

doi: 10.19969/j.fxcxb.20111104

# MIL-101(Cr)填充针头式过滤器固相微萃取/高效液相色谱法检测水中雌激素

邓鑫雨<sup>1</sup>, 魏皓东<sup>1</sup>, 庞月红<sup>1</sup>, 史学丽<sup>2</sup>, 张毅<sup>1\*</sup>

(1. 江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 食品学院分析食品安全研究所, 江苏 无锡 214122;  
2. 石家庄市妇幼保健院, 河北 石家庄 050051)

**摘要:**建立了多孔金属有机骨架 MIL-101(Cr)填充针头式尼龙过滤器固相微萃取结合高效液相色谱-荧光检测器对水中雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、雌酮(E1)3种雌激素进行快速检测的方法。MIL-101(Cr)与尼龙滤膜对雌激素表现出协同吸附效果。通过对萃取材料以及新型萃取装置制备过程、吸附、洗脱过程进行优化,可对10 mL水样中3种雌激素实现4 min吸附、1 min洗脱的快速前处理。结果显示, E2和E3在0.2~500 μg/L、E1在5~500 μg/L质量浓度范围内线性良好, 相关系数( $r^2$ )为0.998 2~0.999 3, 检出限分别为0.05、0.06、1.50 μg/L, 日内和日间相对标准偏差(RSD)分别为0.20%~3.2%( $n=6$ )和5.9%~6.1%( $n=3$ )。水样中3种分析物的加标回收率为84.1%~108%, RSD均不大于5.5%。该方法简单方便、灵敏度高, 能够用于水样中3种雌激素的快速筛查和准确定量。

**关键词:**固相微萃取(SPME); 高效液相色谱(HPLC); 金属有机骨架; MIL-101(Cr); 雌激素; 尼龙过滤器  
**中图分类号:** O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2021)09-1271-08

## Determination of Estrogens in Water by High Performance Liquid Chromatography with MIL-101(Cr) Filled Syringe Filter Based Solid-phase Micro-extraction

DENG Xin-yu<sup>1</sup>, WEI Hao-dong<sup>1</sup>, PANG Yue-hong<sup>1</sup>, SHI Xue-li<sup>2</sup>, ZHANG Yi<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Institute of Analytical Food Safety, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Shijiazhuang Maternal and Child Health Hospital, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** A novel, simple and rapid method was established for the determination of estradiol(E2), estradiol(E3) and estrone(E1) in water, based on solid-phase micro-extraction(SPME) using porous metal-organic framework MIL-101(Cr) filled syringe nylon filter combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detector. Firstly, the MIL-101(Cr) powder material was prepared by the hydrothermal synthesis method, whose structure, crystal forms and surface properties were proved by characterization of X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution. Secondly, the integrity of the nylon membrane in the proposed SPME device was verified by simulating the solid-phase extraction process. Next, the dominant parameters affecting enrichment efficiency, including extraction speed, sample pH value, salt concentration, washing and desorption conditions were investigated. It was found that when the sample was set at pH 6.0, the salt concentration was 0, the syringe speed was 2.5 mL/min, the elution solvent was methanol, and the washing solvent was 2 mL of 10% methanol/H<sub>2</sub>O, the extraction effect for the three targets was the best. Under the optimized conditions, three target estrogens in 10 mL water sample could be adsorbed within 4 min and eluted within 1 min. This method showed good linear relationships in the range of 0.2-500 μg/L for E2 and E3, and 5-

收稿日期: 2020-11-11; 修回日期: 2020-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(21876066); 河北医学科学研究课题计划(20212039)

(C)\*通讯作者: 张毅, 博士, 硕士生导师, 研究方向: 食品安全; E-mail: zhangyi11@jiangnan.edu.cn. <http://www.cnki.net>

500  $\mu\text{g/L}$  for E1, with their correlation coefficients ( $r^2$ ) of 0.998 2 – 0.999 3. The limits of detection for three analytes were 0.05, 0.06 and 1.50  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The relative standard deviations (RSD) for intra-day ( $n = 6$ ) and inter-day ( $n = 3$ ) were in the ranges of 0.20% – 3.2% and 5.9% – 6.1%, respectively. The recoveries for all targets in water samples at three spiked levels ranged from 84.1% to 108%, with RSDs not more than 5.5%. The developed method is simple and sensitive, and could be used for the rapid determination and accurate quantification of estrogens in water samples. In this method, MIL-101 (Cr) and nylon membrane showed a synergistic adsorption effect on estrogen, providing a new strategy for multi-objective purification and extraction from complex environmental samples.

**Key words:** solid-phase micro-extraction (SPME); high performance liquid chromatography (HPLC); metal-organic framework; MIL-101 (Cr); estrogen; nylon filter

内分泌干扰物(EDCs)因其对激素系统的干扰能力而得到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。近年来,由于大量药物的生产和使用,越来越多的EDCs通过生产和生活废物、人类和其他生物的排泄物进入环境中,其中环境雌激素(EEs)种类最多、最受关注。大多数环境雌激素的化学性质稳定、半衰期较长,在生物体内降解速度慢、难以排出体外,并能通过食物链等作用在人体内富集,导致毒性蓄积,从而产生致癌、致畸性<sup>[3-4]</sup>。因此,监测环境中残留的雌激素具有重要意义。

由于环境样品的组成非常复杂且环境中雌激素的含量较低,通常需要进行样品前处理以浓缩分析物和减少干扰物<sup>[5]</sup>。填充吸附剂微萃取(Micro-extraction by packed sorbent, MEPS)是一种将吸附剂(1~4 mg)封装于注射器针筒的小型化固相萃取技术,其吸附剂和有机溶剂用量少、操作简单、富集因子高、回收率高,已成功用于环境或生物基质中多种分析物的提取<sup>[6]</sup>。此外,吸附材料也是影响固相萃取效果的关键因素之一,与传统吸附材料相比,金属有机骨架(MOFs)具有易制备、孔径可调、比表面积大等优点,自2006年以来被广泛应用于不同形式的固相萃取中。MIL-101(Cr)是一种以对苯二甲酸铬为骨架的介孔MOFs,大孔笼(孔窗为12 Å和14.7 × 16 Å,内径为29 Å和34 Å)、高孔隙率、大比表面积和良好稳定性使其成为吸附和分离环境样品中分析物的有前途的候选物<sup>[7-8]</sup>。

本文以MIL-101(Cr)为吸附剂,在MEPS基础上,提出一种以带有微孔滤膜的针头式过滤器为吸附剂载体的小型化萃取方法——填充针头式过滤器固相微萃取(SPME-FSF),借助于注射器推动力在滤头内快速完成萃取、淋洗、洗脱过程,开发了一种简单、快速、高效、低成本的新型固相微萃取装置,并结合高效液相色谱-荧光检测器(HPLC-FLD)实现了环境水中雌二醇(E2)、雌三醇(E3)、雌酮(E1)的萃取和分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

D2 PHASER X射线衍射仪(德国布鲁克有限公司); SU8100冷场发射扫描电子显微镜(日本日立株式会社); Autosorb-iQ全自动比表面和孔径分布分析仪(美国Quantachrome公司); UV-3600PLUS紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); LSP02-1B注射泵(保定兰格恒流泵有限公司)。

17 $\beta$ -雌二醇(17 $\beta$ -E2)、雌三醇(E3)、雌酮(E1)、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、对苯二甲酸(PTA)(上海阿拉丁生物技术有限公司); N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、无水乙醇、氢氟酸、盐酸、氢氧化钠、溴化钾(国药集团化学试剂有限公司); 色谱纯乙腈、甲醇(美国Fisher Chemical公司)。所用试剂如未特别说明,均为分析纯。0.22  $\mu\text{m}$ 尼龙66过滤器(Ameritech Scientific公司); PTFE过滤器(安捷伦科技有限公司)。湖水样品取于江苏无锡小蠡湖; 自来水样品取自实验室; 饮用水样品为桶装洞庭山饮用天然泉水,购于苏州碧螺天然泉食品饮料有限公司。

### 1.2 MIL-101(Cr)的合成

MIL-101(Cr)的合成参照Férey课题组的水热合成法<sup>[8]</sup>: 将800 mg Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(2.0 mmol)、332 mg PTA(2.0 mmol)、9.6 mL水和0.1 mL氢氟酸(40%)超声分散均匀后于反应釜内220 °C反应8 h,冷至室温,离心并用DMF洗涤沉淀至洗涤液无色澄清透明,以除去孔道内的对苯二甲酸及金属盐溶

液;以无水乙醇洗涤3次,置换孔道内残留的DMF,40℃真空干燥过夜,得MIL-101(Cr)固体。

### 1.3 固相微萃取滤头的构建

取50 mg MIL-101(Cr)于容量瓶中,甲醇定容至10 mL,超声使其分散均匀制成5 g/L分散液,取1 mL分散液注入带有0.22 μm滤膜的针头式尼龙过滤器,MIL-101(Cr)晶体被拦截于过滤器内,制成MIL-101(Cr)固相微萃取滤头。

模拟固相萃取过程,利用注射泵将10 mL超纯水以2.5 mL/min速度推过MIL-101(Cr)固相微萃取滤头,注射器移取1 mL甲醇推过该滤头,收集甲醇洗脱液。通过测量MIL-101(Cr)的紫外吸收光谱与水合粒径得到MIL-101(Cr)的特征峰,再通过测量滤液及洗脱液的紫外吸收光谱与其中颗粒的水合粒径,对MIL-101(Cr)固相微萃取滤头中尼龙滤膜的完整性进行表征。

### 1.4 萃取过程

SPME-FSF装置与萃取过程如图1所示。吸附:以注射器吸取10 mL样品溶液,并以2.5 mL/min流速推过MIL-101(Cr)固相微萃取滤头;洗涤:以注射器吸取2 mL 10%(体积分数)甲醇/水推过萃取头;洗脱:吸取1 mL甲醇推过萃取头,洗脱液以HPLC-FLD分析。

分散固相萃取(DSPE)过程如下:吸附:取10 mL样品溶液加至15 mL离心管中,加入5 mg MIL-101(Cr),超声10 min;洗涤:10 000 r/min离心15 min后弃上清液,以2 mL 10%甲醇/水超声10 min;洗脱:离心弃上清液,沉淀以1 mL甲醇超声10 min,过0.22 μm滤膜,滤液待HPLC-FLD分析。

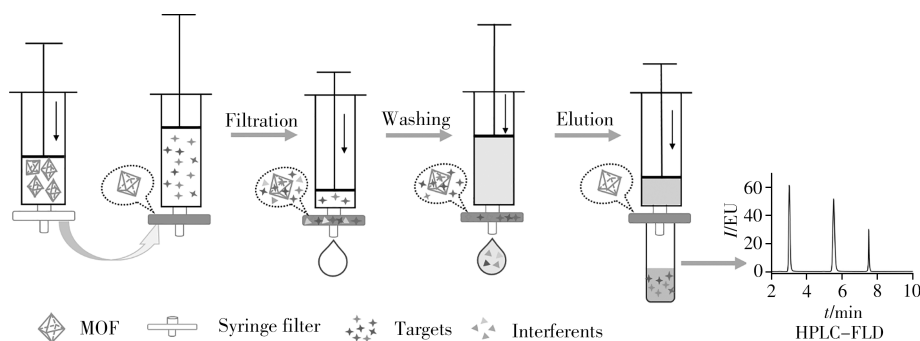


图1 填充针头式过滤器固相微萃取示意图

Fig. 1 Schematic illustration for SPME-FSF

### 1.5 液相色谱检测条件

使用配备C<sub>18</sub> X Bridge柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)和2475 FLR检测器的e2695高效液相色谱仪(美国Waters公司)进行HPLC-FLD分析。流动相:乙腈(A)和2%(体积分数)乙酸/水(B),梯度洗脱:0~7 min, 50% A; 7~7.5 min, 50%~100%A; 7.5~10.5 min, 100% A; 10.5~11 min, 100%~50%A; 11~12 min, 50% A。进样量为10 μL,流速为1.0 mL/min,柱温保持在25℃;激发波长为280 nm,发射波长为310 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MIL-101(Cr)的表征

通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、BET比表面积测试对MIL-101(Cr)进行表征(图2)。MIL-101(Cr)的XRD谱图(图2A)中所有衍射峰的位置和相对强度均与标准谱图一致;SEM图像(图2B)显示MIL-101(Cr)晶体为八面体形,粒径在1 μm左右,与Lebedev等<sup>[9]</sup>报道的MIL-101(Cr)晶体和SEM图像一致,表明MIL-101(Cr)成功合成。

N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线和孔径分布图(图2C、D)显示MIL-101(Cr)的比表面积为3 366.20 cm<sup>2</sup>/g,孔体积为1.48 cm<sup>3</sup>/g。根据3D模拟软件已知3种雌激素的分子直径分别为11.0 Å、10.5 Å、12.2 Å(图2E),而MIL-101(Cr)呈介孔与微孔分布(图2D),孔径集中在11.4 Å、17.5 Å和30.9 Å,因此雌激素恰能进入MIL-101(Cr)内部。综上,MIL-101(Cr)超大的比表面积与孔体积以及合适的孔径大小

## 2.2 固相微萃取滤头的构建

实验结果显示, 将 MIL-101(Cr) 分散液填充入过滤器后, 滤液与洗脱液澄清, 说明大部分 MIL-101(Cr) 被截留在滤膜上且滤膜无破损。为进一步探究滤液及洗脱液中是否有 MIL-101(Cr) 渗出以验证滤膜完整性, 对溶液紫外吸收光谱(图 3A)与颗粒水合粒径(图 3B)进行表征。如图所示, MIL-101(Cr) 在 307 nm 处有最大吸收峰, 平均水合粒径为 981 nm, 过滤液中检测到微量水合粒径为 100~300 nm 的颗粒, 可能是超声分散过程中有极少量的 MIL-101(Cr) 晶体破碎或溶解变小, 得以通过 0.22  $\mu\text{m}$  孔径滤膜; 洗脱液无大于 10 nm 的颗粒存在, 表明固相微萃取滤头中滤膜在 2.5 mL/min 流速和对应的压力下进行萃取后仍能保证完整, 这有利于后续萃取过程中固相与液相的分离, 实现对色谱柱的保护作用。

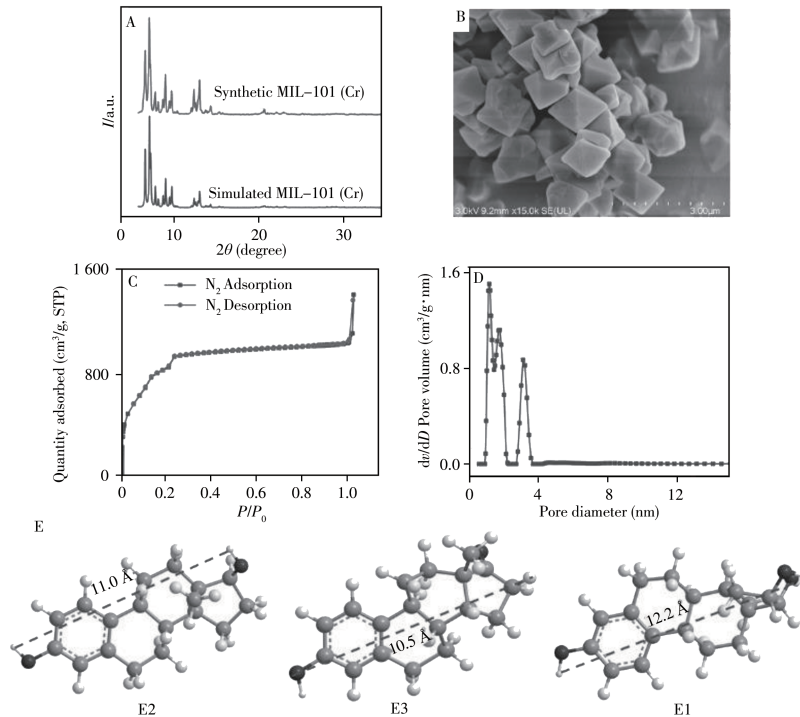


图 2 MIL-101(Cr) 的 XRD 谱图与模拟谱图对比(A)、SEM 图像(B)、氮气吸附-脱附等温线(C)、孔径分布图(D), 以及 E2、E3、E1 的分子结构(E)

Fig. 2 XRD pattern compared with simulated pattern(A), SEM image(B), nitrogen adsorption-desorption isotherms(C) and pore size distribution(D) of the as-synthesized MIL-101(Cr), and structures of E2, E3 and E1(E)

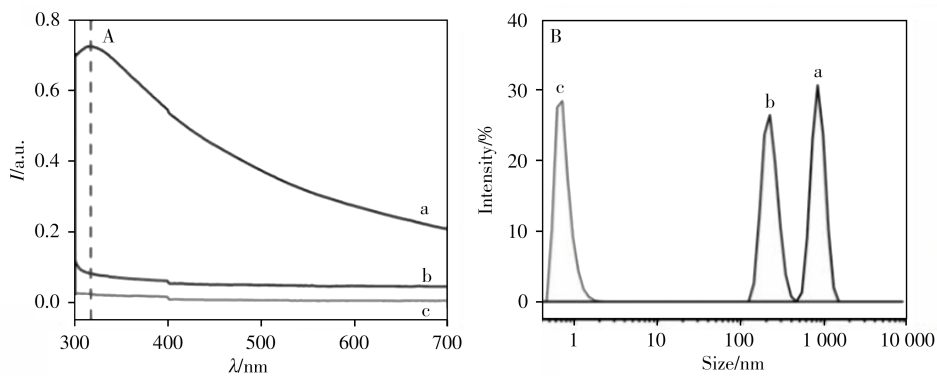


图 3 MIL-101(Cr) 的紫外吸收光谱图(A)及水合粒径图(B)

Fig. 3 UV absorption spectra(A) and hydrodynamic size(B) of MIL-101(Cr)

a: MIL-101(Cr) dispersion; b: MIL-101(Cr) filtrate; c: eluent after SPME

通过研究 DSPE 与 SPME-FSF 方法对雌激素的萃取率证明该方法的有效性(图 4A)。结果表明, 与传统 DSPE 相比, 自制固相微萃取装置的萃取效率提高了 3~12 倍。为进一步探究其萃取回收率显著提

高的原因,分别采用空白 Nylon 过滤器、MIL-101(Cr)粉末以及填充有 MIL-101(Cr)的 Nylon 过滤器、PTFE 过滤器对 3 种雌激素进行萃取(图 4B)。以 E2 为例, MIL-101(Cr)的 DSPE 回收率不足 20%; PTFE 滤膜对雌激素无明显吸附作用(数据未给出), 但将吸附剂填充至 PTFE 过滤器后, E2 回收率提高至 60%, 这可能是因为将吸附剂固定于过滤器内, 易于固液相分离, 减少了由于离心转移造成的样品与吸附剂损失。Nylon 滤膜对 E2 有吸附作用, 回收率约 50%, 与文献结果一致; 基于填充有 MIL-101(Cr)的 Nylon 过滤器 SPME-FSF 使回收率增加至约 90%<sup>[10]</sup>。可见: SPME-FSF 能通过减少操作损失提高回收率, 而对分析物具有吸附作用的 Nylon 滤膜发挥了显著的协同增效作用。

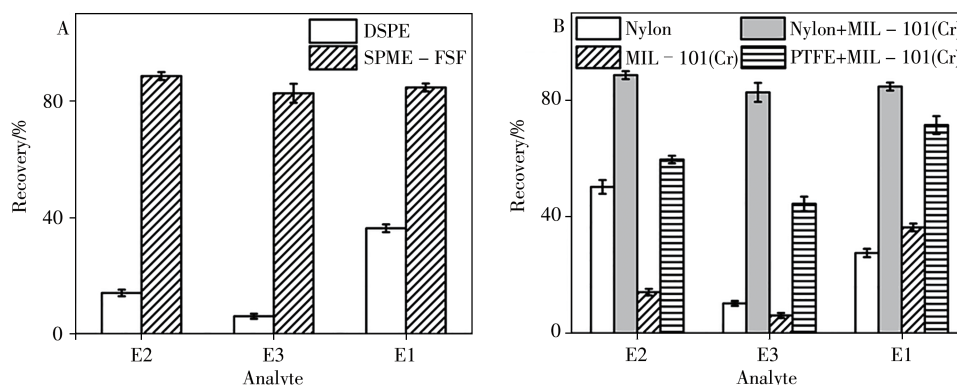


图4 基于 MIL-101(Cr)的 DSPE 和 SPME-FSF 方法对分析物的萃取效果(A); Nylon 过滤器、MIL-101(Cr)以及填充有 MIL-101(Cr)的 Nylon 过滤器、PTFE 过滤器对分析物的萃取效果(B)

Fig. 4 Extraction effect of DSPE and SPME-FSF on analytes based MIL-101(Cr)(A); extraction effect of nylon filter, MIL-101(Cr), nylon filter and PTFE filter filled with MIL-101(Cr) on analytes(B)

### 2.3 萃取条件的优化

考察了洗脱剂、淋洗液、注射速度、离子强度、溶液 pH 值等条件对萃取效果的影响。实验过程使用加标的纯水样品(0.2 mg/L), 固相微萃取滤头不重复使用, 所有实验均重复 3 次。

**2.3.1 洗脱剂** 为提高洗脱效率, 解吸溶剂必须比吸附剂对分析物具有更高的亲和力<sup>[5]</sup>。实验选用甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯等溶剂作为洗脱剂对 3 种目标物进行洗脱。由图 5A 可见, 以甲醇作洗脱剂时, 3 种分析物的洗脱效果明显优于其他溶剂, 因此选择甲醇作为洗脱剂。

**2.3.2 淋洗液** 合适的淋洗液能在减小基质影响的同时避免造成分析物的损失。选择不同浓度的甲醇/水、乙腈/水进行洗涤, 结果表明(图 5B)甲醇/水对分析物回收率的影响较小, 为更有效去除样品中的脂溶性杂质, 选取 10% 甲醇/水作为淋洗液。同时对淋洗液体积(1、2、3、10 mL)进行了优化, 发现当淋洗液体积为 2 mL 时分析物的回收率最高。这可能是因为适当体积的淋洗液能在洗涤过程中去除干扰物, 有利于后续的分析物洗脱, 而当淋洗液体积过大时, 部分分析物被淋洗液洗脱, 导致回收率降低。因此, 实验选择 2 mL 10% 甲醇/水作为淋洗液。

**2.3.3 注射速度** 萃取过程中样品溶液通过滤头的速度影响分析物与吸附剂的接触时间, 进而影响萃取效果。结果显示, 流速小于 2.5 mL/min 时, 3 种分析物的回收率无显著差异, 当注射流速大于 2.5 mL/min 时, 因萃取时间缩短导致回收率下降。基于省时高效的目的, 实验选择注射速度为 2.5 mL/min。

**2.3.4 离子强度** 水溶液中离子强度会影响分析物的水溶性以及辛醇-水分配系数<sup>[11]</sup>进而影响萃取效果, 因此本实验通过在萃取前向溶液中加入不同量的 NaCl, 考察了 NaCl 含量为 0%、5%、10%、15%、20% 和 30% 对萃取过程的影响(图 5C)。结果表明, 随着盐含量的增加, E3 的回收率变化不大, 但 E2、E1 的回收率显著降低, 这可能是因为随着盐含量的增加, 溶液粘度增加导致传质效率降低, 且极性雌激素分子与盐分子发生了静电相互作用, 导致分析物的回收率降低<sup>[12]</sup>。所以实验选择样品中不加盐, 这也简化了萃取过程。

**2.3.5 样品溶液 pH 值** 样品溶液的 pH 值决定了分析物的存在形式, 因此是影响萃取效率的最重要因素之一。通过添加 HCl 或 NaOH 溶液调节样品 pH 值, 考察了样品溶液 pH 值对 3 种分析物回收率的影响(图 5D)。结果显示, pH > 6.0 时, 分析物的回收率随 pH 升高而逐渐降低, 这是因为在适当

的酸性条件下, 雌激素为游离分子态, 疏水作用、 $\pi-\pi$  相互作用、氢键相互作用等作用力的存在更有利于吸附; 而在碱性条件下, 分析物离子化导致回收率下降<sup>[13]</sup>。因此实验选择样品 pH 值为 6.0。

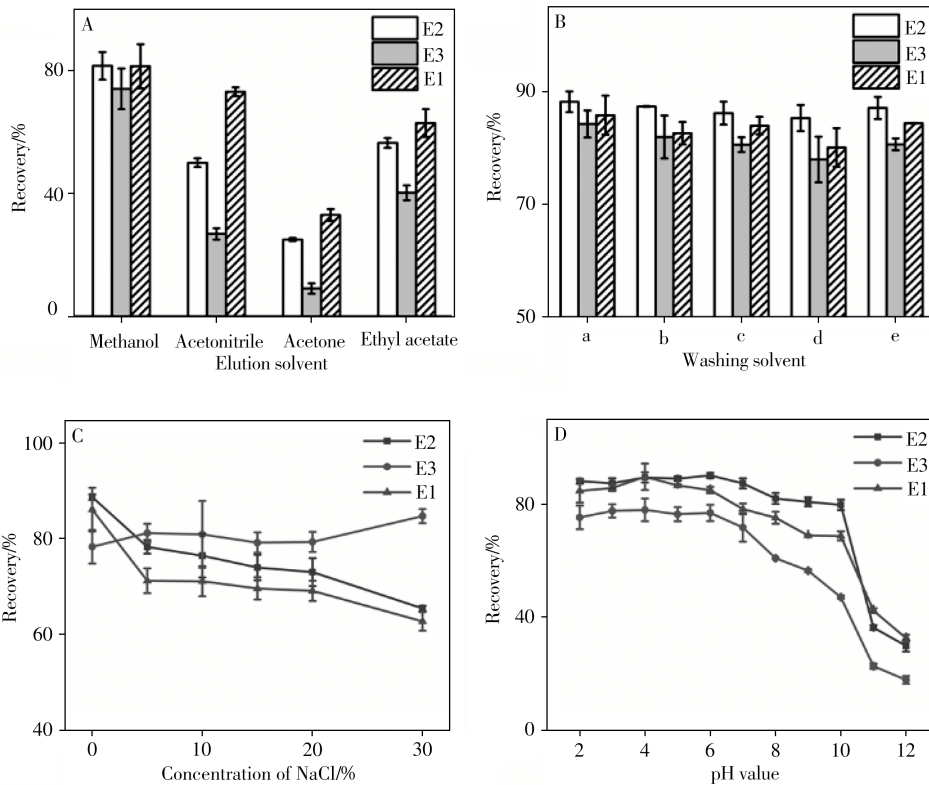


图5 洗脱剂(A)、淋洗液种类(B)、盐离子浓度(C)以及样品溶液 pH 值(D)对分析物回收率的影响

Fig. 5 Effect of elution solvent (A), washing solvent (B), salt concentration (C) and sample pH (D) on the extraction recoveries for analytes

B: a: H<sub>2</sub>O; b: 5% methanol/H<sub>2</sub>O; c: 10% methanol/H<sub>2</sub>O; d: 5% acetonitrile/H<sub>2</sub>O; e: 10% acetonitrile/H<sub>2</sub>O

## 2.4 方法验证

在最佳萃取条件下, 配制一系列质量浓度的雌激素标准溶液, 采用本方法进行分析, 并以目标物的质量浓度( $x$ ,  $\mu\text{g/L}$ )为横坐标, 以峰面积( $y$ )为纵坐标作图, 得到 3 种雌激素的标准曲线。结果表明, E2、E3 的线性范围为 0.2 ~ 500  $\mu\text{g/L}$ , 检出限( $S/N=3$ )分别为 0.05、0.06  $\mu\text{g/L}$ , 定量下限( $S/N=10$ )分别为 0.16、0.20  $\mu\text{g/L}$ ; E1 因荧光信号弱导致检出限较高(1.50  $\mu\text{g/L}$ ), 线性范围为 5 ~ 500  $\mu\text{g/L}$ ; 3 种雌激素的相关系数( $r^2$ )为 0.998 2 ~ 0.999 3 (见表 1)。使用相同方法制备的固相微萃取滤头对 3 种雌激素进行分析, 以日内( $n=6$ )、日间( $n=3$ )的相对标准偏差(RSD)对不同滤头间的精密度进行验证, 日内和日间 RSD 为 0.20% ~ 6.1%, 证明该方法具有良好精密度。

表 1 本方法的线性关系、检出限、定量下限及相对标准偏差

Table 1 Linear relations, detection limits, quantitation limits and RSDs of the proposed method

Analyte	Linear range ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD* (%)	
					Intra-day ( $n=6$ )	Inter-day ( $n=3$ )
E2	0.2 ~ 500	0.998 7	0.05	0.16	3.2	6.1
E3	0.2 ~ 500	0.998 2	0.06	0.20	0.20	6.0
E1	5 ~ 500	0.999 3	1.50	5.00	3.2	5.9

\*10  $\mu\text{g/L}$  for E3 and E2; 100  $\mu\text{g/L}$  for E1

## 2.5 方法对比

表 2 对本方法与文献报道的其他固相萃取方法进行了比较, 结果显示, 本方法具有萃取装置简单、成本低、吸附剂用量少(5 mg)、耗时短(萃取时间 4 min)、灵敏度高等优点。

表2 本方法与文献报道测定方法的比较

Table 2 Comparison of the proposed method with reported methods for the analysis of E2, E3 and E1

Method	Sorbent	Sorbent mass(mg)	Extraction time(min)	LOD( $\mu\text{g/L}$ )			Reference
				E2	E3	E1	
MSPE-HPLC-UV	$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{NH}_2/\text{MIL}-101$	5	10	0.10	0.22	0.22	[14]
$\mu$ -SPE-UPLC-MS/MS	ZIF-8	10	40	0.05	0.05	0.1	[15]
SBSE-HPLC-UV	IRMOF-3	50	30	0.28	0.29	-	[12]
$\mu$ -SPE-HPLC-MS	MIL-100(Fe)	10	40	0.10	0.50	0.01	[16]
IOT-SPME-HPLC-DAD	MIPs	-	20	0.73	0.80	0.21	[17]
SPE-HPLC-DAD	MIP	30	-	8.71	10.99	9.54	[18]
SPME-FSF-HPLC-FLD	MIL-101(Cr)	5	4	0.05	0.06	1.50	This work

MSPE: magnetic solid-phase extraction; SBSE: stir bar sorptive extraction; IOT-SPME: in-out-tube solid-phase microextraction; MIP: molecularly imprinted polymer

## 2.6 实际样品的检测

在最优条件下, 将本方法应用于自来水、饮用水和湖水样品中3种雌激素的检测, 3种样品中均未检出目标物。图6为实际湖水样品、加标湖水样品与雌激素标准溶液的色谱图。为验证本方法在实际样品分析中的准确性, 对上述3种实际样品进行加标回收实验, 所有分析物的回收率为84.1%~108%, RSD不大于5.5%(见表3)。

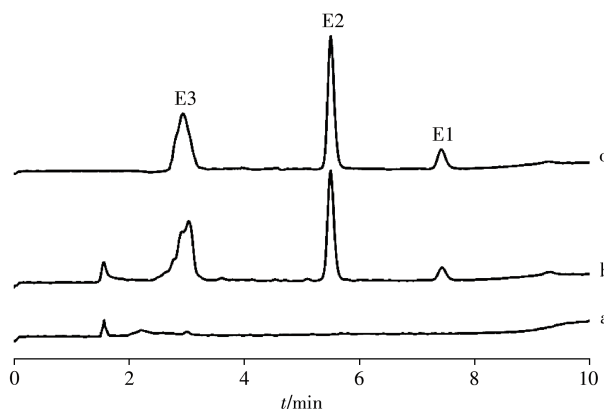


图6 实际湖水样品(a)、加标湖水样品(b)与标准溶液(c)的色谱图

Fig. 6 Chromatograms of lake water sample(a), spiked lake water sample(b) and the standard solution of estrogens(c)

b: spiked 10  $\mu\text{g/L}$  for E3 and E2, 100  $\mu\text{g/L}$  for E1; c: 10  $\mu\text{g/L}$  for E3 and E2, 100  $\mu\text{g/L}$  for E1

表3 实际样品中E2、E3、E1的检测值及加标回收率( $n=3$ )Table 3 Analytical results and recoveries of estrogens in real samples ( $n=3$ )

Real sample	Analyte	Concentration( $\mu\text{g/L}$ )	Low <sup>a</sup>		Middle <sup>b</sup>		High <sup>c</sup>	
			Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
Tap water	E2	ND <sup>*</sup>	92.9	2.8	93.0	5.5	87.1	0.50
	E3	ND	90.3	2.6	96.9	4.0	98.5	2.5
	E1	ND	95.6	4.5	94.3	2.6	108	1.2
Drinking water	E2	ND	102	5.3	98.6	3.6	101	0.40
	E3	ND	84.1	5.3	104	2.7	100	3.8
	E1	ND	93.1	2.4	88.8	3.7	91.9	5.1
Lake water	E2	ND	99.1	2.3	96.7	0.58	97.5	4.4
	E3	ND	94.9	4.8	93.8	2.5	101	2.1
	E1	ND	92.1	2.1	92.4	5.0	91.5	4.3

\*not detected; a: spiked 5  $\mu\text{g/L}$  for E3 and E2, 50  $\mu\text{g/L}$  for E1; b: spiked 10  $\mu\text{g/L}$  for E3 and E2, 100  $\mu\text{g/L}$  for E1; c: spiked 50  $\mu\text{g/L}$  for E3 and E2, 200  $\mu\text{g/L}$  for E1

## 3 结论

本文通过水热合成法成功制备了 MIL-101(Cr)并将其填入针头式尼龙过滤器, 构建了一种简单、高效、低成本的固相微萃取装置。结合 HPLC-FLD 建立了水样中 3 种雌激素的检测方法。开发的固相

微萃取装置具有操作简单、吸附剂用量少、成本低、耗时短等优点,所建立的分析方法线性范围宽、灵敏度较高,回收率和精密度较好,适用于水样中雌激素的筛查与确证。

参考文献:

- [1] Omar T F T, Ahmad A, Aris A Z, Yusoff F M. *Trends Anal. Chem.*, **2016**, 85: 241 – 259.
- [2] Yang C X, Yan X P. *J. Instrum. Anal.* (杨成雄, 严秀平. 分析测试学报), **2019**, 38(5): 563 – 568.
- [3] Li C W, Wei Y L, Zhang S T, Tan W L. *Environ. Chem. Lett.*, **2020**, 18(3): 543 – 559.
- [4] Adeel M, Song X M, Wang Y Y, Francis D, Yang Y S. *Environ. Int.*, **2017**, 99: 107 – 119.
- [5] Li X P, Wang Y P, Sun Q, Xu B, Yu Y, Wang X H. *Talanta*, **2016**, 148: 539 – 547.
- [6] Jiang Y X, Ma P Y, Li X P, Piao H L, Li D, Sun Y, Wang X H, Song D Q. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1574: 36 – 41.
- [7] Tan S C, Lee H K. *Microchim. Acta*, **2019**, 186(3): 165.
- [8] Férey G, Mellot – Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, Margiolaki I. *Science*, **2005**, (309): 2040 – 2042.
- [9] Lebedev O I, Millange F, Serre C, Tendeloo G V, Férey G. *Chem. Mater.*, **2005**, 17(26): 6525 – 6527.
- [10] Han J, Qiu W, Hu J Y, Gao W. *Water Res.*, **2012**, 46(3): 873 – 881.
- [11] Siriporn B, Keenan H E, Gauchotte – Lindsay C. *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, **2012**, 3(5): 460 – 464.
- [12] Hu C, He M, Chen B, Zhong C, Hu B. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1310: 21 – 30.
- [13] Gao G H, Li S, Li S J, Wang T, Hou X H. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, (1023): 35 – 43.
- [14] Huang Y F, Liu M, Wang Y Q, Li Y, Zhang J M, Huo S H. *RSC Adv.*, **2016**, 6(19): 15362 – 15369.
- [15] Wang Y H, Jin S G, Wang Q Y, Lu G H, Jiang J J, Zhu D R. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1291: 27 – 32.
- [16] Xie J X, Wang Y H, Yang C, Xu H X, Sun Z J, Yao Z H, Wu D H, Lu G H. *Chin. J. Anal. Lab.* (谢金希, 王永花, 杨晨, 徐恒信, 孙章举, 姚泽华, 吴东海, 陆光华. 分析实验室), **2019**, 38(2): 69 – 72.
- [17] Wang X M, Huang P F, Ma X M, Du X Z, Lu X Q. *Talanta*, **2019**, 194: 7 – 13.
- [18] Sadowski R, Gadzala – Kopciuch R. *J. Sep. Sci.*, **2013**, 36(14): 2299 – 2305.

(责任编辑: 丁 岩)