну. У процесі екстракції забезпечували рециркуляцію скCO₂ у системі за допомогою рециркуляційного насоса, і у такий спосіб екстракт безупинно пропускали через колонку (4,6 × 50 мм), яка упакована ПМВ, що селективно видаляє бензо[а]пірен із екстракту, при цьому інші екстраговані компоненти повертали назад до складу тютюну.

Приклад 9

Екстракцію проводили, як описано у прикладі 8, але без рециркуляції, тобто скCO₂ екстракт пропускали через обмежувальний клапан і збирали у посудині з придатним розчинником, таким як етилацетат. Як і у прикладі 8, бензо[а]пірен селективно зв'язувався з ПМВ, при цьому інші компоненти можна, наприклад, повертати назад до складу тютюну за допомогою зрошення або розпилення зібраного розчинника над тютюном, забезпечуючи випарювання розчинника.

У такий спосіб було встановлено, що ПМВ може знизити вміст бензо[а]пірену на більше 97 % без зміни вмісту нікотину.

Приклад 10

Завдяки ефективному зв'язуванню у слабополярних екстрактах, ПМВ можна ефективно використовувати на стадії очищення для проведення аналітичної екстракції бензо[а]пірену й інших більших поліциклічних ароматичних вуглеводнів, таких як вуглеводні, що містять 4 або більше ароматичних кілець. Після проведення способу, як описано у прикладі 7, поліциклічні

ароматичні вуглеводні елюювали етилацетатом або ДХМ, визначали їхній кількісний вміст методом ГХ-МС, і у такий спосіб можна розрахувати вміст бензо[а]пірену у тютюні.

Приклад 11

ПМВ використовували для кількісного визначення вмісту бензо[а]пірену й інших більших поліциклічних ароматичних вуглеводнів у копильній рідині, отриманій на водній основі й на масляній основі. Копильну рідину наносили на картридж ТФЕ, який упакований ПМВ, проводили серію стадій відмивання циклогексаном, метанолом і водою для підвищення селективності й видалення інших домішкових сполук. Поліциклічні ароматичні вуглеводні елюювали етилацетатом. Етилацетат упарювали, зразки розчиняли у малому об'ємі розчинника й визначали вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів методом ГХ-МС.

Приклад 12

ПМВ, отриманий, як описано у прикладі 1, використовували для виділення бензо[а]пірену (БаП) і бензо(а)антрацену (БаА) з копильної рідини на масляній основі. 1 мл зразка копильної рідини на масляній основі, що містить БаП-d12 і БаА-d12, наносили на колонку для ТФЕ, що містить ПМВ (75 мг), отриманого, як описано у прикладі 1. Колонку ТФЕ промивали циклогексаном і потім зразок елюювали етилацетатом (приблизно 3 × 1 мл). Зразок упарювали, знову розчиняли у суміші циклогексан/етилацетат (50:50, 1000 мкл) і аналізували методом ГХ-МС, виділяли більше 80 % БаП і БаА. Необов'язково проводили стадію екстракції рідина/рідина, і одержували порівнянні результати.

Приклад 13

ПМВ використовували для кількісного визначення бензо[а]пірену й інших більших поліциклічних ароматичних вуглеводнів у рослинному маслі й тваринному жирі, аналіз проводили, як описано у прикладі 11.

Приклад 14

ПМВ, отриманий, як описано у прикладі 1, використовували для виділення бензо[а]пірену й інших більших поліциклічних ароматичних вуглеводнів із оливкового масла. Готували зразок оливкового масла масою 0,5 г, що містить оливкове масло, поліциклічні ароматичні вуглеводні (по 2 нг/г кожного поліциклічного ароматичного вуглеводню) і хризен-d12 (внутрішній стандарт). Зразок розбавляли циклогексаном (0,5 мл). Колонку ТФЕ врівноважували циклогексаном (приблизно 1 мл), і наносили зразок, потім колонку ТФЕ промивали циклогексаном (приблизно 1 мл) і зразок елюювали етилацетатом (приблизно 3 мл). Зразок упарювали досуха, знову розчиняли в етилацетаті й аналізували методом ГХ-МС. З використанням стандартних аналітичних методів визначали наступний склад доданих поліциклічних ароматичних вуглеводнів: аценафтен 70 %, антрацен 28 %, фторантен 48 %, бензо[а]антрацен 65 %, хризен 70 %, бензо[b]фторантен 82 %, бензо[k]фторантен 84 %, бензо[а]пірен 87 %, індено(1,2,3-cd)пірен 95 %, дибензо(а, h)антрацен 82 %, бензо(а, h,i)перилен 87 %.

Приклад 15

ПМВ використовували для кількісного визначення бензо[а]пірену й інших поліциклічних ароматичних вуглеводнів у слабополярних екстрактах, таких як циклогексановий або гептановий екстракти, і у такий спосіб підвищували ефективність стадії очищення у будь-яких процесах екстракції рідина-рідина або рідина-тверда речовина зі застосуванням зазначених розчинників методом аналізу, описаним у прикладах 11, 12 і 13.

Приклад 16

Систему, описану у прикладі 9, використовували для кількісного визначення бензо[а]пірену й інших більших поліциклічних ароматичних вуглеводнів, що містять 4 або більше ароматичних кілець, у різних твердих зразках, при цьому спочатку екстрагували поліциклічні ароматичні вуглеводні з матриці зразка з використанням scCO_2 і потім пропускали поліциклічні ароматичні вуглеводні через ПМВ, при цьому більші поліциклічні ароматичні вуглеводні селективно зв'язувалися з ПМВ, і потім елюювали етилацетатом або ДХМ, а їх кількісно визначали у придатній аналітичній системі для кількісного визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Таким чином, можна розрахувати концентрацію поліциклічних ароматичних вуглеводнів у вихідному зразку.

Приклад 17

Автоматизовані системи для прискореної екстракції розчинниками з використанням нагрітих розчинників і розчинників під надлишковим тиском модифікували, тобто у систему включали вловлювач із ПМВ, в інших випадках ПМВ поміщали в осередок для екстракції для селективного зв'язування більших поліциклічних ароматичних вуглеводнів, при цьому зразки екстрагували слабополярними розчинниками, такими як циклогексан або гептан. Потім поліциклічні ароматичні вуглеводні елюювали й аналізували, як описано у прикладі 16.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб видалення принаймні одного поліциклічного ароматичного вуглеводню з курильного матеріалу або одержаного з нього матеріалу, причому зазначений спосіб включає
5 контактування матеріалу або одержаного з нього матеріалу з полімером з молекулярними відбитками, який селективний до вуглеводню у присутності слабополярного середовища, що характеризується значенням діелектричної постійної менше 8.
2. Спосіб видалення принаймні одного поліциклічного ароматичного вуглеводню з матеріалу, який відрізняється від курильного матеріалу або одержаного з нього матеріалу, і зазначений
10 спосіб включає контактування матеріалу або одержаного з нього матеріалу з полімером з молекулярними відбитками, який селективний принаймні до одного вуглеводню, у присутності слабополярного середовища, що характеризується значенням діелектричної постійної менше 8, при цьому матеріал, який відрізняється від курильного матеріалу або одержаний з нього
15 матеріал вибирають з рослинного матеріалу, рослинного екстракту, харчового продукту або ароматизатора, і при цьому зазначений рослинний матеріал, рослинний екстракт, харчовий продукт або ароматизатор вибирають з рослинного масла, тваринного жиру, ефірного масла, коптільної рідини, екстракту смоли або будь-якої їхньої суміші.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який включає стадії зниження полярності матеріалу, що містить принаймні один поліциклічний ароматичний вуглеводень, і контактування матеріалу, що містить
20 принаймні один вуглеводень з полімером з молекулярними відбитками для видалення принаймні одного вуглеводню.
4. Спосіб за п. 1 або 2, де матеріал, що містить принаймні один поліциклічний ароматичний вуглеводень, розчиняють у слабополярному середовищі, що характеризується значенням діелектричної постійної менше 8, і середовище, що містить матеріал, що містить принаймні
25 один поліциклічний ароматичний вуглеводень, контактує з полімером з молекулярними відбитками для видалення принаймні одного вуглеводню.
5. Спосіб за п. 1 або 2, де матеріал, що містить принаймні один поліциклічний ароматичний вуглеводень, контактує зі слабополярним екстрагуючим середовищем, що характеризується значенням діелектричної постійної менше 8, для екстракції принаймні одного вуглеводню з
30 матеріалу, і екстрагуюче середовище, що містить принаймні один вуглеводень, контактує з полімером з молекулярними відбитками для видалення принаймні одного вуглеводню.
6. Спосіб за п. 1 або 2, який включає стадії контактування матеріалу, що містить принаймні один поліциклічний ароматичний вуглеводень, з екстрагуючим середовищем, для екстракції принаймні одного вуглеводню з матеріалу, зниження полярності екстрагуючого середовища до
35 значення діелектричної постійної менше 8, і контактування екстрагуючого середовища, що містить принаймні один вуглеводень, з полімером з молекулярними відбитками для видалення принаймні одного вуглеводню.
7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, де екстрагуючим середовищем або слабополярним екстрагуючим середовищем екстрагують принаймні один поліциклічний ароматичний
40 вуглеводень разом із іншим компонентом(ами) матеріалу, і зазначений спосіб додатково включає стадію повернення іншого(их) компонента(ів) у матеріал.
8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, де зазначене слабополярне середовище, зазначене слабополярне екстрагуюче середовище або зазначене екстрагуюче середовище вибирають з групи, яка включає надкритичну рідину, слабополярний органічний розчинник або будь-яку їхню
45 суміш.
9. Спосіб за п. 8, де зазначену надкритичну рідину вибирають з надкритичного діоксиду вуглецю або води, а слабополярний органічний розчинник вибирають з циклогексану, гептану, толуолу, етилацетату, діетилового ефіру, рослинного масла або тваринного жиру або будь-якої їхньої суміші.
10. Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, де зазначений полімер з молекулярними відбитками є одержаним:
50 а) при використанні принаймні одного полімеризуючого ароматичного мономера й принаймні однієї матриці, при цьому одержують попередню полімеризаційну суміш,
б) при ініціюванні полімеризації принаймні одного зазначеного мономера,
55 в) при утворенні полімеру з молекулярними відбитками,
г) при видаленні принаймні однієї зазначеної матриці зі зазначеного полімеру з молекулярними відбитками.
11. Спосіб за п. 10, де зшивальний мономер і/або пороутворювач додають на стадії а).
12. Спосіб за п. 10 або 11, де принаймні один зазначений ароматичний мономер є вибраним з
60 групи, що включає стирол, 1-вінілнафталін, 2-вінілнафталін, 2,3,4,5,6-пентафторстирол, 3-

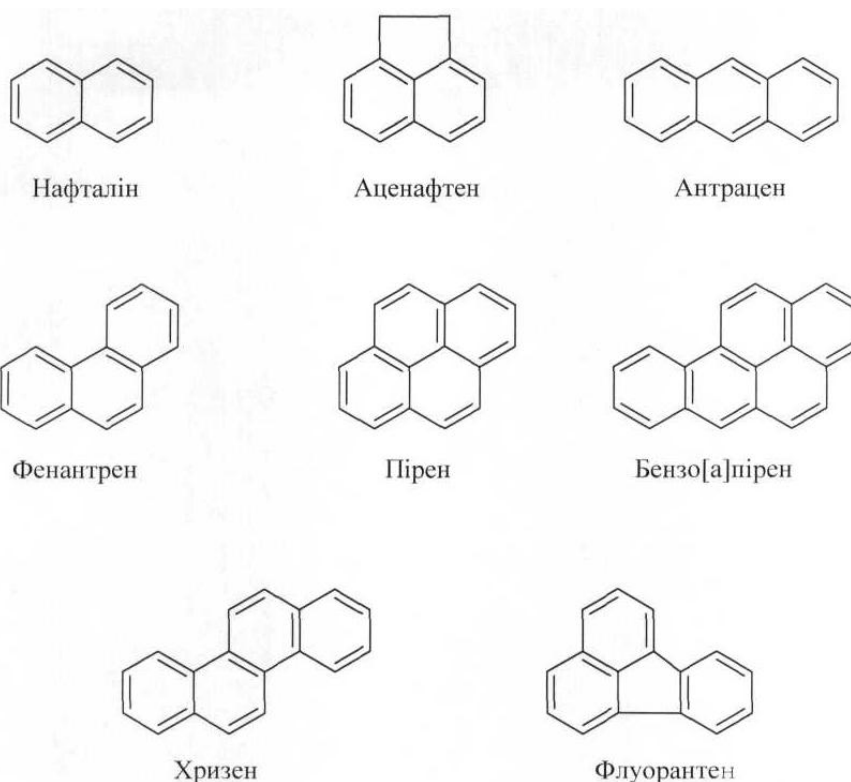
нітростирол, 2-, 3- або 4-вінілбіфеніл, 3,5-біс(трифторметил)стирол, 4-ацетоксистириол, сіль N-метил-2-вінілпіридинію, сіль N-метил-3-вінілпіридинію, сіль N-метил-4-вінілпіридинію, 2-вінілпіридин, 4-вінілпіридин, дивінілбензол або їхні похідні.

13. Спосіб за будь-яким із пп. 10-12, де матриця являє собою сполуку, що містить принаймні два конденсовані або сполучені ароматичні кільця.

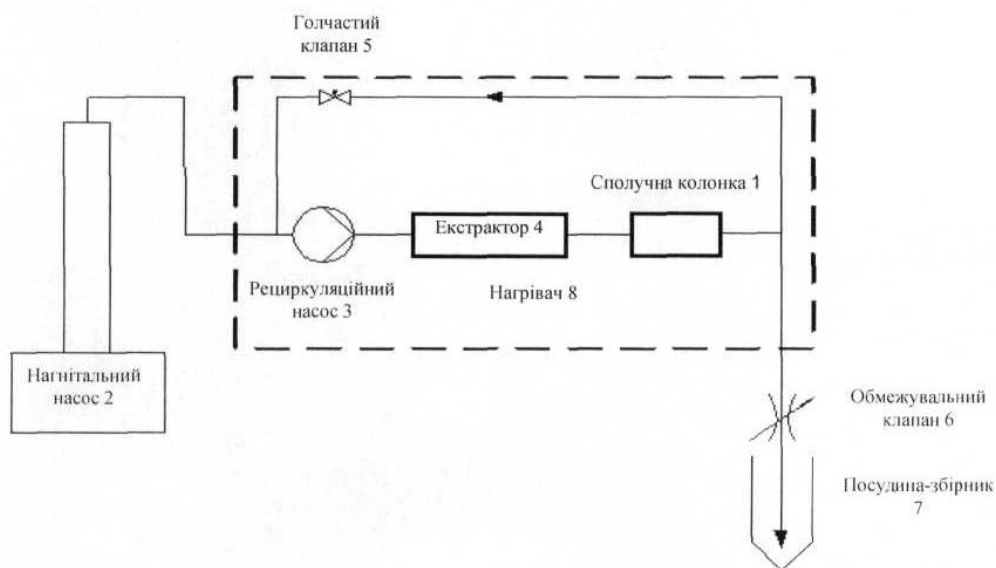
14. Спосіб за п. 13, де матриця є вибраною з групи, яка включає пірен, нафталін, стильбен, антрацен, бензо[а]пірен, аценафтен, аценафтилен, антрацен, бензо[а]антрацен, бензо[б]фторантен, бензо[к]фторантен, бензо[g,h,i]перилен, бензо[а]пірен, хризен, дибензо[а,h]антрацен, фторантен, флуорен, індено[1,2,3-cd]пірен, нафталін і фенатрен.

15. Спосіб за будь-яким із пп. 11-14, де як пороутворювач використовують етилацетат.

16. Спосіб за будь-яким із пп. 1-15, де вміст поліциклічного ароматичного вуглеводню знижений на більше 60 %, наприклад, більше 70 %, більше 80 %, більше 90 %, більше 95 %.

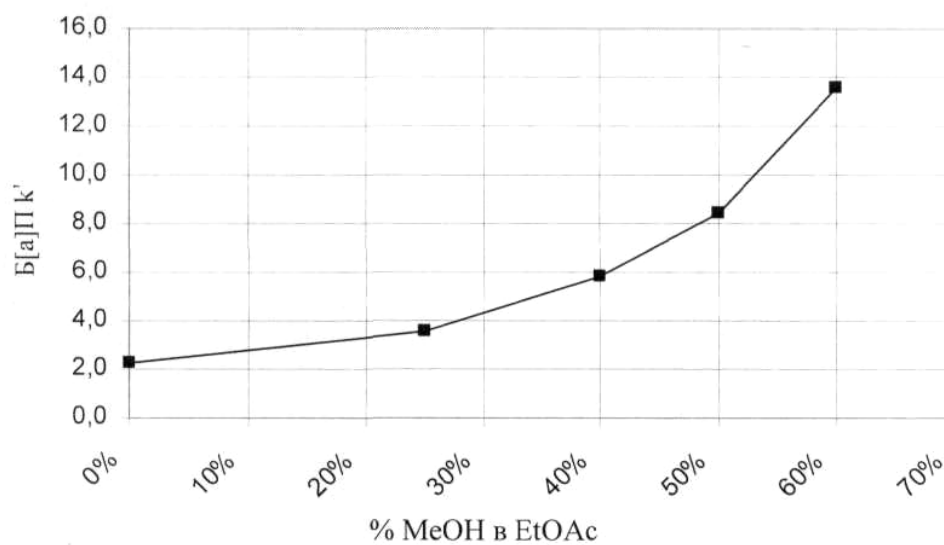


Фіг.1



Фіг.2

Коефіцієнт ємності (k') Б[а]П на колонці ПМВ (4,6 × 150 мм)



Фіг.3

Коефіцієнт ємності (k') Б[а]П на колонці ПМВ ($4,6 \times 150$ мм)

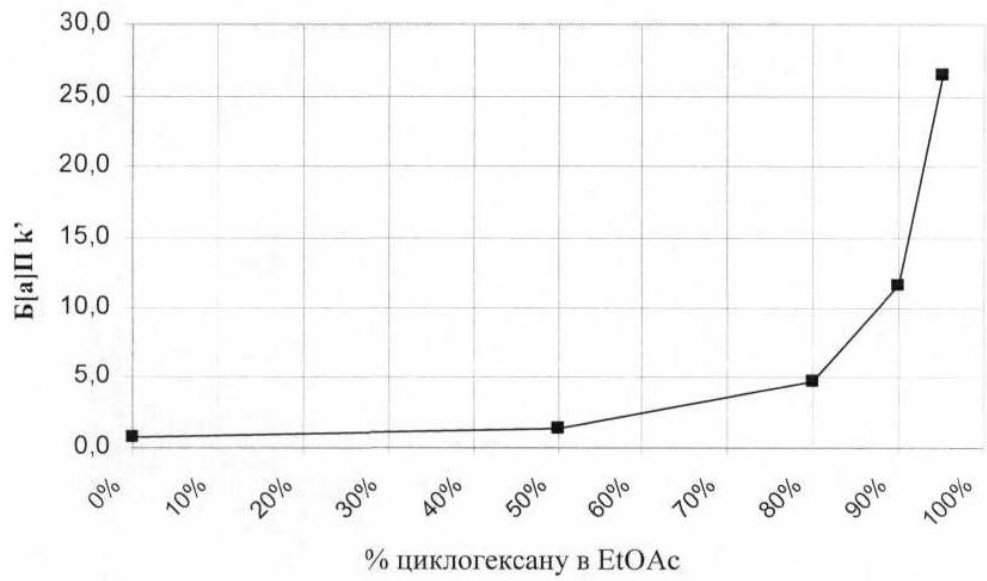


Fig.4

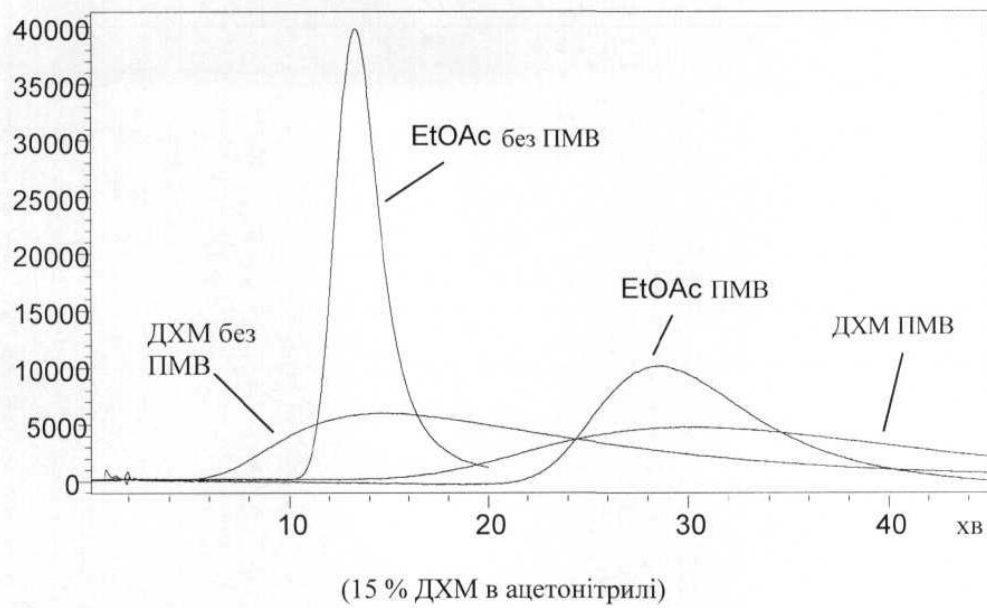
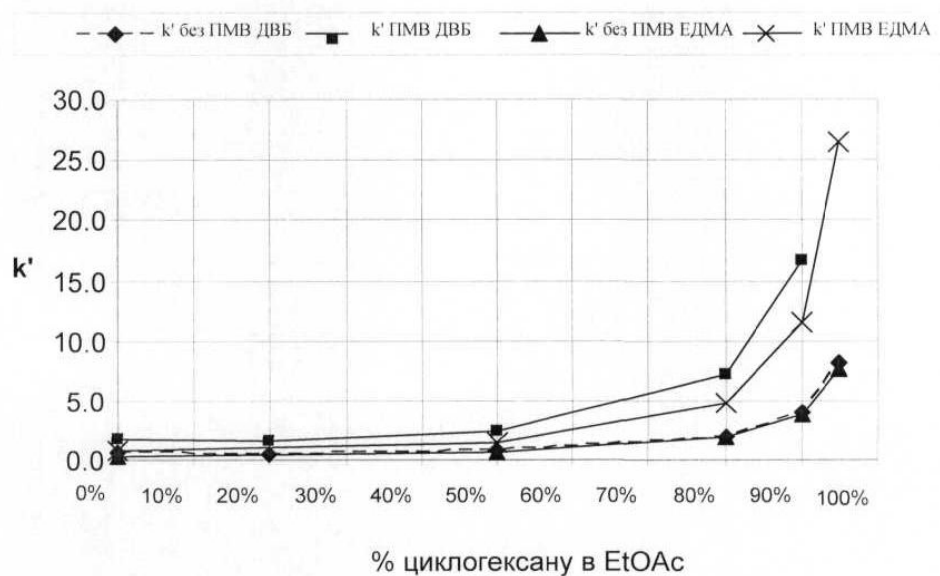
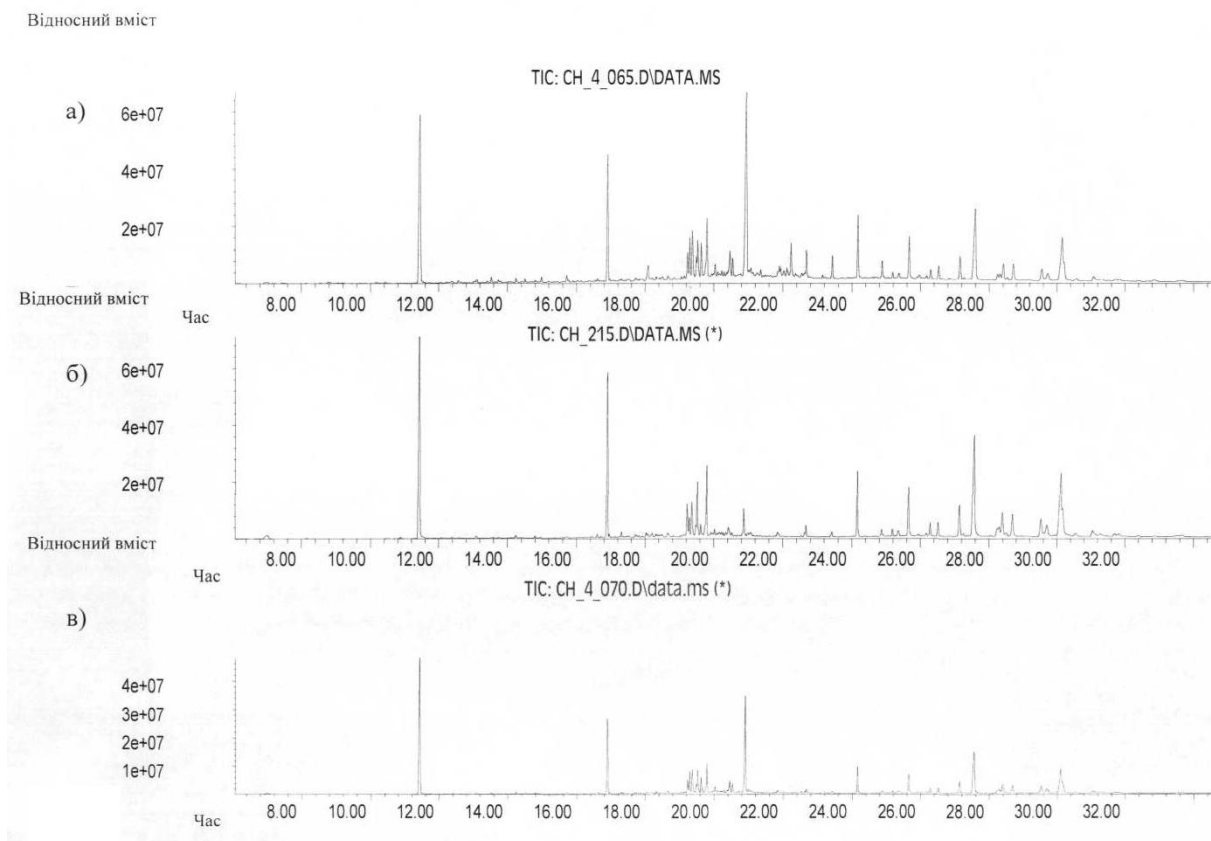


Fig.5



Фіг.6



Фіг.7

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601