

超声辅助提取结合高效液相色谱-电感耦合等离子体 质谱联用技术测定牛蒡和三七中硒形态

曹玉嫔 闫丽珍 黄红丽 邓必阳*

(药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西师范大学化学与药学院, 桂林 541004)

摘 要 用蛋白酶 K 和脂肪酶作为提取剂、用超声波辅助提取牛蒡和三七样品中的硒形态。建立了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定牛蒡和三七样品中硒代胱氨酸(SeCys_2)、亚硒酸盐 $[\text{Se(IV)}]$ 、硒代蛋氨酸(SeMet)和硒酸盐 $[\text{Se(VI)}]$ 的新方法。用 8 mmol/L pH 5.0 的柠檬酸作为流动相, 在 8 min 内可分离 4 种硒形态。利用 CH_4 作为 DRC 反应气体, 可消除了 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 对 $^{80}\text{Se}^+$ 的干扰, 提高了准确度。 SeCys_2 、 Se(IV) 、 SeMet 和 Se(VI) 的检出限分别为 0.088, 0.033, 0.30 和 0.17 ng/mL, 相关系数(R^2)均大于 0.9995, 加标回收率范围为 95.1% ~ 114.6%, $\text{RSD} < 3\%$ 。将本方法应用于牛蒡和三七中硒形态分析, 结果令人满意。

关键词 硒; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱; 牛蒡; 三七; 超声提取

1 引 言

硒是人体必需微量元素之一^[1, 2], 具有清除体内自由基、抗衰老、抗癌防癌、拮抗重金属毒性等生物学功能^[3]。许多疾病的发生与硒的摄入量偏低有关, 硒的摄入量低于每日 30 μg 就会出现衰老, 易发心肌炎及其他疾病^[4]; 摄入量高于每日耐受上限 400 μg 就会导致头发指甲易断、皮肤粗糙、肠胃功能紊乱、易怒以及神经功能障碍等^[5]。体内硒的适宜浓度范围很窄^[6], 其生物有效性以及毒性在很大程度上取决于硒的化学形态^[1, 7, 8]。

目前, 对硒形态分析常采用液相色谱(LC)^[9, 10]、气相色谱(GC)^[11]、毛细管电泳(CE)^[12]等分离手段, 采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[7, 10]、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)^[1]、原子吸收光谱(AAS)^[13]及原子荧光光谱(AFS)^[14]等检测手段。

牛蒡(*Burdock*)又名东洋参、牛鞭菜, 为菊科牛蒡属二年生草本植物^[15]。牛蒡是我国传统的药食同源植物, 具有疏散分热、解毒消肿的功效。自从牛蒡子中分离得到牛蒡苷以来, 牛蒡的食用和药用价值也越来越受到人们的重视。但牛蒡中硒形态分析尚未见报道。

三七是五加科人参属植物三七(*Panax notoginseng*)的根, 是中国特有药用植物, 产于我国的西南部的云南、广西、江西、四川、湖北等地, 当地民间发掘使用源远流长^[16]。三七是一种常年生中药, 作为一种传统中草药已有超过 600 年的历史^[17]。三七有多种药理学活性, 常用于治疗心血管疾病、脑血管疾病、炎症、外伤和出血等^[18-20]。目前已报道了三七中无机硒形态^[21, 22], 但三七中有机硒形态未见报道。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法具有灵敏度高、线性范围宽、多元素多同位素同时检测、干扰少等优点。高效液相色谱(HPLC)具有多种不同的分离模式, 强大的分离能力和重现性好等优点。HPLC与ICP-MS联用, 在灵敏度、准确度和分析速度等方面表现出优势, 而且接口相对简单, 因此HPLC-ICP-MS广泛应用于元素形态分析。超声波辅助提取(USAE)具有提取速度快、提取效率高及操作简便等优点。本实验集中了USAE、HPLC及ICP-MS的优点, 建立了USAE-HPLC-ICP-MS联用的新方法, 并用于牛蒡和三七样品中硒形态分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

NexIon 300X 型 ICP-MS 仪器(美国 PerkinElmer 公司)配备一个动态反应池(Dynamic Reaction Cell),

2015-06-28 收稿; 2015-08-06 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21365006)和广西自然科学基金(Nos. 2014GXNSFDA118004, 1598025-4)资助项目

* E-mail: dengby16@163.com

DRC) 系统 样品溶液通过 Meinhard 玻璃雾化器和玻璃旋流雾室引入到 ICP-MS; Flexar 液相色谱仪(美国 PerkinElmer 公司) 由 Flexar Binary LC Pump 和 Flexar solvent manager 组成 配备 Flexar LC Autosampler; Hamilton PRP-X100 分析柱(250 mm × 4.1 mm, 10 μm, 瑞士 Hamilton 公司), Hamilton PRP-X100 保护柱(20 mm × 2.1 mm, 10 μm, 瑞士 Hamilton 公司); 色谱柱与 ICP-MS 雾化器用 PEEK 管连接; Titan MPS 微波消解仪(美国 PerkinElmer 公司); SK3310HP 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司); TG16-W 微量高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); DZF-300 真空干燥箱(郑州长城科工贸有限公司); Purelab Option 超纯水系统(英国 ELGA 公司)。

硒标准溶液(GSB G62029-90(3401), 1000 μg/mL, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院); SeO₂ (AR, 北京市朝阳区中联化工试剂厂); Na₂SeO₄ (AR, 天津市化学试剂研究所); 硒代胱氨酸(SeCys₂, 纯度 98%, 北京百灵威公司); 硒代蛋氨酸(SeMet, 纯度 99%, 美国 Alfa 公司); 脂肪酶(AR, 北京索莱宝科技有限公司); 蛋白酶 K(20 mg/mL, 天根生化科技(北京) 有限公司); HNO₃、H₂O₂ (超纯, 苏州晶瑞化学有限公司); 甲烷(99.999%, 大连大特气体有限公司); 柠檬酸、乙酸、氨水、磷酸二氢铵、甲酸(AR, 西陇化工股份有限公司)。质谱调谐液(美国 PerkinElmer 公司) 为 Be, Mg, In, U, Ce 浓度都为 1 μg/L 混合标准溶液。实验用水为超纯水。

2.2 实验方法

2.2.1 总硒的测定 牛蒡和三七样品均购于桂林市药店。将样品置于真空干燥箱中低温烘干, 研细

混合均匀, 过 100 目筛。称取上述样品 0.2000 g 于消解罐中, 加入 6 mL HNO₃ 和 1 mL H₂O₂, 按照表 1 微波消解程序进行消解。消解结束后, 冷却, 打开消解罐, 样品溶液转移至 25 mL 容量瓶中, 用超纯水洗涤 3 次, 合并洗涤液, 再用超纯水定容, 摇匀备用。同样方法制备试剂空白溶液。按照表 2 中 ICP-MS 条件进行测定。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedures

温度 Temperature (°C)	升温时间 Ramp time (min)	保持时间 Hold time (min)	功率 Power (W)
140	15	8	80
220	10	25	90

2.2.2 硒形态分析方法 称取牛蒡和三七样品各 0.5000 g 于 10 mL 离心管中, 加入 2 mL 超纯水, 1 mL 20 mg/mL 蛋白酶 K 和 10 mg 脂肪酶, 在超声频率为 53 kHz 和 37°C 水浴中超声处理 1.5 h, 然后以 6000 r/min 离心 15 min, 重复提取二次, 将提取液合并, 用水稀至 10 mL, 摇匀备用。同样方法制备试剂空白溶液。所有溶液测定前经 0.45 μm 水性滤膜过滤。按照表 2 操作条件, 进行测定。

表 2 HPLC 及 ICP-MS 的工作条件

Table 2 Operating conditions for the HPLC and ICP-MS

HPLC conditions		ICP-MS conditions	
色谱柱 Column	Hamilton PRP-X100 (250 mm × 4.1 mm, 10 μm)	射频功率 RF power (W)	1250
保护柱 Guard column	Hamilton PRP-X100 (20 mm × 2.1 mm, 10 μm)	等离子体气流速 Plasma gas flow rate (L/min)	16
流动相 Mobile phase	8mmol/L 柠檬酸 Citric acid (pH 5, 20% NH ₃ · H ₂ O)	辅助气流速 Auxiliary gas flow rate (L/min)	1.1
流速 Flow rate (mL/min)	1.5	雾化气流速 Nebulizer gas flow rate (L/min)	0.95
进样体积 Injection volume (μL)	50	脉冲电位 Pulse state voltage (V)	1250
		RPq 值	0.80
		动态反应池中甲烷流速 CH ₄ flow rate in DRC (mL/min)	1.20
		监控元素 Monitored species	⁸⁰ Se

3 结果与讨论

3.1 流动相类型及浓度的选择

考虑到应尽量采用简单和无毒试剂作为流动相, 本实验选择磷酸二氢铵和柠檬酸作为流动相进行

考察分析。当 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为流动相时, Se(VI) 保留时间约 30 min, 并且 SeMet 信号强度较低。当用柠檬酸溶液作为流动相时, 可实现 4 种硒形态在 8 min 内完全分离, 且柠檬酸作为流动相时成分单一, 配制简单, 因此, 本实验选择柠檬酸溶液作为流动相。

考察了柠檬酸浓度对 4 种硒形态保留时间的影响, 如图 1。随着柠檬酸浓度的增大, Se(VI) 的保留时间逐渐减小, 当柠檬酸浓度达到 10 mmol/L 时, SeMet 的保留时间与 Se(IV) 的保留时间重叠, 当柠檬酸浓度为 8 mmol/L 时 4 种硒形态在 8 min 内均能良好分离。因此, 本实验选择柠檬酸浓度为 8 mmol/L。

3.2 柠檬酸酸度的影响

在确定了流动相的组成和浓度后, 考察了不同酸度条件下柠檬酸对硒形态分离效果的影响。本实验采用 20% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节柠檬酸的酸度, 在 pH 4~6 范围内 4 种硒形态保留时间见图 2。随着 pH 值增大, Se(VI) 的保留时间逐渐减少。当 pH=4 时, Se(VI) 的保留时间为 14.33 min; 当 pH=6.0 时, SeMet 和 Se(VI) 已经重叠, 只出现 3 个峰; 当 pH=5 时 4 种硒形态分离效果最佳。因此, 本实验选择柠檬酸溶液的 pH=5。

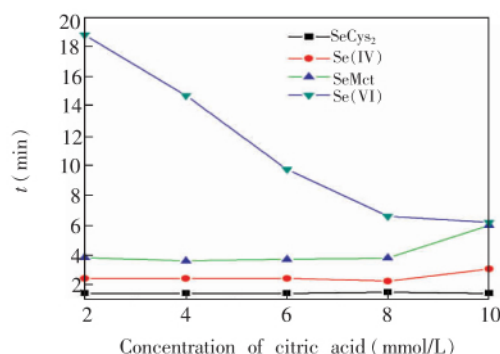


图1 柠檬酸浓度对硒形态保留时间的影响

Fig.1 Effect of citric acid concentration on retention time of selenium speciation

Detection conditions: Concentrations of SeCys_2 , Se(IV) , SeMet and Se(VI) in standard solution are 5 ng/mL each; mobile phase pH is set at 5; other conditions are the same as in Table 2.

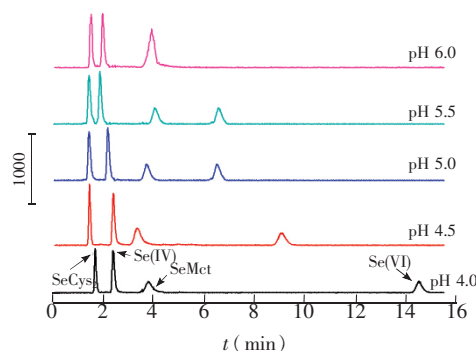


图2 柠檬酸溶液 pH 值对硒形态保留时间的影响

Fig.2 Effect of citric acid solution pH on retention time of selenium speciation

Concentrations of SeCys_2 , Se(IV) , SeMet and Se(VI) are 5 ng/mL each. Citric acid concentration is 8 mmol/L. Other detection conditions are shown in Table 2.

3.3 流动相流速对保留时间的影响

为了得到最佳的分离度, 实验考察了流动相流速对硒形态保留时间的影响, 随着流动相流速的增大, 4 种硒形态的保留时间均逐渐缩短, 当流动相流速达到 1.7 mL/min 时, SeCys_2 与 Se(IV) 分不开。综合考虑, 本实验流动相的流速选择为 1.5 mL/min。

3.4 动态反应池(DRC)条件的优化

硒在自然界中有 6 种同位素, $^{80}\text{Se}^+$ 的丰度最大, 然而 $^{80}\text{Se}^+$ 容易受到 ArAr^+ 的干扰, 而 ArAr^+ 是 ICP 中常见的离子, 因此本实验选择 DRC 技术消除干扰。本实验分别使用 O_2 和 CH_4 作为 DRC 反应气, 考察其对于 $^{80}\text{Se}^+$ 的干扰消除情况。当 SeCys_2 , Se(IV) , SeMet 和 Se(VI) 的浓度均为 5 ng/mL 时, 分别用 O_2 和 CH_4 作为 DRC 反应气时, 混合标准溶液色谱图见图 3。当 O_2 作为 DRC 气体时, 实验检测的是 $^{96}\text{SeO}^+$, 而 $^{96}\text{SeO}^+$ 容易受到 $^{96}\text{Mo}^+$ 的干扰, 钼在植物中含量较高, 因此难以完全消除干扰。当

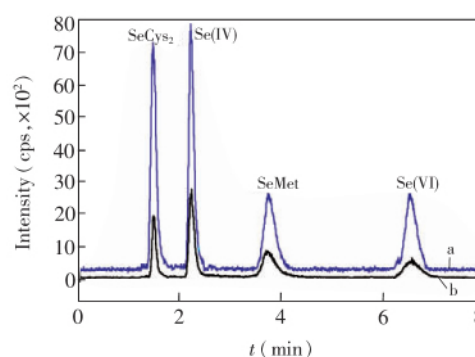


图3 使用 CH_4 (a) 和 O_2 (b) 作为 DRC 气体时的色谱图

Fig.3 Chromatograms of selenium species using CH_4 (a) and O_2 (b) as dynamic reaction cell (DRC) gas

Concentrations of SeCys_2 , Se(IV) , SeMet and Se(VI) are 5 ng/mL each. The detection conditions are shown in Table 2 except CH_4

加入 CH_4 作为 DRC 反应气时, CH_4 与 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 反应, 消除了 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 对于 $^{80}\text{Se}^+$ 的干扰。在植物硒形态分析中, 甲烷消除干扰的能力及硒形态的峰强度均优于用 O_2 作为 DRC 气体。因此, 本实验选择 CH_4 作为 DRC 反应气体。

3.5 ICP-MS 检测条件的优化

RF 功率、雾化气流速等工作参数是 ICP-MS 较重要的参数, 这些参数对信号强度以及对氧化物和氢氧化物的形成有较大的影响。本实验采用 PE 公司提供的 ICP-MS 调谐溶液选定 ICP-MS 工作参数见表 2。在最佳工作条件下得到的考察指标是: Be 为 4625 cps/(ng/mL), Mg 为 44827 cps/(ng/mL), In 为 50930 cps/(ng/mL), U 为 41670 cps/(ng/mL), CeO^+/Ce^+ 为 1.9%, $\text{Ce}^{++}/\text{Ce}^+$ 为 0.9%。所有考察指标满足 ICP-MS 性能要求, 因此所选条件符合实验要求。详细 ICP-MS 工作参数见表 2。

3.6 分析性能

SeCys_2 , Se(IV) , SeMet 和 Se(VI) 的检出限分别为 0.088, 0.033, 0.30 和 0.17 ng/mL ($n=6, 3\sigma$)。线性范围分别为 0.28 ~ 200 ng/mL, 0.10 ~ 200 ng/mL, 0.65 ~ 200 ng/mL 和 0.50 ~ 200 ng/mL。相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 分别为 3.2%, 2.5%, 3.5% 和 2.9%。相关系数 $R^2 > 0.9995$ 。用峰面积定量, 其分析性能见表 3。

表 3 HPLC-ICP-MS 方法的分析性能

Table 3 Analytical performance for Selenium species by HPLC-ICP-MS ($n=6$)

硒形态 Selenium species	保留时间 Retention time (min)	检出限 LOD (ng/mL)	回归方程 Regression equation	线性范围 Linear range (ng/mL)	相关系数 Correlation coefficient (R^2)
SeCys_2	1.47	0.088	$y = 7427.4x + 705$	0.28 ~ 200	0.9998
Se(IV)	2.21	0.033	$y = 10234.5x + 988$	0.10 ~ 200	0.9995
SeMet	3.77	0.30	$y = 6622.3x - 606$	0.65 ~ 200	0.9999
Se(VI)	6.57	0.17	$y = 6296.7x + 363$	0.50 ~ 200	0.9999

3.7 提取剂的选择及样品分析

理想的预处理方法既能够有选择性地将各种含硒化合物从植物固态基体中高效提取出来, 还要尽量避免在处理过程中对天然存在的各种含硒化合物造成损失, 保证提取前后形态不会发生转变。根据文献报道, 蛋白酶 K 和脂肪酶提取效果较好^[23], 因此, 本实验采用蛋白酶 K-脂肪酶作为提取剂。为了便于比较, 本实验也使用超纯水作为提取剂, 考察提取效率。本实验利用超声波辅助酶提取需时 1.5 h, 而文献报道硒形态的提取时间为 24 h^[2], 因此本方法大大缩短了提取时间。分析结果见表 4。

表 4 牛蒡和三七中使用不同提取剂得到的硒形态分析结果

Table 4 Analytical results of selenium species using different extraction agents in burdock and panax notoginseng

样品 Sample	提取剂 Extraction agent	SeCys_2 ($\mu\text{g/g}$)	Se(IV) ($\mu\text{g/g}$)	SeMet ($\mu\text{g/g}$)	Se(VI) ($\mu\text{g/g}$)
牛蒡 <i>Burdock</i>	超纯水 Ultrapure water	< DL	0.0161	< DL	0.0268
	蛋白酶 K-脂肪酶 Protease K-lipase	0.0197	0.142	0.0272	0.0449
三七 <i>Panax notoginseng</i>	超纯水 Ultrapure water	< DL	0.0164	< DL	< DL
	蛋白酶 K-脂肪酶 Protease K-lipase	0.0282	0.0848	0.0494	0.0242

按照表 2 条件, 用 HPLC-ICP-MS 测定牛蒡和三七中上述提取液中硒形态, 色谱图见图 4, 分析结果见表 4。从表 4 可知, 牛蒡和三七中均含有 SeCys_2 、 Se(IV) 、 SeMet 和 Se(VI) 4 种硒形态, 但用水作提取剂时, 从牛蒡和三七中不能提取有机硒。用微波消解得到牛蒡和三七样品中总硒量分别为 0.240 和 0.200 $\mu\text{g/g}$ 。用蛋白酶 K-脂肪酶从牛蒡和三七中提取的硒形态总量分别为 0.234 和 0.187 $\mu\text{g/g}$, 其提取的硒形态总量分别占牛蒡和三七中总硒的 97.5% 和 93.5%, 说明样品中硒形态基本提取完全。牛蒡中 SeCys_2 、 Se(IV) 、 SeMet 和 Se(VI) 分别占其总硒量的 8.21%, 59.17%, 11.33% 和 18.71%, 其中 Se(IV) 和 Se(VI) 占其总硒量的 77.88%、 SeCys_2 和 SeMet 占其总硒量的 19.54%, 说明牛蒡中无机硒形态含量高于有机硒形态含量。三七中 SeCys_2 、 Se(IV) 、 SeMet 和 Se(VI) 分别占其总硒量的 14.1%, 42.4%, 24.7% 和 12.1%, 其中 Se(IV) 和 Se(VI) 占其总硒量的 54.5%, SeCys_2 和 SeMet 占其总硒量的 38.8%, 说明三七中无机硒形态含量也高于有机硒形态含量。从硒形态角度考虑, 牛蒡和三七都存在着无机硒形态向有机硒形

态转化的潜力,进一步开展其硒形态转化研究很有必要。对样品中4种硒形态 SeCys_2 , Se(IV) , SeMet 和 Se(VI) 进行6次加标回收实验,得到回收率在95.1%~114.6%之间,回收率 $\text{RSD} < 3\%$ 。

4 结论

利用超声波辅助蛋白酶K-脂肪酶进行样品前处理,建立了HPLC-ICP-MS联用技术测定牛蒡和三七样品中 SeCys_2 , Se(IV) , SeMet 和 Se(VI) 的新方法。结果表明,本方法简便、快捷,在8 min内可将4种硒形态良好分离,方法重复性和精密度较好,可满足植物中硒形态分析的需要,为植物中硒形态分析提供了一种可行的分析方法。

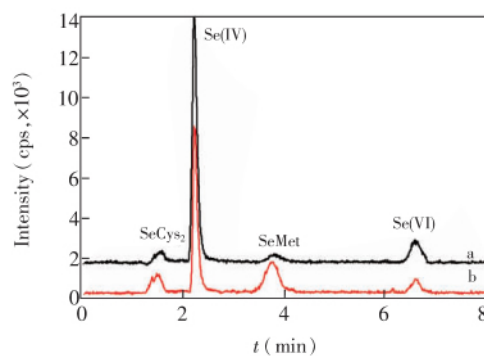


图4 牛蒡(a)和三七(b)样品中硒形态的色谱图

Fig.4 Chromatograms of selenium species in *Burdock* (a) and *Panax notoginseng* (b)

References

- Escudero L A, Pacheco P H, Gasquez J A, Salonia J A. *Food Chem.*, **2015**, 169: 73–79
- Bryszewska M A, Măge A. *J. Trace Elem. Med. Bio.*, **2015**, 29: 91–98
- Berger MM, Shenkin A, Revelly J P, Roberts E, Cayeux M C, Baines M, Chiroléro R L. *Am. J. Clin. Nutr.*, **2004**, 80: 410–416
- TANG Xin-Xin. *Medicine World*, **2004**, 10: 19
唐新欣. *医药世界*, **2004**, 10: 19
- Johnson C C, Fordyce F M, Rayman M P. *Proc. Nutr. Soc.*, **2010**, 69: 119–132
- Sun M, Liu G, Wu Q. *Food Chem.*, **2013**, 141(1): 66–71
- Peng H, Zhang N, He M, Chen B, Hu B. *Talanta*, **2015**, 131: 266–272
- QIU Jian-Hua, WANG Qiu-Quan, HUANG Ben-Li. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2006**, 26(9): 1692–1701
邱建华, 王秋泉, 黄本立. *光谱学与光谱分析*, **2006**, 26(9): 1692–1701
- Bañuelos G S, Arroyo I, Pickering I J, Yang S I, Freeman J L. *Food Chem.*, **2015**, 166: 603–608
- XIAO Zhi-Ming, SONG Rong, JIA Zheng, LI Yang, FAN Xia. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(9): 1314–1319
肖志明, 宋荣, 贾铮, 李阳, 樊霞. *分析化学*, **2014**, 42(9): 1314–1319
- Bueno M, Pannier F. *Talanta*, **2009**, 78(3): 759–763
- Deng B, Shen C, Qin X, Liang S, Liang Y. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2014**, 29(10): 1889–1896
- Yan L, Deng B, Shen C, Long C, Deng Q, Tao C. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1395: 173–179
- Kocot K, Leardi R, Walczak B, Sitko R. *Talanta*, **2015**, 134: 360–365
- Ishiguro Y, Ueno K J, Onodera S C, Benkeblia N, Shiomi N. *J. Food Compos. Anal.*, **2011**, 24(3): 398–401
- SU Shi-Lin, HUANG Ke, ZENG Xiao-Biao, MA Bo. *Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy*, **2011**, 22: 26–29
苏仕林, 黄珂, 曾小彪, 马博. *中国民族民间医药*, **2011**, 22: 26–29
- Yan X, Lin L, Liao X, Zhang W. *Chemosphere*, **2012**, 87(1): 31–36
- Chen T, Gong X, Chen H, Qu H. *J. Sep. Sci.*, **2015**, 38(2): 346–355
- Li S, Qiao C, Chen Y, Zhao J, Cui X, Zhang Q, Liu X, Hu D. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1313: 302–307
- Gao F, Hu Y, Fang G, Yang G, Xu Z, Dou L, Chen Z, Fan G. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2014**, 87: 241–260
- WANG Yang, MENG Jun. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, **2011**, 39(2): 72–75
汪洋, 孟君. *河南师范大学学报(自然科学版)*, **2011**, 39(2): 72–75
- ZENG Chu-Jie, FENG Jin-Rong, DENG Bi-Yang. *Journal of Analytical Science*, **2006**, 22(4): 410–413
曾楚杰, 冯金荣, 邓必阳. *分析科学学报*, **2006**, 22(4): 410–413
- Huerta V D, Reyes L H, Marchante-Gayón J M, Sánchez M L F, Sanz-Medel A. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2003**, 18(10): 1243–1247

Determination of Selenium Species in *Burdock* and *Panax Notoginseng* Using Ultrasonic Assistant Extraction Combined with High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

CAO Yu-Pin, YAN Li-Zhen, HUANG Hong-Li, DENG Bi-Yang*

(Key Laboratory for the Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources (Ministry of Education of China), School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract A high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometric (HPLC-ICP-MS) method for analysis of selenocystine (SeCys₂), selenite (Se(IV)), selenomethionine (SeMet) and selenate (Se(VI)) was described. Chromatographic separation was performed using 8 mmol/L citric acid solution (pH 5). The potentially interfering ⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺ at selenium masses of *m/z* 80 was reduced using CH₄ as a reactive cell gas in the dynamic reaction cell. The selenium species was extracted using ultrasonic extraction system with a mixture of protease K and lipase. The limits of detection for SeCys₂, Se(IV), SeMet, and Se(VI) were observed as 0.088, 0.033, 0.30, and 0.17 ng/mL, respectively. The correlation coefficients were greater than 0.9995. The recoveries were observed in the range of 95.1% – 114.6%. The developed method was successfully applied for the determination of selenium species in *Burdock* and *Panax notoginseng*.

Keywords Selenium; High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; *Burdock*; *Panax notoginseng*; Ultrasonic extraction

(Received 28 June 2015; accepted 6 August 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21365006) and the Natural Science Foundation of Guangxi Province, China (Nos. 2014GXNSFDA118004, 1598025-4)

2016 年《中国无机分析化学》征稿征订启事

● 技术交流的平台 ● 无机分析的阵地 ● 企业联系的桥梁 ● 同行朋友的纽带

《中国无机分析化学》是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业性学术(技术)期刊。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》2014 年复合影响因子 1.298, 排在同类 50 种期刊中的第 9, 是美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊,《中文科技期刊数据库》刊源, 中国期刊网网刊,《中国科学引文数据库》刊源,《中国学术期刊》(光盘版)入编期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》刊源,《中国化学化工文摘》收录期刊。

《中国无机分析化学》一直秉承“读者第一, 作者至上, 以人为本, 以质为根”的办刊理念, 全方位为中国无机分析化学工作者服务, 促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行, 季刊, 大 16 开, 单价 15.00 元, 全年 60.00 元。全国各地邮局发行, 如有漏订的单位和读者, 请直接与编辑部联系。

国内邮发代号: 80-377 国内统一连续出版物号: CN 11-6005/O6

国外发行代号: Q9045 国际标准连续出版物号: ISSN 2095-1035

CODEN: ZWFHAZ 京西工商广字第 0425 号

★ 欢迎投稿 欢迎订阅 广告洽谈 精诚合作

电话: 010-63299759 传真: 010-63299754 E-mail: zgwjfxhx@163.com 邮政编码: 100160

地址: 北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼 905 投稿网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>