

# 流动注射化学发光法在线检测 饮用水中的 3-硝基丙酸

On-line determination of emergency pollution of 3-nitropropionic acid  
in drinking water by flow injection chemiluminescence

张旭辉<sup>1</sup> 唐书泽<sup>1</sup> 邓小玲<sup>2</sup> 朱 曜<sup>2</sup> 吴事正<sup>2</sup>

ZHANG Xu-hui<sup>1</sup> TANG Shu-ze<sup>1</sup> DENG Xiao-ling<sup>2</sup> ZHU Yao<sup>2</sup> WU Shi-zheng<sup>2</sup>

(1. 暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632; 2. 广东省疾病预防控制中心, 广东 广州 510300)

(1. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China;

2. Guangdong Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou, Guangdong 510300, China)

**摘要:**利用碱性条件下 3-硝基丙酸对鲁米诺—高锰酸钾化学发光体系有显著的抑制作用,结合流动注射分析技术,建立了一种在线检测饮用水中 3-硝基丙酸的流动注射化学发光新方法。在优化的试验条件下,其线性范围为 1~150 mg/L,方法的检出限为 0.28 mg/L,相对标准偏差为 1.9%,3-硝基丙酸加标回收率为 76.5%~93.8%。该方法具有较好的准确性和选择性,可实现饮用水中 3-硝基丙酸的快速在线检测。

**关键词:**流动注射;化学发光;3-硝基丙酸;在线检测

**Abstract:** On the basis of inhibition of chemiluminescence reaction of luminol and potassium permanganate in sodium hydroxide medium by 3-nitropropionic acid, a novel flow-injection chemiluminescence method for determination of 3-nitropropionic acid in drinking water was developed. A linear range for 3-nitropropionic acid determination was 1~150 mg/L. The detection limit of 3-nitropropionic acid was 0.28 mg/L and relative standard deviation (RSD) was 1.9%, with the recovery of 76.5%~93.8%. This online determination system showed a good accuracy and selectivity and has great potential application in rapid detection and alarm of emergency pollution of 3-nitropropionic acid in drinking water.

**Keywords:** flow injection; chemiluminescence; 3-nitropropionic acid; on-line monitoring

3-硝基丙酸(3-nitropropionic acid, 3-NPA)是一种溶于

水和极性有机溶剂的无色针状晶体<sup>[1]</sup>,是由某些高等植物或真菌产生的天然嗜神经毒素<sup>[2-3]</sup>,可引起人畜中毒<sup>[4]</sup>。常见的能在体内合成 3-NPA 的真菌包括节菱孢<sup>[3]</sup>、链丝菌、放线菌<sup>[1]</sup>、黄曲霉、米曲霉等<sup>[5]</sup>。变质甘蔗中毒自 1972 年在中国报告以来<sup>[6]</sup>,在中国 13 个省和自治区都有案例,由于甘蔗污染了节菱孢产生 3-NPA 引起的中毒事件在中国北方地区时有发生,急性期表现有呕吐、昏迷、阵发性抽搐等,常常表现为中枢神经系统的损害<sup>[7]</sup>。3-NPA 对小鼠口服的  $LD_{50}$  为 60~80 mg/kg<sup>[8]</sup>。刘兴阶等<sup>[9]</sup>发现,小鼠、大鼠、猫和狗为该毒性物质的敏感动物,能引起急性神经中毒和死亡,并推算出人类对 3-NPA 的中毒剂量为 12.5 mg/kg(3-NPA 对人类的毒性属剧毒级,人类较啮类动物的敏感性高约 5 倍<sup>[10]</sup>)。3-NPA 作为一种常见易得的强毒性神经毒素,很容易作为饮用水中潜在的投毒物质使用。鉴于近年来,人为投毒事件频频发生,引起了社会各界的广泛关注和警惕,因此建立一种快速检测饮用水中 3-NPA 的检测方法具有非常重要的意义。

目前对 3-NPA 的检测方法多为薄层色谱法<sup>[11-12]</sup>、毛细管电泳法<sup>[13]</sup>、免疫离子色谱法<sup>[14]</sup>、气相色谱法<sup>[15]</sup>、高效液相色谱法<sup>[16-17]</sup>、固相萃取—超高效液相色谱串联质谱法<sup>[18]</sup>等。这些方法存在需使用大量毒性大的有机试剂、操作复杂、检测周期长等缺点。与上述方法比较,流动注射化学发光法由于操作简单,灵敏度高,能实现连续进样进行在线监测,已被广泛应用于食品科学、环境监测和药物分析等领域<sup>[19]</sup>。本课题组已对秋水仙碱<sup>[20]</sup>、桔霉素<sup>[21]</sup>、棒曲霉素<sup>[22]</sup>等食源性毒素进行了快速检测和预警研究。本试验拟利用 3-NPA 对鲁米诺—高锰酸钾发光体系发光信号的抑制作用和 3-NPA 浓度线性关系,结合流动注射分析与化学发光法,建立一种用于饮用水中 3-NPA 突发性污染的快速在线检测方法。

**基金项目:**广东省公益研究与能力建设专项(编号:2014A020218009)

**作者简介:**张旭辉,男,暨南大学在读硕士研究生。

**通信作者:**唐书泽(1957—),男,暨南大学教授,博士。

E-mail: tangsz@jnu.edu.cn

**收稿日期:**2016-08-06

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要设备与试剂

#### 1.1.1 主要设备

微弱发光测量仪:BPCL-K型,北京亚泊斯科技有限公司;

智能流动注射进样器:IFIS-C型,西安瑞迈分析仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9145A型,上海一恒科学仪器有限公司;

荧光/磷光/发光分光光度计:LS-45/55型,美国Perkin Elmer公司;

紫外可见分光光度计:UV-2550型,苏州岛津公司;

微量移液枪:100~1 000  $\mu\text{L}$ ,德国BRAND公司;

电子天平:EL104型,梅特勒—托利多仪器有限公司。

#### 1.1.2 主要试剂

鲁米诺:分析纯,美国Sigma公司;

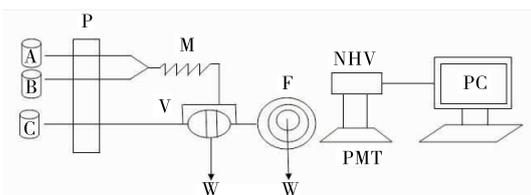
高锰酸钾:分析纯,衡阳凯信化工试剂有限公司;

氢氧化钠:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

3-NPA:分析纯,美国Sigma公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 进样方法 如图1所示,A、B流路分别泵入鲁米诺溶液和样品溶液,在混合管路进行预混合,C流路泵入高锰酸钾溶液,各流路溶液在六通阀处混合反应产生荧光。发光信号由光电倍增管放大后,再通过信号转换在计算机上以峰高显示。以水作为空白试验时产生的空白信号为 $I_0$ ,注入3-NPA产生的抑制信号计为 $I_a$ ,通过相对发光强度 $\Delta I_{CL}$  ( $\Delta I_{CL} = I_0 - I_a$ )进行定量。



A. 鲁米诺溶液 B. 样品溶液 C. 高锰酸钾溶液 P. 蠕动泵 M. 混合管 V. 六通阀进样器 F. 流通池 W. 废液池 NHV. 负高压 PMT. 光电倍增管 PC. 电脑

图1 流动注射化学发光流程图

Figure 1 Schematic diagram of flow-injection chemiluminescence system

1.2.2 单因素试验 选取影响化学发光强度的3个主要因素:鲁米诺浓度、氢氧化钠浓度、高锰酸钾浓度,在控制流动注射速率为1 mL/min,光电倍增管负高压为800 V的情况下进行试验,考察3个因素对相对化学发光强度的影响。

(1) 鲁米诺浓度:高锰酸钾浓度为 $1 \times 10^{-5}$  mol/L,氢氧化钠浓度为0.10 mol/L,3-NPA浓度为5 mg/L时,比较鲁米诺浓度在 $0.1 \times 10^{-4}$ , $0.5 \times 10^{-4}$ , $1 \times 10^{-4}$ , $2 \times 10^{-4}$ , $3 \times 10^{-4}$ , $4 \times 10^{-4}$ , $5 \times 10^{-4}$ , $6 \times 10^{-4}$  mol/L时的相对化学发光强度。

(2) 氢氧化钠浓度:鲁米诺浓度为 $2 \times 10^{-4}$  mol/L,高锰酸钾浓度为 $1 \times 10^{-5}$  mol/L,3-NPA浓度为5 mg/L时,考察氢氧化钠浓度在0.01,0.02,0.04,0.06,0.08,0.10,0.12,0.14 mol/L时的相对化学发光强度。

(3) 高锰酸钾浓度:氢氧化钠浓度为0.10 mol/L,鲁米诺浓度为 $2 \times 10^{-4}$  mol/L,3-NPA浓度为5 mg/L时,高锰酸钾浓度分别在 $0.1 \times 10^{-5}$ , $1 \times 10^{-5}$ , $2 \times 10^{-5}$ , $3 \times 10^{-5}$ , $4 \times 10^{-5}$ , $5 \times 10^{-5}$ , $6 \times 10^{-5}$ , $8 \times 10^{-5}$  mol/L时的相对化学发光强度。

1.2.3 正交试验 根据单因素试验结果,确定正交试验需考察的3个因素的3个水平,控制流动注射速率为1 mL/min,负高压为800 V,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表设计试验,每个因素水平组合进行3次平行试验,优化得到相对化学发光强度最大且稳定的试验条件。在优化的试验条件下,对鲁米诺—高锰酸钾—3-NPA体系进行相对发光强度测定,并进行3次平行验证实验。

1.2.4 干扰试验 饮用水中的金属离子,以及样品中的氨基酸、维生素、糖类等可能存在的杂质对3-NPA的测定结果有干扰作用。在优化条件下,当3-NPA的浓度为5 mg/L时,考察样品中可能的共存物对3-NPA测定结果的影响。

1.2.5 反应机理探讨 为了探讨反应机理,试验利用LS-45/55荧光/磷光/发光分光光度计在最大激发波长345 nm下分别分析鲁米诺溶液、鲁米诺—高锰酸钾混合液、鲁米诺—高锰酸钾—3-NPA混合液的荧光光谱。并用UV-2550紫外可见分光光度计在200~800 nm下对3种溶液进行紫外吸收光谱分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 化学发光抑制作用试验结果

待鲁米诺高锰酸钾发光体系趋于稳定后,分别加入0.5,5,50,150 mg/L浓度的3-NPA,发光信号峰值随着3-NPA浓度的递增呈现下降的趋势(见图2),且相对发光强度与3-NPA浓度之间有良好的线性关系。由此可见3-NPA对鲁米诺—高锰酸钾体系有显著的抑制作用,流动注射化学发光法可用于对饮用水中3-NPA进行检测。

### 2.2 单因素试验结果

2.2.1 鲁米诺浓度的选取 鲁米诺的浓度大小是影响体系相对化学发光强度的直接因素<sup>[23]</sup>。由图3可知,体系相对

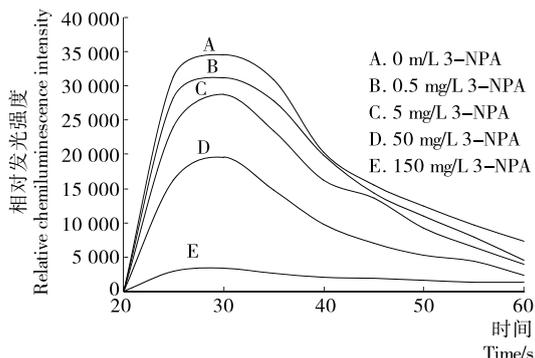


图2 化学发光抑制曲线

Figure 2 Inhibited curve of the chemiluminescence system

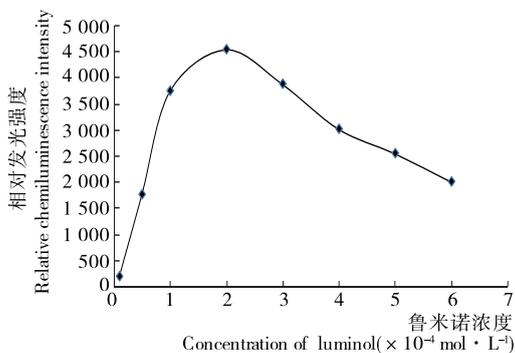


图 3 鲁米诺浓度与相对发光强度的关系

Figure 3 Effect of luminol concentration on relative luminescence intensity

化学发光强度随着鲁米诺溶液浓度的增加先增大后减小,在  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 左右达到最大,所以,认为  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 为适宜的鲁米诺浓度。

2.2.2 氢氧化钠浓度的选取 由图 4 可知,体系相对化学发光强度随着氢氧化钠溶液浓度的增加先增加,在 0.10 mol/L 时体系相对发光强度最大。所以,选取氢氧化钠浓度为 0.10 mol/L。

2.2.3 高锰酸钾浓度的选取 高锰酸钾作为发光体系的氧化剂<sup>[24]</sup>,其浓度的大小对体系相对化学发光强度有显著影响。由图 5 可知,随着高锰酸钾溶液的浓度增加到  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 前反应体系相对化学发光强度逐渐增强,进一

步增加高锰酸钾浓度,相对发光强度逐渐减弱并趋于稳定,所以,认为  $2 \times 10^{-5}$  mol/L 为适宜的高锰酸钾浓度。

### 2.3 正交试验结果

依据单因素试验结果,采用  $L_9(3^4)$  正交试验设计因素水平表见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

水平	A 鲁米诺/ ( $\times 10^{-4}$ mol · L <sup>-1</sup> )	B 氢氧化钠/ (mol · L <sup>-1</sup> )	C 高锰酸钾/ ( $\times 10^{-5}$ mol · L <sup>-1</sup> )
1	1	0.08	1
2	2	0.10	2
3	3	0.12	3

由表 2 可知,反应体系最优化组合为:  $A_3 B_2 C_1$ , 在优化试验条件下选取鲁米诺浓度为  $3 \times 10^{-4}$  mol/L, 氢氧化钠浓度为 0.10 mol/L, 高锰酸钾浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L, 通过 3 次平行实验进行验证得其相对发光强度为 3 986, 除第 8 组外, 大于正交试验表中所有的因素水平组合的试验结果, 考虑到第 8 组即为优化试验的组合, 且微弱发光测量仪存在一定的信噪比, 因此可以认为本试验优化的参数可靠。由表 3 中方差分析结果 3 个因素的  $F$  值均小于  $F$  临界值可知, 各因素对化学发光强度没有显著性影响, 分析原因, 一方面 3-NPA 改变了体系的碱性环境, 降低了鲁米诺的发光效率; 另一方面 3-NPA 的加入使高锰酸钾的氧化性增强, 提高了体系的发光效率。

表 2  $L_9(3^4)$  正交试验设计及结果

Table 2 Orthogonal array design matrix and test results

试验编号	A	B	C	D	相对发光强度 ( $\Delta I_{CL}$ )
1	1	1	1	1	2 716
2	1	2	2	2	2 769
3	1	3	3	3	2 566
4	2	1	2	3	2 997
5	2	2	3	1	2 653
6	2	3	1	2	3 218
7	3	1	3	2	2 862
8	3	2	1	3	3 995
9	3	3	2	1	3 354
$k_1$	2 684	2 858	3 310	2 908	
$k_2$	2 956	3 139	3 040	2 950	
$k_3$	3 404	3 046	2 694	3 186	
极差 $R$	720	692	616	278	

表 3 方差分析结果

Table 3 Variance analysis of the orthogonal test results

差异源	离差平方和	自由度	均方	$F$ 值	$F_{0.05(2, 2)}$
A	792 970.90	2	396 485.40	5.87	19.00
B	122 641.60	2	61 320.78	0.91	19.00
C	572 122.90	2	286 061.40	4.24	19.00
误差		2	67 543.44		

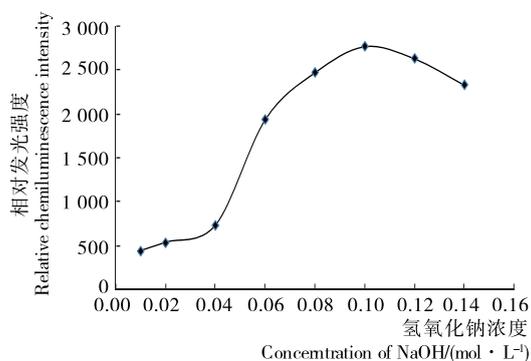


图 4 氢氧化钠浓度与相对发光强度的关系

Figure 4 Effect of NaOH concentration on relative luminescence intensity

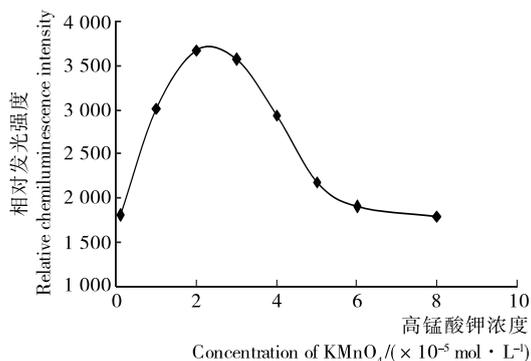


图 5 高锰酸钾浓度与相对发光强度的关系

Figure 5 Effect of  $KMnO_4$  concentration on relative luminescence intensity

2.4 干扰试验

由表4可知,当3-NPA浓度为5 mg/L,干扰允许误差为±5%时,在鲁米诺—高锰酸钾—3-NPA体系稳定之后分别对1 000倍的Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、葡萄糖、蔗糖、果糖,500倍的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Br<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、谷氨酸、丝氨酸、丙氨酸,15倍的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)进行干扰试验,确定其对发光体系无干扰,2倍的V<sub>c</sub>和1倍的Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>会增强体系的发光强度,对测定结果产生影响。为了消除金属离子的干扰,通常可以添加EDTA作为掩蔽剂<sup>[25]</sup>,试验结果表明可以在每100 mL样品溶液中添加1 mL的75 mg/L EDTA作为掩蔽剂。

表4 不同干扰物质的耐受浓度比

Table 4 Tolerable concentration ratio of different interfering substance

干扰因子	耐受浓度比
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , 葡萄糖, 蔗糖, 果糖	1 000
Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Br <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , 谷氨酸, 丝氨酸, 丙氨酸	500
EDTA	15
V <sub>c</sub>	2
Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	1

2.5 标准曲线、精密度和检出限

以3-NPA溶液浓度为横坐标,空白体系的发光强度和加入3-NPA溶液后的发光强度差值为纵坐标,绘制标准曲线。结果表明,3-NPA对照样品浓度在1~150 mg/L时与发光强度呈线性关系,回归方程 $y = 176.5x + 5\ 168$ ,相关系数 $R^2 = 0.998$ ,通过对3-NPA浓度为1~12 mg/L的12份样品溶液进行测量,经计算得到方法检出限为0.28 mg/L。对5 mg/L 3-NPA平行测定11次,RSD为1.9%,由此说明仪器的精密度良好。由表5可知,本试验的检测方法与薄层色谱法、毛细管电泳法等传统的检测方法相比具有线性范围宽,检出限低等优点;与高效液相色谱法和气相色谱法等方法相比较,虽然检出限相对较高,但其检测时间大大缩短,仪器简单,操作简便,便于实际应用中的突发性污染快速检测。

2.6 回收率试验

以屈臣氏蒸馏水、实验室自来水和珠江水为水样在正交试验优化的条件下,进行3-NPA的加标回收试验,结果(见表6)表明,加标回收率范围为76.5%~93.8%。实验室自来水和珠江水主要存在金属离子等杂质,由于部分金属离子能增强体系的发光强度,抵消了3-NPA对体系的抑制作用效果,因而回收率偏低。

2.7 反应机理探讨

通过考察鲁米诺、鲁米诺—高锰酸钾、鲁米诺—高锰酸钾—3-NPA三组溶液的发射光谱(图6)可知,鲁米诺—高锰酸钾与鲁米诺—高锰酸钾—3-NPA两个化学发光体的最大发射波长与鲁米诺的均在425 nm左右,因此说明这两个化学发光体的发光体均为激发态的3-氨基邻苯二甲酸根。鲁米诺—高锰酸钾—3-NPA体系的发光强度与鲁米诺—高

表5 已报道的3-NPA检测方法数据分析

Table 5 Analytical performance data of previously reported works for the determination of 3-NPA

检测方法	基质	线性范围/ (mg · L <sup>-1</sup> )	检出限/ (mg · L <sup>-1</sup> )	参考 文献
薄层色谱法	甘蔗	1~10	2	[12]
毛细管电泳法	甘蔗	1~100	0.3	[13]
免疫离子色谱法	甘蔗	0.1~50.0	0.03	[14]
气相色谱法(电子捕获检测器)	动物血浆	—	0.004	[15]
反相高效液相色谱法	米曲霉	0.1~1.5	0.01	[17]
超高效液相色谱串联质谱法	甘蔗、血清、尿液	0.001~0.050	0.06 × 10 <sup>-3</sup> ~ 0.3 × 10 <sup>-3</sup>	[18]
固相萃取/超高效液相色谱—电喷雾质谱串联法	酶制剂	0.012 5~0.125 0	0.005	[26]
固相萃取—超高效液相色谱串联质谱法	甘蔗	0.004~0.040	0.001	[27]
流动注射化学发光法	饮用水	1~150	0.28	本文

表6 不同水样中3-硝基丙酸的回收率试验

Table 6 Results for the determination of 3-NPA in environmental water samples (n=3)

样品	加标量/ (mg · L <sup>-1</sup> )	测出量/ (mg · L <sup>-1</sup> )	回收 率/%	RSD/ %
屈臣氏蒸馏水	0	0	—	—
	1	0.938	93.8	1.6
实验室自来水	5	4.503	90.0	2.6
	100	86.539	86.5	3.1
珠江水	1	0.765	76.5	4.3
	5	4.018	80.4	9.1
	100	78.640	78.6	2.4

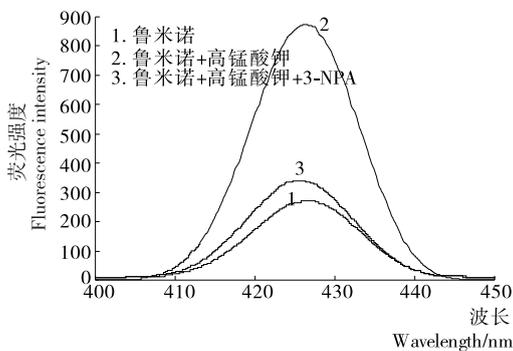


图6 荧光光谱图

Figure 6 Fluorescence spectrum

锰酸钾体系相比明显降低,说明3-NPA的加入一定程度上抑制了鲁米诺—高锰酸钾的发光强度。紫外可见光谱图(图7)

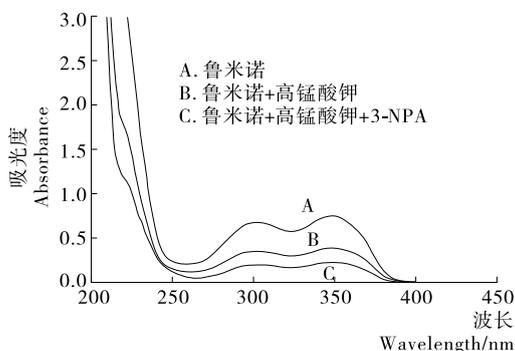


图 7 紫外可见吸收光谱图

Figure 7 UV-Vis absorption spectrum of CL system

结果表明,3组溶液均在 301 nm 和 348 nm 处有吸收峰,加入 3-NPA 之后发光体系吸收峰的位置并没有改变,也没有新的峰产生,说明 3-NPA 加入体系后并没有新的物质产生。以上分析可知 3-NPA 并没有参与体系的反应,推测其机制可能是激发态的 3-氨基邻苯二甲酸根夺去了 3-NPA 的氢离子,改变了体系的发光环境,导致体系发光受到抑制。

### 3 结论

本试验利用 3-NPA 对鲁米诺—高锰酸钾体系有明显的抑制作用,建立了一种流动注射化学发光检测 3-NPA 的新方法。该方法在 1~150 mg/L 范围内,具有良好的线性关系, $R^2 = 0.998$ ,检出限可达 0.28 mg/L,回收率在 76.5%~93.8%。该方法与现有的检测方法相比具有检测时间短,仪器简单,操作简便,而且能够实现在线连续检测等优点,可用于快速检测和预警饮用水中 3-NPA 的突发性污染。

### 参考文献

[1] 陈晓明,胡文娟,陈君石.天然毒素 3-硝基丙酸的研究现状[J].国外医学:卫生学分册,1988,17(3):158-161.

[2] JAMES L F, HARTLEY W J, WILLIAMS M C, et al. Field and experimental studies in cattle and sheep poisoned by nitro-bearing Astragalus or their toxins[J]. Am. J. Vet. Res, 1980(41):377-382.

[3] FU Y, HE F, ZHANG S, et al. Consistent striatal damage in rats induced by 3-nitropropionic acid and cultures of Arthrinium fungus[J]. Neurotoxicology and Teratology, 1995, 17(4):413-418.

[4] LUDOLPH A C, HE F, SPENCER P S, et al. 3-Nitropropionic acid-exogenous animal neurotoxin and possible human striatal toxin[J]. Can. J. Neurol. Sci, 1991(18):492-498.

[5] GUSTINE D L. Aliphatic nitro compounds in crown vetch: a review[J]. Crop Science, 1979(19):197-203.

[6] 刘兴玠,李秀芳,孙艳洁,等.变质甘蔗中毒的预防研究-I:流行病学的调查分析[J].卫生研究,1993,22(1):31-33.

[7] JOHNSON J R, ROBINSON B L, ALI S F, et al. Dopamine toxicity following long term exposure to low doses of 3-nitropropionic acid (3-NPA) in rats[J]. Toxicology Letters, 2000(116):113-118.

[8] BELL M E. Toxicology of karaka kernel, karakin, and 3-nitro-

propionic acid[J]. New Zealand J. Sci., 1974(17):327-334.

[9] 刘兴玠,罗雪云,胡霞,等.产毒节菱孢培养物对动物的毒性研究[J].卫生研究,1987,16(5):26-29.

[10] 赵秀勉,徐玮,张海红.变质甘蔗中毒病原菌节菱孢霉菌及其毒素国内研究进展[J].河北医学院学报,1995,16(3):183-184.

[11] MOSKOWITZ G J, CAYLE T. A method for the detection of 3-nitropropionic acid in crude biological extracts[J]. Cereal Chemistry, 1974(51):96-105.

[12] 胡文娟,王玉华,陈晓明,等.甘蔗及甘蔗汁中 3-硝基丙酸的薄层色谱测定法[J].卫生研究,1988,17(5):39-42.

[13] 解娜,丁晓静,张晶,等.毛细管电泳法测定甘蔗中 3-硝基丙酸[J].食品安全质量检测学报,2013(3):710-714.

[14] 邵国健,韩建康,吴丹青.免试剂离子色谱法测定变质甘蔗中 3-硝基丙酸[J].中国卫生检验杂志,2012,4(3):711-712.

[15] 刘勇,吴南,吴永宁,等.3-硝基丙酸的气相色谱-热能检测器测定法及其在大鼠体内的毒物代谢动力学研究[J].卫生研究,1993,22(1):35-38.

[16] MUIR A D, MAJAK W. Quantitative determination of 3-nitropropionic acid and 3-nitropropanol in plasma by HPLC[J]. Toxicology Letters, 1984(20):133-136.

[17] 江涛,张庆林,罗雪云.3-硝基丙酸的高效液相色谱分析[J].卫生研究,1999,28(5):300-303.

[18] 李兵,吴国华,刘伟,等.固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法检测甘蔗中 3-硝基丙酸的方法研究[J].中国食品卫生杂志,2012,24(2):127-132.

[19] IRANIFAM M. Flow analysis and chemiluminescence: An update advances in flow-chemiluminescence analysis[M]. [S. l.]: Lambert Academic Publishing, 2011:163-166.

[20] 朱曜,刘爽,张旭辉,等.饮用水中秋水仙碱含量预警的在线监测方法[J].湖南农业大学学报,2015,41(5):538-543.

[21] 刘爽,马强,朱曜,等.鲁米诺-铁氰化钾流动注射化学发光法对饮用水中桔霉素的快速预警[J].食品工业,2014,35(8):274-277.

[22] 马强,朱定波,杨杏芳,等.鲁米诺-铁氰化钾流动注射化学发光体系测定饮用水中棒曲霉素[J].食品工业科技,2013,34(15):306-323.

[23] 朱定波,马强,燕廷,等.鲁米诺-铁氰化钾流动注射化学发光体系测定饮用水中  $\alpha$ -茄碱[J].食品工业科技,2012,33(22):84-86.

[24] 翟倩,李晓璐,俞宏松,等.流动注射化学发光法测定注射用比阿培南[J].国际药学研究杂志,2015,42(5):642-645.

[25] KHATAEE A R, HASANZADEH A, IRANIFAM M, et al. CuO nanosheets-enhanced flow-injection chemiluminescence system for determination of vancomycin in water, pharmaceutical and human serum[J]. Biomolecular Spectroscopy, 2014(122):737-743.

[26] 张璐,乐爱山,郑玲,等.固相萃取/超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法检测酶制剂中 3-硝基丙酸[J].分析测试学报,2013,32(6):747-752.

[27] 李兵,吴国华,刘伟,等.固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法检测甘蔗中 3-硝基丙酸的方法研究[J].中国食品卫生杂志,2012,24(2):127-132.