



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102504076 A

(43) 申请公布日 2012.06.20

(21) 申请号 201110365902.1

C08J 9/26 (2006.01)

(22) 申请日 2011.11.17

B01J 20/285 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

(71) 申请人 无锡中德伯尔生物技术有限公司

地址 214174 江苏省无锡市惠山区惠山大道
1608 号

(72) 发明人 阳承利

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 陈慧珍

(51) Int. Cl.

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 212/36 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 220/32 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料及其制备方法。将疏水性烯类单体、孔雀石绿和油溶性引发剂充分混合,形成均匀分散的油相流体;采用喷流悬浮聚合法将油相流体破碎分散形成大小均一的油滴,并在水相中形成均匀的 O/W 型悬浮液,恒温聚合成孔雀石绿聚合物复合微球,然后去除孔雀石绿模板分子得到固相萃取填料。本发明制备的固相萃取填料的粒径均一,化学性质稳定,用于检测食品中孔雀石绿残留的选择性高、回收率高。

1. 一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将疏水性单体、孔雀石绿与油溶性引发剂混合,充分搅拌,形成均匀分散的油相流体;

(2) 在反应釜中加入稳定剂和水,搅拌分散形成均匀的水相溶液;

(3) 加压使所述油相流体分散进入所述水相溶液中,形成均匀的 O/W 型悬浮液;

(4) 恒温聚合反应合成粒径均一的孔雀石绿聚合物复合微球;

(5) 去除模板分子孔雀石绿,得到固相萃取填料。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 所述混合和搅拌优选在油相储罐中完成;步骤 (2) 所述搅拌分散优选在搅拌式聚合反应釜中完成;步骤 (3) 所述分散通过喷嘴完成。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述疏水性单体优选疏水性烯类单体,进一步优选为苯乙烯、二乙烯苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其衍生物中的一种或至少两种的混合物。

4. 如权利要求 1-3 之一所述的方法,其特征在于,所述油溶性引发剂优选有机过氧化物或偶氮类引发剂,进一步优选为过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈中的一种或至少两种的混合物。

5. 如权利要求 1-4 之一所述的方法,其特征在于,所述稳定剂优选非离子型表面活性剂,进一步优选聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素、羟丙甲基纤维素中的一种或至少两种的混合物。

6. 如权利要求 1-5 之一所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 所述搅拌时间至少 20min,优选 30min;步骤 (3) 所述加压至 0.06 ~ 0.15MPa,优选 0.1MPa;步骤 (4) 所述聚合反应的温度优选为 70 ~ 90°C,进一步优选为 80°C,聚合时间至少 2h,优选为 3h。

7. 如权利要求 1-6 之一所述的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 调试喷流悬浮聚合反应装置;

所述喷流悬浮聚合反应装置包括聚合反应釜、油相储罐以及喷嘴;油相储罐上端经第一调节阀与氮气瓶相连,并经第二调节阀与聚合反应釜上端的喷嘴相连;油相储罐上端安装有压力表和电机;

(2) 将疏水性烯类单体、孔雀石绿与油溶性引发剂混合,充分搅拌,形成均匀分散的油相流体;所述混合和搅拌在油相储罐中完成;

(3) 在搅拌式聚合反应釜中加入稳定剂和水,搅拌分散形成均匀的水相溶液;

(4) 加压使所述油相流体通过喷嘴分散进入所述水相溶液中,形成均匀的 O/W 型悬浮液;

(5) 恒温聚合反应合成粒径均一的孔雀石绿聚合物复合微球;

(6) 去除孔雀石绿模板分子,即可得到固相萃取填料。

8. 一种通过权利要求 1-7 之一所述的方法制备得到的孔雀石绿分子印迹固相萃取填料。

一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于食品安全检测领域,特别涉及一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料以及制备方法。

背景技术

[0002] 孔雀石绿 (Malachite Green, MG) 又名碱性绿、盐基块绿、孔雀绿,属三苯甲烷类染料,被广泛用于预防和治疗各类水产动物的水霉病、鳃霉病和小瓜虫病等。但孔雀石绿及其代谢产物易在水产品体内高残留,人食用后易引起致癌、致畸和致突变等现象。

[0003] 在食品安全残留检测中,样品的前处理过程至关重要,固相萃取 (Solid-Phase Extraction, SPE) 是近年来发展起来的高效快速样品制备技术,它基于溶质在固-液相之间的分配系数的不同而对样品中微量组分进行富集、浓缩和纯化。当样品通过填充吸附剂的萃取柱时,被测组分吸附在柱上,然后用一种或几种混合溶剂进行清洗,使杂质脱离萃取柱,最后再用少量的溶液迅速洗脱分析物,从而达到快速分离净化和浓缩的目的。

[0004] 根据填料性质不同,固相萃取剂可分为正相吸附剂、反相吸附剂和离子交换吸附剂。分子印迹固相萃取剂是利用分子印迹选择性吸附机理制备的固相萃取填料,不仅可以提高固相萃取净化效果,实现低浓度残留的富集,提高检测方法的灵敏度,而且可以实现固相萃取柱的多次重复使用,降低检测成本。

[0005] CN200910029370.7 公开了一种双酚 A 纳米硅胶载体表面分子印迹固相萃取填料制备方法。先在碱性条件下将含双键的硅烷化试剂接枝到纳米二氧化硅小球表面,然后将模板分子、功能单体和交联剂按一定比例加入含适量接枝后纳米二氧化硅和催化量引发剂的甲苯溶液中,于 60~70℃ 下搅拌聚合反应 15~24h 生成淡黄色粉末状聚合物,再洗脱聚合物中模板,得到对双酚 A 有特异选择性的双酚 A 纳米硅胶载体表面分子印迹固相萃取填料。

[0006] CN200910014658.7 公开了三聚氰胺分子印迹固相萃取小柱及制备方法和应用。将三聚氰胺、甲基丙烯酸、乙二醇二甲基丙烯酸酯混合分散于甲醇或者乙醇的水溶液中,升温聚合,然后去除模板分子,制得三聚氰胺分子印迹聚合物颗粒。

[0007] CN200910155805.2 公开了一种罗丹明 B 分子印迹固相萃取填料的制备方法。将罗丹明 B、丙烯酰胺、乙二醇二甲基丙烯酸酯按照 1:6:30 的摩尔比例溶解于 100ml 乙腈中,加入引发剂偶氮二异丁腈,超声 5min 后,通氮气 15min,在 60℃ 反应 24 小时,即可得到聚合物复合微球。然后用乙酸和甲醇的混合溶液清洗除去模板分子罗丹明 B 得到微球填料。

[0008] 现有技术合成分子印迹固相萃取填料取得了一定的进展,但是这些分子印迹固相萃取填料在实际应用中还有很大的差距,因此,需要对现有技术进行改良,探讨一种粒径均一的孔雀石绿分子印迹固相萃取填料的制备方法是待解决的关键问题。

发明内容

[0009] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种采用喷流悬浮聚合法制备粒径均一的孔雀石绿分子印迹固相萃取填料的方法。

[0010] 为了实现上述目的,本发明是通过如下技术方案实现的:

[0011] 一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 将疏水性单体、孔雀石绿与油溶性引发剂混合,充分搅拌,形成均匀分散的油相流体;

[0013] (2) 在反应釜中加入稳定剂和水,搅拌分散形成均匀的水相溶液;

[0014] (3) 加压使所述油相流体分散进入所述水相溶液中,形成均匀的 O/W 型悬浮液;

[0015] (4) 恒温聚合反应合成粒径均一的孔雀石绿聚合物复合微球;

[0016] (5) 去除模板分子孔雀石绿,得到固相萃取填料。

[0017] 本发明步骤 (1) 所述混合和搅拌优选在油相储罐中完成;为了有效地控制聚合物的粘度以及聚合反应传热,步骤 (2) 中所述聚合反应釜为搅拌式聚合反应釜;步骤 (3) 所述分散通过喷嘴完成。

[0018] 本发明所述疏水性单体优选疏水性烯类单体,进一步优选为苯乙烯、二乙烯苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或其衍生物中的一种或至少两种的混合物,例如选择苯乙烯和 / 或二乙烯苯,醋酸乙烯酯,苯乙烯 / 二乙烯苯 / 甲基丙烯酸甲酯等任意组合均可实施本发明。其他疏水性单体均可用于本发明,不限于疏水性烯类单体。

[0019] 本发明所述聚合为自由基聚合,采用自由基型引发剂,包括过氧化物引发剂和偶氮类引发剂及氧化还原引发剂等,过氧化物引发剂又分为有机过氧化物引发剂和无机过氧化物引发剂。无机过氧化物引发剂溶于水,为水溶性引发剂。氧化还原引发剂需选择合适的氧化剂和还原剂配对,引发效率较高,但是聚合反应单体残留率高。本发明所述油溶性引发剂优选有机过氧化物或偶氮类引发剂,进一步优选过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈中的一种或至少两种的混合物,例如过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酰和 / 或偶氮二异戊腈等组合。本领域技术人员能够获知的其他能够实现油溶性引发剂在本发明中作用的物质均可实施本发明。

[0020] 悬浮聚合体系是热力学不稳定体系,需借搅拌和稳定剂维持稳定。在搅拌剪切作用下,溶有引发剂的单体分散成小液滴,悬浮于水中引发聚合。不溶于水的单体在强力搅拌作用下,被粉碎分散成小液滴,它是不稳定的,随着反应的进行,分散的液滴又可能凝结成块,为防止粘结,体系中必须加入稳定剂。本发明所述稳定剂优选非离子型表面活性剂,进一步优选聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素、羟丙甲基纤维素中的一种或至少两种的混合物,例如纤维素和 / 或羟丙甲基纤维素,聚乙烯醇,聚乙烯吡咯烷酮、纤维素和聚乙烯醇。本领域技术人员能够获知的其他稳定剂均可用于本发明。

[0021] 步骤 (2) 所述搅拌时间至少 20min, 优选 30min; 步骤 (3) 所述加压至 0.06 ~ 0.15MPa, 优选 0.1MPa; 步骤 (4) 所述聚合反应的温度优选为 70 ~ 90℃, 进一步优选为 80℃, 聚合时间至少 2h, 优选 3h。

[0022] 一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0023] (1) 准备喷流悬浮聚合反应装置;

[0024] 所述喷流悬浮聚合反应装置包括聚合反应釜、油相储罐以及喷嘴;油相储罐上端

经第一调节阀与氮气瓶相连,并经第二调节阀与聚合反应釜上端的喷嘴相连;油相储罐上端安装有压力表和电机;

[0025] (2) 将疏水性烯类单体、孔雀石绿与油溶性引发剂混合,充分搅拌,形成均匀分散的油相流体;所述混合和搅拌在油相储罐中完成;

[0026] (3) 在搅拌式聚合反应釜中加入稳定剂和水,搅拌分散形成均匀的水相溶液;

[0027] (4) 加压使所述油相流体通过喷嘴分散进入所述水相溶液中,形成均匀的 O/W 型悬浮液;

[0028] (5) 恒温聚合反应合成粒径均一的孔雀石绿聚合物复合微球;

[0029] (6) 去除孔雀石绿模板分子,即可得到固相萃取填料。

[0030] 本领域技术人员由上述技术方案可以看出,本发明的孔雀石绿分子印迹固相萃取填料制备方法,可以用于任何适宜的分子印迹固相萃取填料的制备。

[0031] 本发明的另一目的在于提供一种通过如前所述方法制备得到的孔雀石绿分子印迹固相萃取填料。相较于现有技术制备得到的固相萃取填料,本发明的方法赋予了固相萃取填料新的特性,其粒径均一,粒径大小可调,这是现有技术无法制备得到的。

[0032] 与已有技术方案相比,本发明具有以下有益效果:

[0033] 本发明提供的一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料的制备方法,采用喷流分散替代机械搅拌分散,将油相流体均匀分散和聚合反应分开进行。通过喷流技术将油相流体均匀破碎并在水相中形成稳定的 O/W 型悬浮液,聚合反应可以得到粒径均一的聚合物微球,去除模板分子,即可得到分子印迹固相萃取填料。

[0034] 本发明提供的一种孔雀石绿分子印迹固相萃取填料的制备方法的优点具体如下:

[0035] (1) 制备的固相萃取填料粒径均一,填料粒径大小可调;

[0036] (2) 制备的固相萃取填料化学稳定性好;

[0037] (3) 制备的固相萃取填料选择性高,回收率高;

[0038] (4) 易于放大工业化。

[0039] 下面对本发明进一步详细说明。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的权利范围以权利要求书为准。

具体实施方式

[0040] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,本发明的典型但非限制性的实施例如下:

[0041] 实施例一

[0042] (1) 将 80g 苯乙烯、10g 二乙烯苯、50g 孔雀石绿和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0043] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 10g 聚乙烯醇,80℃ 恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0044] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃ 反应 3h,得到孔雀石绿聚苯乙烯复合微球;

[0045] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹聚苯乙烯填料。

[0046] 实施例二

[0047] (1) 将 70g 甲基丙烯酸甲酯、5g 二甲基丙烯酸乙二醇酯、50g 孔雀石绿和 4g 过氧化苯甲酰组成的有机相,倾入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0048] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 15g 聚乙烯吡咯烷酮,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯吡咯烷酮完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0049] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h,得到孔雀石绿聚甲基丙烯酸甲酯复合微球;

[0050] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹聚甲基丙烯酸甲酯填料。

[0051] 实施例三

[0052] (1) 70g 醋酸乙烯酯、4g 二乙烯苯、50g 孔雀石绿和 4g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0053] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 15g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0054] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h,得到孔雀石绿聚醋酸乙烯酯复合微球;

[0055] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹聚醋酸乙烯酯填料。

[0056] 实施例四

[0057] (1) 70g 丙烯酸甲酯、4g 二乙烯苯、50g 孔雀石绿和 4g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0058] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 15g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0059] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h,得到孔雀石绿聚丙烯酸甲酯复合微球;

[0060] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹聚丙烯酸甲酯填料。

[0061] 实施例五

[0062] (1) 80g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、4g 二甲基丙烯酸乙二醇酯、50g 孔雀石绿和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体;

[0063] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 20g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm;

[0064] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.1MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 80℃反应 3h,得到孔雀石绿

甲基丙烯酸缩水甘油酯复合微球；

[0065] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹甲基丙烯酸缩水甘油酯填料。

[0066] 实施例六

[0067] (1) 80g 苯乙烯、4g 二甲基丙烯酸乙二醇酯、50g 孔雀石绿和 3g 偶氮二异丁腈组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体；

[0068] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 10g 纤维素,80℃恒温搅拌 20min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度 200rpm；

[0069] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.06MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 70℃反应 3h,得到孔雀石绿聚苯乙烯复合微球；

[0070] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹聚苯乙烯填料。

[0071] 实施例七

[0072] (1) 60g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、5g 醋酸乙烯酯、50g 孔雀石绿和 3g 过氧化苯甲酰组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体；

[0073] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 20g 羟丙甲基纤维素,80℃恒温搅拌 50min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm；

[0074] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.15MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 90℃反应 2h,得到孔雀石绿甲基丙烯酸缩水甘油酯复合微球；

[0075] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹甲基丙烯酸缩水甘油酯填料。

[0076] 实施例八

[0077] (1) 80g 丙烯酸甲酯、4g 二乙烯苯、50g 孔雀石绿和 3g 偶氮二异戊腈组成的有机相,加入油相储罐中,经搅拌形成均匀的油相流体；

[0078] (2) 在搅拌式聚合反应釜中加入 1000ml 蒸馏水和 20g 聚乙烯醇,80℃恒温搅拌 30min 后,使聚乙烯醇完全溶解,保持搅拌速度至 200rpm；

[0079] (3) 加适当的压力,使油相储罐内的压力保持 0.09MPa,打开第二调节阀,油相流体通过喷嘴分散进入聚合反应釜内水相中形成 O/W 悬浮液,恒温 70℃反应 3h,得到孔雀石绿聚丙烯酸甲酯复合微球；

[0080] (4) 冷却后,采用丙酮、乙醇和水充分洗涤去除孔雀石绿模板分子,即可得到孔雀石绿分子印迹聚丙烯酸甲酯填料。

[0081] 本发明制作过程通过喷流悬浮聚合反应装置完成,该装置包括聚合反应釜、油相储罐以及喷嘴;油相储罐上端经第一调节阀与氮气瓶相连,并经第二调节阀与聚合反应釜上端的喷嘴相连;油相储罐上端安装有压力表和电机。

[0082] 本发明产品孔雀石绿分子印迹固相萃取填料相较于现有技术制备得到的固相萃取填料,赋予了固相萃取填料新的特性,其粒径均一,粒径大小可调,这是现有技术无法制备得到的。

[0083] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。