

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102735796 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 17

(21) 申请号 201210187422. 5

(22) 申请日 2012. 06. 07

(71) 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号北京大学

(72) 发明人 严纯华 张超 孙聆东 王建方 陈兴

(74) 专利代理机构 北京君尚知识产权代理事务所 (普通合伙) 11200

代理人 余长江

(51) Int. Cl.

G01N 31/22 (2006. 01)

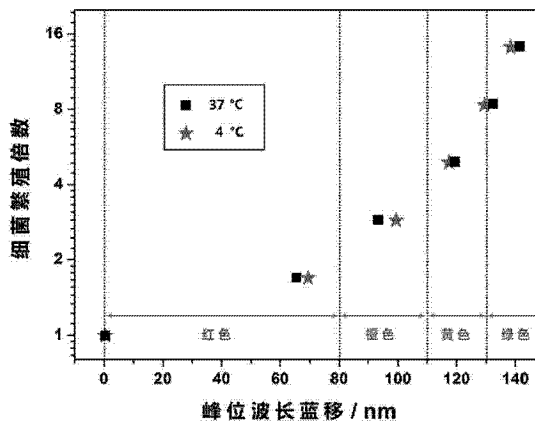
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

易变质产品保质期的变色指示剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提出一种易变质产品保质期的变色指示剂的制备方法,其步骤为:1) 配制含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液和可溶性银盐水溶液,所述四种水溶液浓度不小于 0. 1mM;2) 将最大消光波长不小于 700nm 的金纳米棒溶液与步骤 1) 中四种水溶液混合,得到指示剂,进行变色反应;在混合时需要调节指示剂中金纳米棒的浓度,使溶液在 500-520nm 处的光学密度不小于 0. 1cm<sup>-1</sup>;所述指示剂中可溶性银盐用量不小于金纳米棒溶液中金的物质的量的 4 倍,其它试剂用量根据指示对象保质期调节。本发明申请根据跟踪并记录易变质产品所经历的温度变化易变质产品变色过程,模拟待指示产品的变质过程,并通过颜色直观地指示产品质量和保质期。



1. 一种易变质产品保质期的变色指示剂的制备方法,其步骤为:

1) 配制含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液和可溶性银盐水溶液,所述四种水溶液浓度均不小于 0.1mM;

2) 将最大消光波长不小于 700nm 的金纳米棒溶液与步骤 1) 中四种水溶液混合,得到指示剂,进行变色反应;在混合时需要调节指示剂中金纳米棒的浓度,使溶液在 500-520nm 处的光学密度不小于  $0.1\text{cm}^{-1}$ ;所述指示剂中可溶性银盐用量不小于金纳米棒溶液中金的物质的量的 4 倍,其它试剂用量根据指示对象保质期调节。

2. 如权利要求 1 所述的易变质产品保质期的变色指示剂的制备方法,其特征在于,室温下溶液颜色会由红色变为橙色、黄色、绿色,所述由红色变为绿色的过程所需时间通过调节指示剂加入量及浓度比例,调节变色反应速率。

3. 如权利要求 1 所述的易变质产品保质期的变色指示剂的制备方法,其特征在于,向指示剂中加入成胶剂可将其固态化,得到水凝胶形式的变色指示剂,所述成胶剂包括:琼脂、明胶、卡拉胶。

4. 一种易变质产品保质期的变色指示剂,由液浓度均小于 0.1mM 的含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液、可溶性银盐水溶液和消光波长一定的金纳米棒溶液组成,其特征在于,

所述指示剂中可溶性银盐含量不小于金纳米棒溶液中金的物质的量的 4 倍;

所述金纳米棒在指示剂中 500-520nm 处的光学密度不小于  $0.1\text{cm}^{-1}$ ;所述金纳米棒最大消光波长不小于 700nm。

5. 如权利要求 4 所述的易变质产品保质期的变色指示剂,其特征在于,所述含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液包括:十六烷基三甲基氯化铵 CTAC、十六烷基三甲基溴化铵。

6. 如权利要求 4 所述的易变质产品保质期的变色指示剂,其特征在于,所述可溶性抗坏血酸盐水溶液包括:抗坏血酸 AA。

7. 如权利要求 4 所述的易变质产品保质期的变色指示剂,其特征在于,所述可溶性弱酸或弱酸盐水溶液包括:乙酸或乙酸钠。

8. 如权利要求 4 所述的易变质产品保质期的变色指示剂,其特征在于,所述可溶性银盐包括:乙酸银、高氯酸银。

9. 一种易变质产品保质期的变色指示方法,根据权利要求 1 所述的制备方法制备得到变色指示剂若干,其步骤为:

1) 测量易变质产品在不同温度下特定质量参数随时间变化情况,得到相应温度下的产品变质所需时间;

2) 通过调节含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液和金纳米棒溶液浓度,使相应温度下易变质产品由红色变为绿色所需要的时间与产品变质所需要的时间相等;

3) 根据易变质产品变色过程,得到溶液颜色与产品的变质程度对应关系,指示易变质产品保质期。

10. 如权利要求 9 所述的易变质产品保质期的变色指示方法,其特征在于,变质产品特定质量参数为:菌群数量、有效成份含量。

## 易变质产品保质期的变色指示剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明申请涉及一种变色指示技术及相关材料,尤其涉及一种用来指示易变质产品保质期的变色材料和相关技术。

### 背景技术

[0002] 食品、饮料、医疗药品等属于易变质产品 (Perishable Goods),因其很容易受微生物繁殖、有效成份分解或氧化等因素影响而变质,因此,其产品包装上需标明保质期。绝大多数情况下,产品包装上所标示的保质期是在“该产品在运输、储藏、销售过程中始终在适当条件下(如适当温度、适当气氛、封装无破损、产品无污染等)保存”这一前提下估算得到的。由于产品在运输、储藏、销售过程中不可避免地经历温度变化,而温度是影响产品质量的重要因素之一,因此,现阶段产品包装上所标示的保质期并不具有充分的可信度,这一问题可能会对公众健康安全产生巨大威胁。

[0003] 目前已有一些技术致力于解决这一问题,如采用数据记录器 (Datalogger) 跟踪并记录产品所经历的温度变化,但这些技术往往成本较高,且难以完全覆盖产品“从生产商到消费者”的整个过程,而且消费者很难直观读取其中所记录的信息。因此,发展一种廉价且简便易行的、可以跟踪并记录产品的温度历程并直观显示这些信息的技术及相关材料,具有极其重要的意义。

### 发明内容

[0004] 本发明针对现有的易变质产品质量控制、监测技术中存在的上述不足之处,提供一种简便易行、可指示易变质产品保质期的技术和材料。

[0005] 本发明使用一类具有变色现象 (Chromism) 的化学反应来跟踪产品,模拟其变质动力学过程,并指示产品质量和保质期。这类化学反应体系可以以溶液形式存在,也可以经过固态化,制备成水凝胶的形式以供实际应用。

[0006] 本发明的目的是提供一种指示易变质产品保质期的技术、指示剂材料及其制备方法。为解决指示易变质产品保质期这一问题,本发明提出一种易变质产品保质期的变色指示剂的制备方法,其步骤为:

[0007] 1) 配制含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液和可溶性银盐水溶液,所述四种水溶液浓度均不小于 0.1mM;

[0008] 2) 将最大消光波长不小于 700nm 的金纳米棒溶液与步骤 1) 中四种水溶液混合,得到指示剂,进行变色反应,调节指示剂中金纳米棒的浓度,使溶液在 500-520nm 处的光学密度不小于  $0.1\text{cm}^{-1}$ ; 所述指示剂中可溶性银盐用量不小于金纳米棒溶液中金的物质的量的 4 倍,其它试剂用量根据指示对象保质期调节。

[0009] 室温下溶液颜色会由红色变为橙色、黄色、绿色,所述由红色变为绿色的过程所需时间通过调节指示剂加入量及浓度比例,调节变色反应速率。

[0010] 向指示剂中加入成胶剂可将其固态化,得到以水凝胶形式的变色指示剂,所述成

胶剂包括：琼脂、明胶、卡拉胶等所有与水能形成水凝胶的成胶剂。

[0011] 本发明提出一种易变质产品保质期的变色指示剂，由溶液浓度均不小于 0.1mM 的含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液、可溶性银盐水溶液和消光波长一定的金纳米棒溶液组成，

[0012] 所述指示剂中可溶性银盐含量不小于金纳米棒溶液中金的物质的量的 4 倍；

[0013] 所述金纳米棒在指示剂中 500-520nm 处的光学密度不小于  $0.1\text{cm}^{-1}$ ；所述金纳米棒最大消光波长不小于 700nm。

[0014] 含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液包括：十六烷基三甲基氯化铵 CTAC、十六烷基三甲基溴化铵等所有可使贵金属纳米颗粒稳定分散的含氯或溴离子的表面活性剂。

[0015] 可溶性抗坏血酸盐水溶液包括：抗坏血酸 (AA) 及所有可溶性抗坏血酸盐。

[0016] 可溶性弱酸或弱酸盐水溶液包括：乙酸及所有可溶性乙酸盐。

[0017] 可溶性银盐包括：乙酸银、高氯酸银的所有水溶性银盐。

[0018] 本发明还提出一种易变质产品保质期的变色指示方法：

[0019] 1) 测量易变质产品在不同温度下特定质量参数随时间变化情况，得到相应温度下的产品变质所需时间；

[0020] 2) 通过调节含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液和金纳米棒溶液的浓度，使相应温度下易变质产品由红色变为绿色所需要的时间与产品变质所需要的时间相等；

[0021] 3) 根据易变质产品变色过程，得到溶液颜色与产品的变质程度对应关系，指示易变质产品保质期。

[0022] 变质产品特定质量参数为：菌群数量、有效成份含量、有害成份含量等。

[0023] 本发明申请所述的变色指示剂具有以下优点：

[0024] 1. 本发明申请所述的变色指示剂可跟踪并记录易变质产品所经历的温度变化历程，模拟待指示产品的变质过程，并通过颜色直观地指示产品质量和保质期；

[0025] 2. 本发明申请所述的变色指示剂在变色过程中呈现出可分辨的颜色变化，其始态为红色，终态为绿色；

[0026] 3. 本发明申请所述的变色指示剂的变色速率可调节，室温下 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 指示剂由红色变为绿色所需要的时间可在数分钟到数月范围之内调节；

[0027] 4. 本发明申请所述的变色指示剂可以呈溶液状态，也可以呈水凝胶的状态，便于实际应用。

[0028] 5. 本发明申请所述的变色指示剂的用量以肉眼可分辨其颜色变化为下限，其中金、银的试剂用量低于  $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，其它辅助试剂均为常用食品添加剂，具有安全、成本低的特点；

[0029] 6. 本发明申请所述的变色指示剂制备过程完全在水相环境中进行，无需高温高压等苛刻条件，制备过程安全、简便。

## 附图说明

[0030] 图 1 是本发明易变质产品保质期的变色指示剂在实施例 1 中，60 分钟内溶液的消光光谱变化示意图，其中恒温箱温度为  $30^{\circ}\text{C}$ 。

[0031] 图 2 是本发明易变质产品保质期的变色指示剂在实施例 2 中, 24 小时内溶液的消光光谱变化示意图, 其中恒温箱温度为  $30^{\circ}\text{C}$ 。

[0032] 图 3 是本发明易变质产品保质期的变色指示剂在实施例 3 中,  $30^{\circ}\text{C}$  下 720 小时内溶液的消光光谱变化示意图, 其中恒温箱温度为  $30^{\circ}\text{C}$ 。

[0033] 图 4 是本发明易变质产品保质期的变色指示剂在实施例 4 中, 室温为  $37^{\circ}\text{C}$  与  $4^{\circ}\text{C}$  下溶液消光峰位蓝移程度与典型易变质产品的质量参数的函数关系示意图。

### 具体实施方式

[0034] 以下结合具体的实施方式, 对本发明申请所述的变色指示剂及其制备方法进行描述, 目的是为了公众更好的理解所述的技术内容, 而不是对所述技术内容的限制, 事实上, 在以相同或近似的原理对所述复合材料及其制备方法进行的改进, 都在本发明申请所要求保护的技术方案之内。

[0035] 下面以选用十六烷基三甲基氯化铵 CTAC、硝酸银、抗坏血酸 AA 的水溶液、金纳米棒水溶液、乙酸水溶液为例, 详述本发明制备方法。

[0036] 1) 配制十六烷基三甲基氯化铵 CTAC 的水溶液、抗坏血酸 AA 的水溶液、乙酸水溶液和硝酸银水溶液, 所述四种水溶液浓度不小于  $0.1\text{mM}$ ;

[0037] 2) 将最大消光波长不小于  $700\text{nm}$  的金纳米棒溶液与步骤 1) 中四种水溶液混合, 得到指示剂, 进行变色反应; 在混合时需要调节指示剂中金纳米棒的浓度, 使溶液在  $500\text{--}520\text{nm}$  处的光学密度不小于  $0.1\text{cm}^{-1}$ ; 所述指示剂中硝酸银用量不小于金纳米棒溶液中金的物质的量的 4 倍, 其它试剂用量根据指示对象保质期调节。在一定温度下经历一定时间, 溶液颜色会由红色逐渐变为橙色、黄色、绿色。通过调节 CTAC、AA、金纳米棒、乙酸的加入量及比例, 可以调节变色反应的速率, 室温下 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 溶液由红色变为绿色所需要的时间可在数分钟到数月范围之内调节。此外, 通过调节 AA、乙酸两者的比例, 可以调节反应速率对温度的依赖性。

[0038] 向上述溶液中引入琼脂可将其固态化, 得到以水凝胶的形式存在的变色指示剂, 其变色活性仍可保持。

[0039] 指示剂变色过程与易变质产品变质过程的关联技术

[0040] 测量易变质产品在不同温度 ( $T_1, T_2$ ) 下特定质量参数 (如菌群数量、有效成份含量等) 随时间的变化情况, 得到相应温度下的产品变质所需要的时间 ( $t_1$  与  $t_2$ )。调节变色反应的动力学参数 (如 CTAC、AA、金纳米棒、弱酸的浓度), 使其在相应温度下由红色变为绿色的所需要的时间 ( $t_1'$  与  $t_2'$ ) 分别与  $t_1$  与  $t_2$  相等。由此可知, 溶液的颜色与产品的变质程度呈一一对应的关系, 即溶液的颜色可以指示产品的质量: 当溶液呈红色、橙色时, 表示产品远未达到过期标准; 当溶液呈黄色时, 表示产品接近过期; 当溶液呈绿色时, 即表示产品已过期。以溶液最大消光峰位蓝移程度 (或其它与颜色相关的参数, 如色坐标等) 为横轴, 以产品质量参数为纵轴作图, 即可得到指示剂变色过程与易变质产品变质过程在不同温度下的相关性函数曲线。

[0041] 实施例一

[0042] 向 CTAC 溶液 ( $0.08\text{M}, 1\text{mL}$ ) 中加入硝酸银溶液 ( $0.1\text{M}, 30\mu\text{L}$ ), 再依次加入 AA 溶液 ( $1\text{M}, 3\text{mL}$ ), 金纳米棒溶液 ( $1\text{mL}$ , 最大消光峰位为  $870\text{nm}$ , 光学密度为  $3\text{cm}^{-1}$ ), 乙酸钠溶液

(0.1M, 50  $\mu$ L)。将混合溶液置于 30° C 的恒温箱中,如图 1 所示,溶液的消光光谱变化,最大消光峰位逐渐蓝移,溶液在 1 小时内由红色变为绿色。

[0043] 实施例二

[0044] 向 CTAC 溶液 (0.08M, 1mL) 中加入硝酸银溶液 (0.1M, 30  $\mu$ L), 再依次加入 AA 溶液 (0.1M, 3mL), 金纳米棒溶液 (1mL, 最大消光峰位为 870nm, 光学密度为  $3\text{cm}^{-1}$ ), 乙酸溶液 (0.1M, 50  $\mu$ L)。将混合溶液置于 30° C 的恒温箱中,如图 2 所示,溶液的消光光谱变化,最大消光峰位逐渐蓝移,溶液在 24 小时内由红色变为绿色。

[0045] 实施例三

[0046] 向 CTAC 溶液 (0.08M, 1mL) 中加入硝酸银溶液 (0.1M, 30  $\mu$ L), 再依次加入抗坏血酸溶液 (0.1M, 3mL), 金纳米棒溶液 (1mL, 最大消光峰位为 870nm, 光学密度为  $3\text{cm}^{-1}$ ), 乙酸溶液 (0.1M, 5mL)。将混合溶液置于 30° C 的恒温箱中,如图 3 所示,溶液的消光光谱变化,最大消光峰位逐渐蓝移,溶液在 720 小时内由红色变为绿色。

[0047] 实施例四

[0048] 1) 测量易变质产品在不同温度下特定质量参数(菌群数量、有效成份含量)随时间变化情况,得到相应温度下的产品变质所需时间;

[0049] 2) 通过调节含氯离子或溴离子的表面活性剂水溶液、可溶性抗坏血酸盐水溶液、可溶性弱酸或弱酸盐水溶液和金纳米棒溶液浓度,使相应温度下易变质产品由红色变为绿色所需要的时间与产品变质所需要的时间相等;

[0050] 3) 根据易变质产品变色过程,得到溶液颜色与产品的变质程度对应关系,指示易变质产品保质期,如图 4 所示,两者几乎完全重合。

[0051] 实施例五

[0052] 向上述溶液中引入成胶剂(如琼脂、明胶、卡拉胶等)可将其固态化,得到以水凝胶的形式存在的变色指示剂,其变色活性仍可得以保持。向混合溶液中分别加入质量比为 0.5%—20% 的琼脂,加热使其溶解,再冷却即可得到固化的变色水凝胶。琼脂可用明胶、卡拉胶等其它成胶剂替代。

[0053] 本发明申请所述的变色指示技术是利用化学反应动力学对温度的敏感性来模拟易变质产品变质过程对温度的依赖性。通过调节试剂用量,可以模拟易变质产品的变质过程,并指示产品质量和保质期。本发明申请所述的变色指示剂具有变色对比鲜明、操作简便、成本低廉、安全性高等特点,可以用来跟踪并记录产品在运输、储藏、销售过程中经历的温度变化,模拟产品的变质过程,通过指示剂自身的颜色变化直观地指示产品质量和保质期。

[0054] 虽然本发明以前述的实施例公开如上,然其并非用以限定本发明。本发明所属技术领域中的技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可做些许之更改与润饰。因此本发明的保护范围以权利要求书为准。

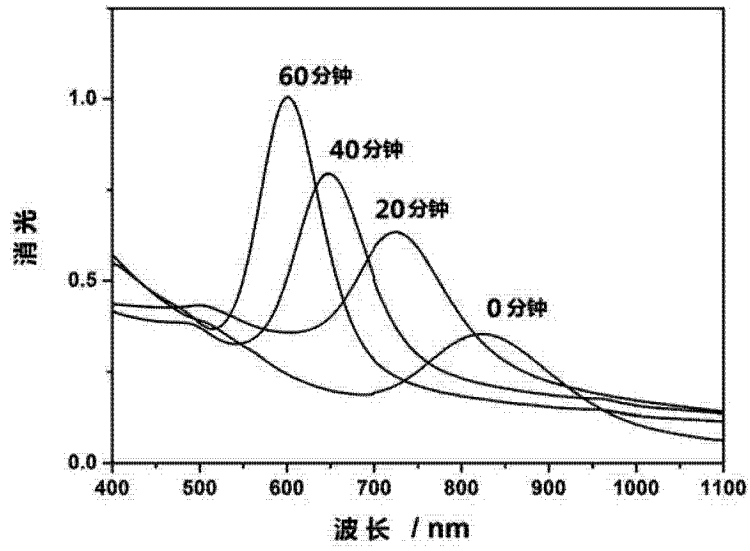


图 1

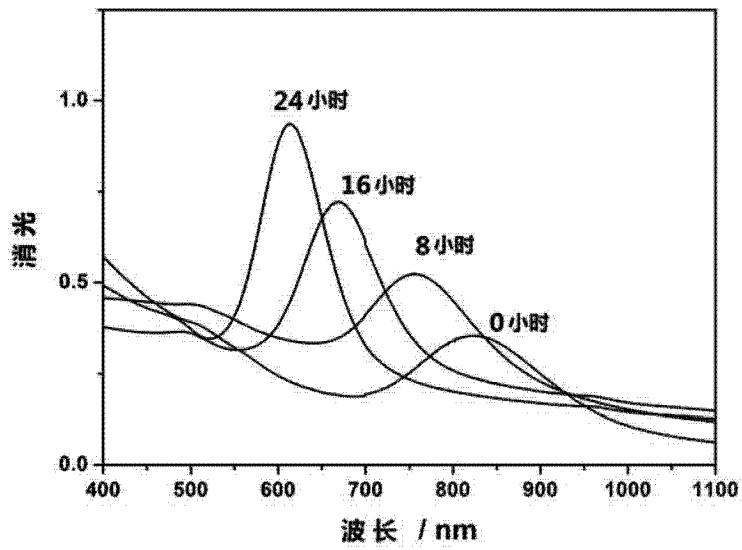


图 2

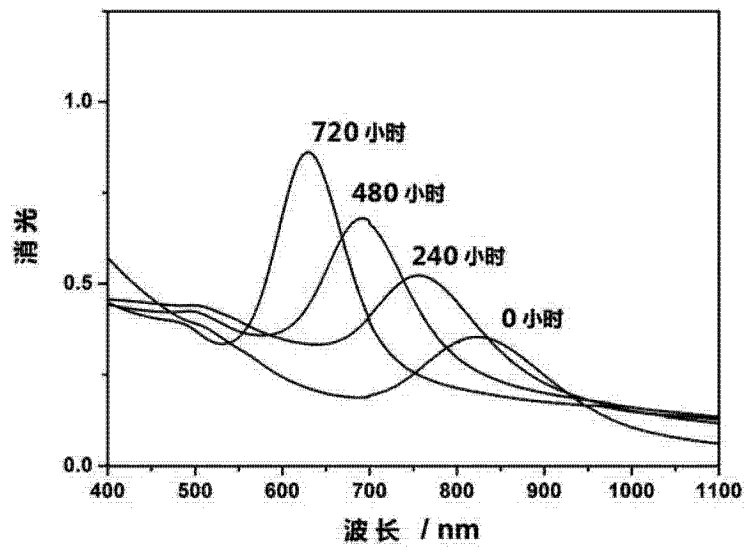


图 3

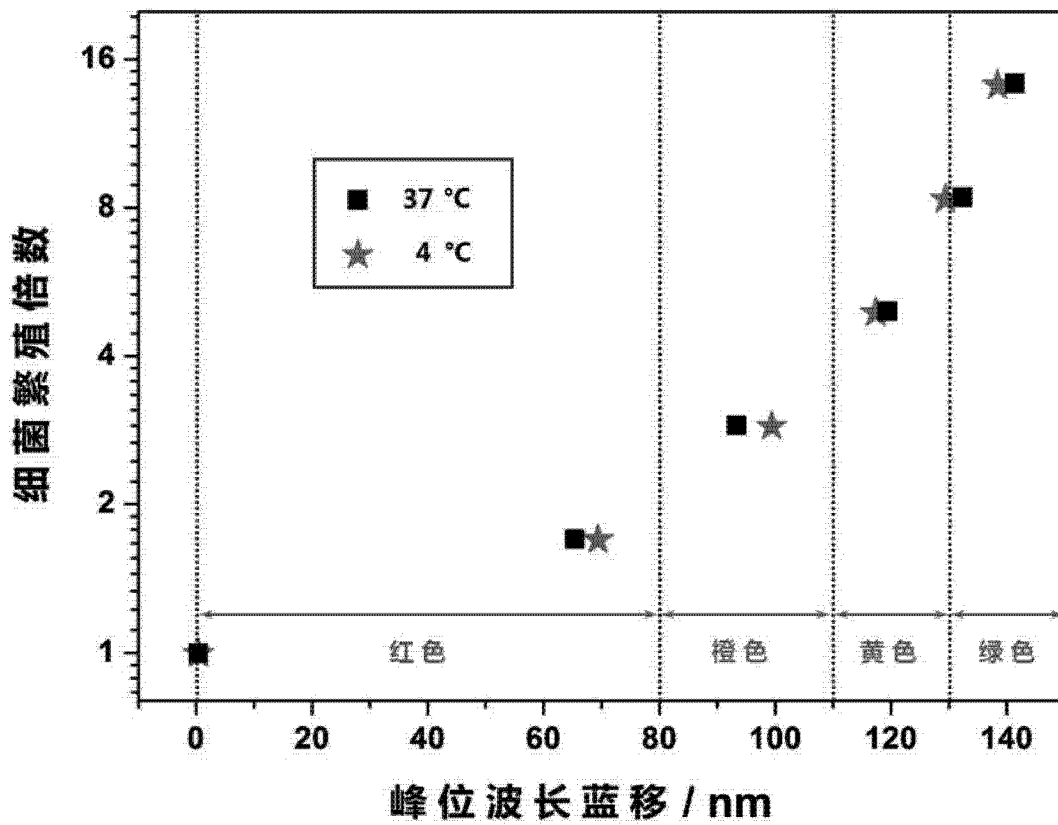


图 4