

## 检测分析

# 三聚氰胺固定银离子色谱固定相的制备及其在油脂检测中的应用

马自翰<sup>1</sup>, 齐创<sup>1</sup>, 刘尧刚<sup>2</sup>, 胡志雄<sup>1,3</sup>, 韩立娟<sup>1,3</sup>, 张维农<sup>1,3</sup>, 齐玉堂<sup>1,3</sup>

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 江苏南通金太阳粮油股份有限公司, 江苏南通 226403; 3. 湖北省油脂精细化工工程技术研究中心, 武汉 430023)

**摘要:**以异氰酸丙基三乙氧基硅烷为偶联剂, 三聚氰胺为配体, 制备了三聚氰胺键合硅胶色谱固定相, 利用三聚氰胺和银离子的络合作用, 进一步合成得到三聚氰胺固定银离子色谱固定相。采用红外光谱和元素分析对其进行表征, 测得三聚氰胺键合量为 0.11 mmol/g, 通过分光光度法测得银离子负载量为 0.17 g/g。在洗脱体系为乙腈-正己烷(体积比 0.3:99.7)、流速 0.5 mL/min 条件下, 该银离子色谱柱对 5 种不饱和脂肪酸甲酯混合标样完美分离, 应用于 4 种常见油脂样品中不饱和脂肪酸的测定中亦获得较好效果。

**关键词:**三聚氰胺; 银离子色谱固定相; 不饱和脂肪酸

中图分类号:TQ646; TQ317 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)08-0143-06

## Preparation of melamine immobilized silver ion chromatography stationary phase and its application in the detection of oils and fats

MA Zihan<sup>1</sup>, QI Chuang<sup>1</sup>, LIU Yaogang<sup>2</sup>, HU Zhixiong<sup>1,3</sup>,  
HAN Lijuan<sup>1,3</sup>, ZHANG Weinong<sup>1,3</sup>, QI Yutang<sup>1,3</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;  
2. Nantong Gold Sun Oil Co., Ltd., Nantong 226403, Jiangsu, China;

3. Engineering Research Center of Lipid-Based Fine Chemicals of Hubei Province, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** A novel melamine-bonded silica gel chromatography stationary phase (MBSP) was prepared using isocyanatopropyltriethoxysilane as the coupling agent and melamine as the ligand, and then the synthesized MBSP was further utilized for immobilization of silver ion according to the complexation of melamine and silver ion to prepare melamine immobilized silver ion chromatography stationary phase (AgMBSP). The AgMBSP was characterized by FTIR and elemental analysis, and the results showed that the bonding amount of melamine was 0.11 mmol/g and the loading amount of silver ion was determined as 0.17 g/g by spectrophotometry. Under the HPLC conditions of acetonitrile - n-hexane (0.3:99.7) and flow rate 0.5 mL/min, five kinds of unsaturated fatty acid methyl esters could be completely separated by AgMBSP. Also good results were obtained when the column was applied in the determination of

unsaturated fatty acids in four common oils and fats.

**Key words:** melamine; silver ion chromatography stationary phase; unsaturated fatty acid

收稿日期:2018-01-15; 修回日期:2018-05-31

基金项目:国家自然科学基金项目(31371783); 国家粮食局公益性行业科研专项(201513003); 国家自然科学基金青年基金项目(31601505); 国家“十二五”科技支撑计划项目(2014BAD04B03)

作者简介:马自翰(1993), 男, 在读硕士, 研究方向为油脂质量检测与安全控制(E-mail) 13237154691@163.com。

通信作者:胡志雄, 副教授(E-mail) e\_huzhixiong@126.com; 张维农, 教授(E-mail) zhangweinong@163.com。

在有机化合物的分离中, 有时会遇到碳原子数相同(或不同)而饱和度不同的一系列化合物的分离。如化学式相同、含双键与不含双键化合物的分离及含双键个数不等的化合物的分离, 往往用普通

色谱方法难以分开,使用新技术会存在操作烦琐、回收困难、成本太高等问题<sup>[1]</sup>。

经研究发现银离子与不饱和 C=C 可以成键,成键机理是 Dewar - Chatt - Duncarson 模型(简称 DCD 模型)<sup>[2-3]</sup>,即 Ag<sup>+</sup> 的 s 轨道与 C=C 的  $\pi$  成键轨道结合,形成一个  $\sigma$  配位键;Ag<sup>+</sup> 的 d 轨道与 C=C 的  $\pi$  反键轨道结合,形成一个  $\pi$  键。 $\sigma$  键和  $\pi$  键共同作用,可以使银离子和 C=C 形成络合物,化合物双键越多,络合作用越强,络合物越稳定<sup>[4-5]</sup>。

基于银离子的这个特性,可以利用银离子色谱固定相分析检测油脂中不同饱和度的脂肪酸<sup>[6-8]</sup>。Adlof<sup>[9]</sup> 采用串联 2 根银离子柱,等度洗脱的方式分离氘标记的共轭亚油酸同分异构体,分离度高于 95%。Dillon 等<sup>[10]</sup> 以疏丙基硅胶为原料制备了疏基键合银离子色谱柱,并将其应用于单甘酯、甘二酯和甘三酯的分离中,相较于气相色谱,该方法对不同饱和度的酯类分离效果更佳。邢飞等<sup>[11]</sup> 制备了 Ag<sup>+</sup> 改性乙二胺基偶联接枝硅胶柱,用正己烷 - 异丙醇洗脱体系分离 EPA 和 DHA,两者达到基线分离,分离度为 1.50。

三聚氰胺分子中存在 3 个自由氨基,同时三嗪环结构上还含有 3 个带孤对电子的氮原子,这 3 个自由氨基与 3 个氮原子均有络合金属离子的可能<sup>[12-13]</sup>。从结构上分析,三聚氰胺对银离子具有较大的吸附潜力。黄美荣等<sup>[14]</sup> 研究了三聚氰胺对银离子的吸附性能,其对银离子的吸附容量高达 820 mg/g,且相对其他芳香族聚合物而言具有很快的吸附速度,吸附 0.5 h 即可达到饱和吸附容量的 91% 以上。

本文利用异氰酸丙基三乙氧基硅烷为偶联剂,首先制备了三聚氰胺键合硅胶,然后利用银离子与三聚氰胺之间的相互作用,将银离子负载于键合硅胶上,制备得到三聚氰胺固定银离子色谱固定相,采用红外光谱、元素分析等对其进行表征,并选取不同饱和度的脂肪酸甲酯进行色谱性能评价,考察其在实际油脂分析中的应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

球形硅胶(120 Å, 5  $\mu$ m),维泰克科技有限公司;甲醇、正己烷、乙腈、异丙醇,均为色谱纯;异氰酸丙基三乙氧基硅烷(纯度 97%)、三聚氰胺(纯度 98%)、二甲基亚砜(纯度 99.7%,超干试剂)、三乙胺(纯度 96%),百灵威科技有限公司;硝酸银、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、1,10-菲罗啉、明胶、

醋酸铵、溴邻苯三酚红、甲苯(金属钠除水)、二甲基亚砜,均为分析纯;油酸甲酯标准品(纯度 99%)、亚油酸甲酯标准品(纯度 99%)、亚麻酸甲酯标准品(纯度 99%)、EPA 甲酯标准品(纯度 99%)、DHA 甲酯标准品(纯度 99%),阿拉丁试剂有限公司;玉米油、大豆油、菜籽油,购自武汉市常青花园中百超市;藻油,金达威集团股份有限公司;实验所用水为超纯水和重蒸水。

#### 1.1.2 仪器与设备

DF-1 型集热式磁力搅拌器;Milli-Q Integral 超纯水系统,贝莱美生物科技有限公司;HH-2 数显恒温水浴锅;SK3300 超声波双频清洗机;AR2140 型电子分析天平;HY-HPLC-S 标准型色谱装柱机,北京海德利森科技有限公司;NEXUS670 傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力仪器有限公司;Vario EL cube 元素分析仪,德国艾利蒙塔有限公司;高效液相色谱仪,天津博纳艾杰尔科技有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 三聚氰胺键合硅胶的合成

称取 5.0 g 活化硅胶,置于装有 80 mL 无水甲苯的 100 mL 两颈烧瓶中,搅拌均匀后依次加入 2.4 mL(0.010 mol)异氰酸丙基三乙氧基硅烷、0.3 mL 三乙胺,安装回流冷凝装置,通氮气 30 min,排净反应体系中的空气,然后在氮气保护下缓慢加热至 110  $^{\circ}$ C,保温回流搅拌反应 24 h。反应完成后,用 200 mL 无水甲苯洗涤 3 次,离心去掉上层洗液,下层于 80  $^{\circ}$ C 真空干燥 16 h,即得异氰酸丙基硅胶。

称取 4.5 g 异氰酸丙基硅胶,置于装有 80 mL 超干二甲基亚砜的 100 mL 两颈烧瓶中,搅拌均匀后依次加入 1.8 g(0.014 mol)三聚氰胺、0.3 mL 吡啶,氮气保护下 110  $^{\circ}$ C 搅拌反应 24 h。反应完成后分别用 200 mL 二甲基亚砜、甲醇、超纯水和甲醇各洗涤 3 次,溶剂挥干后置于真空干燥箱内 80  $^{\circ}$ C 下干燥 16 h,即得三聚氰胺键合硅胶。

#### 1.2.2 三聚氰胺固定银离子色谱固定相的合成

称取 1.5 g 硝酸银,溶入 60 mL 甲醇-水(体积比 1:1)混合溶液中,搅拌均匀后加入 4.5 g 三聚氰胺键合硅胶,暗处避光搅拌反应 10 h。反应完毕后离心分离,下层固定相分别用 200 mL 重蒸水和甲醇各洗涤 3 次,然后 80  $^{\circ}$ C 真空干燥 10 h,即得三聚氰胺固定银离子色谱固定相,洗涤液收集汇总后以备银离子负载量检测。

#### 1.2.3 银离子负载量的测定

参照文献[15]的方法,根据 1,10-菲罗啉-溴邻苯三酚红与银离子形成三元络合物的显色反应,

采用分光光度法测定银离子色谱固定相洗涤液中银离子质量浓度,按下式计算银离子负载量:

$$Q = \frac{(1.50 - cV) \times 63.5\%}{m_0}$$

式中:  $Q$  为每克固定相所负载的银离子量, g/g;  $c$  为洗涤液中的硝酸银质量浓度, g/mL;  $V$  为硝酸银溶液的体积, mL;  $m_0$  为三聚氰胺键合硅胶的质量, g。

#### 1.2.4 色谱柱装填

不锈钢色谱柱管(150 mm × 4.6 mm),用重蒸水和甲醇将其清洗干净,烘干后备用。用色谱纯异丙醇作匀浆剂,乙醇-正己烷(体积比 20:80)作顶替剂,采用等密度匀浆法将三聚氰胺固定银离子色谱固定相填入色谱柱,填充压力 40~60 MPa,填充时间 30 min。银离子柱装填完成后,用正己烷冲洗平衡。

#### 1.2.5 不饱和脂肪酸甲酯混合标准溶液的配制

分别取 30 μL 油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、EPA 甲酯和 DHA 甲酯标准品溶于 3 mL 正己烷,然后各取 1 mL 进行混合,振荡均匀后制得不饱和脂肪酸甲酯混合标准溶液。

#### 1.2.6 不饱和脂肪酸甲酯的制备与检测

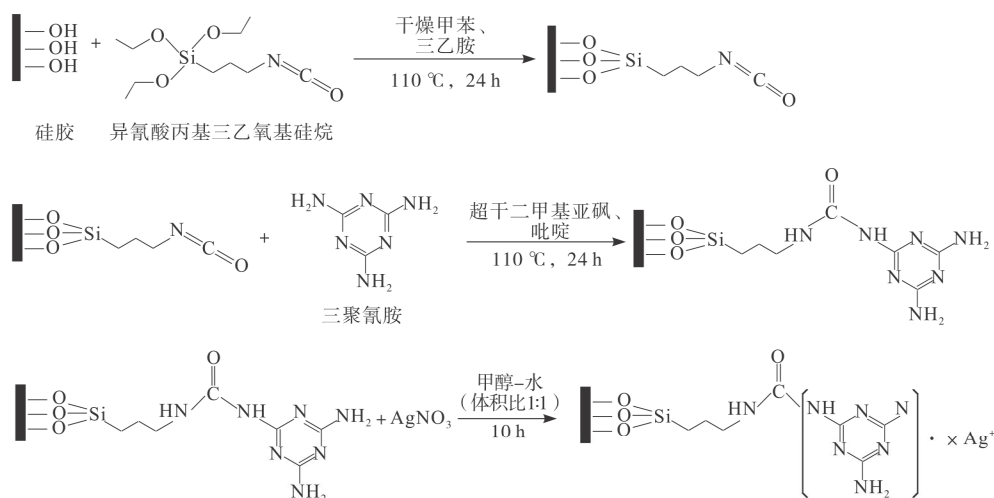


图1 三聚氰胺固定银离子色谱固定相合成机理

### 2.2 三聚氰胺固定银离子色谱固定相的表征

#### 2.2.1 傅里叶红外光谱

将裸硅胶、三聚氰胺键合硅胶、三聚氰胺固定银离子硅胶分别与 KBr 研磨压片,使用 NEXUS670 傅里叶变换红外光谱仪进行透射扫描,比较结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,裸硅胶红外谱图中,3 429.38  $\text{cm}^{-1}$  处吸收为硅羟基的伸缩振动吸收峰,1 098.35、799.84  $\text{cm}^{-1}$  分别为 Si—O—Si 的反对称、对称伸缩振动吸收峰;改性后的三聚氰胺键

合硅胶红外谱图中,3 454.50  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰增强,应该为—NH<sub>2</sub> 伸缩振动的贡献,2 969.49、2 938.98  $\text{cm}^{-1}$  处出现—CH<sub>2</sub> 的 C—H 伸缩振动吸收峰,显示硅胶表面含有机物,已被成功键合改性;而 1 577.49  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收为三嗪环中 C=N 伸缩振动。综合以上分析可知,三聚氰胺已成功键合到硅胶;负载银离子后的键合硅胶和三聚氰胺键合硅胶红外光谱吸收峰情况基本一致,这可能与银离子主要以络合作用的形式负载于三聚氰胺键合硅胶表面有关。

量取玉米油、菜籽油、大豆油和藻油各 0.1 mL,分别加入 2 mL 氢氧化钠-甲醇溶液(0.5 mol/L),65 °C 水浴条件下反应 30 min 后,再加入 2 mL 三氟化硼-甲醇溶液继续反应 3 min,反应结束后冷却至室温,加入 2 mL 正己烷振荡、静置分层。取上清液 50 μL 加入到 950 μL 的正己烷中,超声均匀后供液相色谱分析。

处理好的甲酯化样品与不饱和脂肪酸甲酯混合标样按以下条件进行高效液相色谱分离、检测:乙腈-正己烷(体积比 0.3:99.7)为流动相,流速 0.5 mL/min,检测波长 210 nm,柱温 20 °C,以丙酮的保留时间作为死时间。

### 2 结果与分析

#### 2.1 三聚氰胺固定银离子色谱固定相合成机理

先以偶联剂异氰酸丙基三乙氧基硅烷与硅胶反应制备异氰酸丙基硅胶,然后在吡啶作催化剂的条件下将三聚氰胺引至硅胶表面,制备三聚氰胺键合硅胶,最后经银离子吸附改性后即得三聚氰胺固定银离子色谱固定相,具体合成机理如图 1 所示。

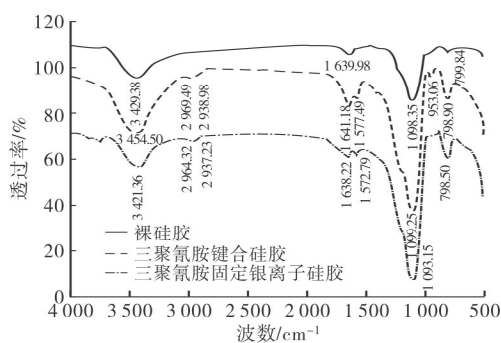


图2 3种硅胶红外对比图

### 2.2.2 元素分析

为了确定三聚氰胺键合量,采用元素分析仪分别对裸硅胶、异氰酸丙基硅胶和三聚氰胺键合硅胶中C、H、N、S元素的含量进行检测,每个样品做两组平行。元素分析结果如表1所示。

表1 元素分析结果

样品	含量/%		
	C	H	N
裸硅胶	0.300	0.737	0.135
异氰酸丙基硅胶	8.165	1.602	1.830
三聚氰胺键合硅胶	9.420	1.745	2.295

注:由于S元素含量低于元素分析仪检出限,所以表中不计S含量。

从表1可以看出,三聚氰胺键合硅胶和异氰酸丙基硅胶C、H、N含量均明显高于裸硅胶,并且三聚氰胺键合硅胶C、H、N含量也高于异氰酸丙基硅胶,其中三聚氰胺键合硅胶的C元素含量达9.420%,N元素含量达2.295%。结合三聚氰胺键合硅胶和异氰酸丙基硅胶的N含量差异,可以计算出三聚氰胺的键合量为0.11 mmol/g。

### 2.2.3 银离子负载量测定

银离子负载量对于银离子固定相的保留能力非常关键,为了测定三聚氰胺固定银离子色谱固定相中银离子的负载量,本实验采用文献[15]介绍的比色法进行测定,该方法中银离子可与1,10-菲罗啉-溴邻苯三酚红形成蓝绿色三元络合物,其最大吸收波长为635 nm,将溶剂改为与洗涤液相同的甲醇-水(体积比1:1)溶液,按1.2.3的步骤操作,在635 nm波长处测定一系列不同质量浓度的标准硝酸银溶液(X)的吸光度(Y),然后绘制相应定量标准曲线,其对应线性回归方程为: $Y = 0.012 (\pm 0.010) + 0.225 (\pm 0.003) X; n = 6; r^2 = 0.998; SD = 0.018; P < 0.0001$ 。

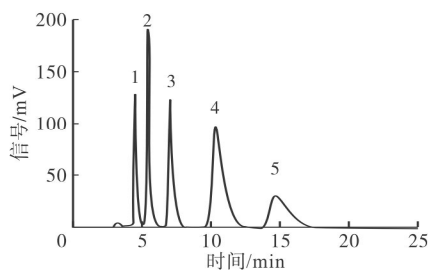
相关系数 $r^2$ 高达0.998,适于该固定相中银离子负载量的测定。测得稀释后的洗涤液吸光度为

0.145,代入方程中计算得银离子质量浓度为0.59  $\mu\text{g/mL}$ ,代入银离子负载量计算公式得银离子负载量为0.17 g/g,据此计算出硝酸银溶液中银离子固载率可达80.3%。

## 2.3 三聚氰胺固定银离子柱色谱行为评价

### 2.3.1 5种不饱和脂肪酸甲酯的分离

银离子的色谱保留机理主要表现为银离子与不饱和化合物中双键电子云之间的 $\pi$ 络合作用,对于不同饱和度的化合物具有较好特异性分离效果,油脂中含有多种不同碳链长度不同饱和度的脂肪酸,适合作为银离子柱探针试剂进行分析,评价其色谱分离性能。为了考察三聚氰胺固定银离子固定相的实际色谱分离效果,实验选择含0.3%乙腈的正己烷作为流动相,按1.2.6中的检测方法对油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、EPA甲酯和DHA甲酯5种常见不饱和脂肪酸甲酯混合标准溶液进行分离,其色谱图如图3所示。



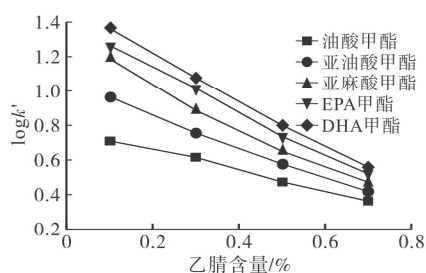
注:1. 油酸甲酯;2. 亚油酸甲酯;3. 亚麻酸甲酯;4. EPA甲酯;5. DHA甲酯。下同。

图3 5种不饱和脂肪酸甲酯的色谱分离图

从图3可以看出,5种不饱和脂肪酸甲酯获得非常好的分离效果。随着双键数目的增多,相应甲酯样品的保留时间不断延长,油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯、EPA甲酯、DHA甲酯的保留时间分别为4.42、5.36、6.98、10.27、14.58 min,重复进样5次检测,其对应保留时间的相对标准偏差(RSD)分别为2.02%、1.87%、1.79%、2.13%、1.35%,可见,在该分析条件下,三聚氰胺固定银离子固定相对于不饱和脂肪酸甲酯的分离具有良好的重现性,为其实际应用提供了有力保障。

### 2.3.2 $\log k'$ 与乙腈含量的关系

乙腈可以和不饱和脂肪酸甲酯竞争银离子结合位点,通过改变乙腈含量可以增长或缩短样品的保留时间。为了考察色谱柱的性能,调节流动相体系中乙腈含量分别为0.1%、0.3%、0.5%、0.7%,以容量因子 $k'$ 取对数后的 $\log k'$ 与乙腈含量的关系作图,如图4所示。

图4  $\log k'$ 和乙腈含量关系

从图4可以看出,  $\log k'$ 与乙腈含量之间呈明显负相关关系,随着乙腈含量的不断升高,流动相洗脱

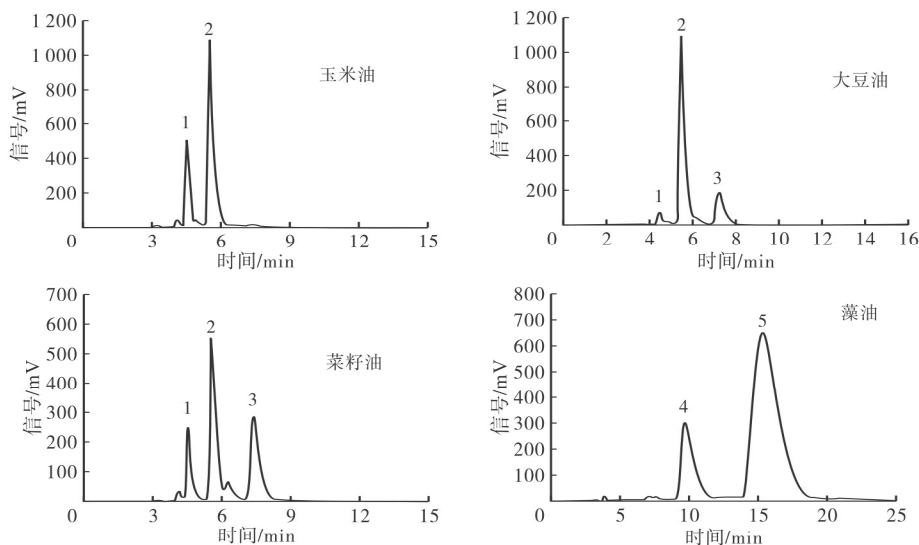


图5 4种油脂中不饱和脂肪酸分析色谱图

从图5可以看出,3种植物油中主要含有低不饱和脂肪酸,而藻油主要含有EPA、DHA 2种高不饱和脂肪酸,其中,玉米油主要含有油酸和亚油酸,含量分别为26.5%和48.6%,大豆油含有油酸、亚油酸和亚麻酸3种不饱和脂肪酸,含量分别为4.2%、36.4%、6.3%,菜籽油中不饱和脂肪酸种类与大豆油相近,油酸和亚麻酸含量更高。藻油中EPA和DHA含量分别为18.3%和50.5%。以上结果表明,该银离子固定相对油脂中不饱和脂肪酸的分析检测效果较理想,适合应用于实际油脂样品的检测分析。

### 3 结论

本文利用异氰酸丙基三乙氧基硅烷为偶联剂,首先制备了三聚氰胺键合硅胶,然后利用银离子与三聚氰胺之间的相互作用,将银离子负载于键合硅胶上,制备得到三聚氰胺固定银离子色谱固定相,并采用红外光谱、元素分析对其进行表征,结果表明三聚氰胺成功键合于硅胶表面,三聚氰胺键合量为0.11 mmol/g,三聚氰胺固定银离子色谱固定相中银离子负载量为0.17 g/g,固载过程中银离子固载率

能力逐渐增强,不饱和脂肪酸甲酯保留时间变短,  $\log k'$ 值逐渐变小,乙腈含量越高,不饱和脂肪酸甲酯的分离越困难,符合银离子柱的保留特点。

### 2.3.3 三聚氰胺固定银离子柱在实际油样分析中的应用

为了评价三聚氰胺固定银离子固定相对实际油样中不饱和脂肪酸甲酯含量分析的应用能力,实验选取了玉米油、大豆油、菜籽油和藻油进行分析评价,将其按方法1.2.6进行甲酯化与色谱分析后,所得分离结果如图5所示。

为80.3%。该银离子固定相色谱结果表明对于多不饱和脂肪酸甲酯具有良好的分离能力,应用于4种常见油脂不饱和脂肪酸的分离与定量分析中,亦得到满意结果。该银离子固定相制备过程简单、成本低廉,银离子负载率高、分离效果好,为油脂中不饱和脂肪酸的分离、分析、纯化提供了一条新的方案与思路,亦为其他类似不饱和化合物的分离提供了一种新的选择。

### 参考文献:

- [1] 欧阳长庚, 卢文彪. 利用硝酸银处理的硅胶色谱方法分离和提纯中药有效成分的思考[J]. 广州中医药大学学报, 2004, 21(4): 319-322.
- [2] DEWAR J. A review of the pi-complex theory [J]. Bull Soc Chim Fr, 1951, 18(3/4): C71-C79.
- [3] CHATT J, DUNCANSON L A J. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure; attempted preparation of acetylene complexes [J]. J Chem Soc, 1953, 28: 2939-2942.

(下转第151页)

82.38%,以油酸、亚油酸含量最高。从桂花籽油中鉴定出10种挥发性成分,以烷烃和醇类为主,含有 $\alpha$ -生育酚和 $\beta$ -谷甾醇两种功能性成分,含量分别为1.04%、14.30%。桂花籽油脂脂肪酸种类较丰富,不饱和脂肪酸含量高,还含有 $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -谷甾醇功能性成分。因此,桂花籽油可以作为一种优质的功能性食用油开发利用。

#### 参考文献:

- [1] 雷明. 桂花果类黄酮分离纯化工艺及其抗氧化研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2011, 33(4): 77-82.
- [2] 李异政. 桂花种子和酸浆全草的化学成分研究[D]. 广西桂林: 广西师范大学, 2007.
- [3] 陶阿丽, 冯学花, 曹殿洁, 等. 响应面优化桂花果实总黄酮超声辅助提取工艺研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(22): 264-267, 272.
- [4] 王恒山, 潘英明, 李海云, 等. 桂花种子皮黑色素的提取及其抗氧化活性研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2004, 26(6A): 55-57.
- [5] 潘英明, 李海云, 王恒山, 等. 桂花种子皮黑色素总酚含量的测定及其脂质抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(5): 145-147.
- [6] 尹伟, 刘金旗, 张国升, 等. 桂花果实的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(24): 4329-4334.
- [7] 毕淑峰, 张铃杰, 高慧, 等. 桂花果实精油化学成分及体外抗氧化活性[J]. 现代食品科技, 2014, 30(6): 238-243.
- [8] 毕淑峰, 孙芳芳, 张素勤, 等. 小叶女贞籽油脂脂肪酸组成及对自由基的清除作用[J]. 中国油脂, 2016, 41(11): 33-35.
- [9] 谢岩黎, 何保山, 杜蘅. 大叶女贞籽油脂脂肪酸组成分析[J]. 现代食品科技, 2009(8): 987-988.
- [10] 王青, 孙金月, 郭淑, 等. 7种特种油脂的脂肪酸组成及抗氧化性能[J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 125-128, 154.
- [11] 孟桂元, 孙方, 周静, 等. 大麻种子含油量及油脂脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 140-143, 147.
- [12] 王静宇, 佘莉, 任梦影, 等. 南天竹籽油的理化性质及脂肪酸组成[J]. 中国油脂, 2014, 39(9): 91-93.
- [13] 陈亮, 刘玮, 吴志明, 等. 蓝莓籽油成分研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(10): 84-86.
- [14] 温运启, 刘玉美, 王璐阳, 等. 不同食用植物油中维生素E组分及含量研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 35-39.
- [15] 贾春晓, 毛多斌, 杨靖, 等. 省沽油种子超临界CO<sub>2</sub>萃取物中角鲨烯和维生素E的GC-MS分析[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(2): 256-258, 289.
- [16] 钟冬莲, 莫润宏, 沈丹玉, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食用植物油中 $\beta$ -谷甾醇含量[J]. 中国油脂, 2015, 40(2): 95-97.
- [17] 贺成, 李伟, 张建军, 等. 阿萨伊油中 $\beta$ -谷甾醇及总甾醇含量测定和抗氧化活性研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(23): 4620-4624.
- [10] DILLON J T, APONTE J C, TAROZO R, et al. Efficient liquid chromatographic analysis of mono-, di-, and triglycerols using silver thiolate stationary phase [J]. J Chromatogr A, 2012, 1240(6): 90-95.
- [11] 邢飞, 朱靖博, 丁燕, 等. Ag<sup>+</sup>改性乙二胺基偶联接枝硅胶柱色谱分离EPA和DHA[J]. 食品科技, 2014(5): 84-87.
- [12] 王文栋, 张健伟, 郑积烽, 等. 三聚氰胺改性木质素的制备及银离子吸附性能[J]. 化工学报, 2013, 64(4): 1478-1484.
- [13] 李玲, 沈雨洁, 程平, 等. 纳米铜吸附光度法定量检测三聚氰胺的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(9): 32-36.
- [14] 黄美荣, 李振宇, 谢芸, 等. 三聚氰胺对银离子的吸附性能[J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 36-39.
- [15] 张旭冬, 胡志雄, 张维农, 等. 巯基键合银离子色谱固定相的制备及其在油脂分析中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(4): 1607-1612.

(上接第147页)

- [4] 杨芹, 石先哲, 单圆鸿, 等. 银离子高效液相色谱-质谱法分析血清中甘油三酯类化合物的组成[J]. 色谱, 2012, 30(9): 876-882.
- [5] 李星, 孙芸, 熊晓辉, 等. 银离子配位法在天然活性物质分离和测定中的应用[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(11): 1400-1404.
- [6] 田金苗, 陈大为, 胡海洋. HPLC-ELSD法测定鸡胆子油中四种甘油三酯的含量[J]. 中国药师, 2014, 17(7): 1146-1148.
- [7] 朱靖博, 邢飞, 耿慧琴. 一种银离子改性氨基硅胶分离EPA和DHA的方法: CN201310612383.3 [P]. 2013-11-28.
- [8] 宋戈, 亢美娟, 杨金宝. 正相液相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中1,3-二油酸-2-棕榈酸甘油三酯[J]. 色谱, 2016, 34(3): 351-355.
- [9] ADLOF R O. Separation of conjugated linoleic acid methyl esters by silver-ion high performance liquid chromatography in semi-preparative mode [J]. J Chromatogr A, 2004, 1033(2): 369-371.