

实心核颗粒色谱分离-HPLC-MS/MS法同时测定性保健品中非法添加15种壮阳类化学成分

励炯, 金朦娜, 李玮, 王娇斐, 邱红钰

杭州市食品药品检验研究院, 浙江 杭州 310017

摘要: **目的** 建立了性保健品中非法添加15种壮阳类化学成分的实心核颗粒色谱分离-HPLC-MS/MS检测方法。**方法** 以高色谱性能的实心核颗粒色谱柱 CORTECS-C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm) 分离, 串联四级杆质谱仪检测, MRM 模式进行定性定量分析, 样品以甲醇为溶剂超声提取, 检测添加在性保健品中的甲磺酸酚妥拉明、那红地那非、红地那非、伐地那非、西地那非、羟基豪莫西地那非、豪莫西地那非、氨基他达拉非、他达拉非、硫代艾地那非、伪伐地那非、那莫西地那非、甲睾酮、司坦唑醇和达那唑共15种化学成分。**结果** 15种壮阳类化学成分质谱检测的分离度较好, 线性范围宽, 相关性好, $r^2 \geq 0.9954$; 方法精密度以6次测定值的RSD表示, 为0.9%~3.3%; 方法回收率用3个质量浓度进行添加实验, 回收率为88.3%~109.5%, RSD为0.9%~5.2%; 定量限范围为0.015~0.30 μg/mL; 日内精密度和日间精密度的RSD分别为0.9%~4.2%和1.0%~4.5%; 25批次性保健品中检出阳性样品20批次, 检出成分均为西地那非, 不合格率达80%。**结论** 本方法通用性强, 操作简单, 可作为性保健品中非法添加15种壮阳类化学成分的有效检测方法。

关键词: 实心核颗粒色谱柱; HPLC-MS/MS; 性保健品; 壮阳; 非法添加; 甲磺酸酚妥拉明; 那红地那非; 红地那非; 伐地那非; 西地那非; 羟基豪莫西地那非; 豪莫西地那非; 氨基他达拉非; 他达拉非; 硫代艾地那非; 伪伐地那非; 那莫西地那非; 甲睾酮; 司坦唑醇; 达那唑

中图分类号: R286.02

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)03-0604-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.03.015

Detection of 15 afrodyn drugs illegally added in sex-enhancing product by HPLC-MS/MS with solid nuclear particle chromatographic column

LI Jiong, JIN Meng-na, LI Wei, WANG Jiao-fei, QIU Hong-yu

Hangzhou Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310017, China

Abstract: **Objective** To develop an HPLC-MS/MS method with solid nuclear particle chromatographic column to determine 15 afrodyn drugs illegally added in sex-enhancing product. **Methods** The analysis was performed by an HPLC-MS/MS system, with Cortecs-C₁₈ (150 mm × 4.6 mm, 2.7 μm) column. Multiple-reaction monitoring (MRM) was performed to identify and quantify phentolamine mesylate, noracetildenafil, acetildenafil, vardenafil, sildenafil, hydroxyhomosildenafil, homosildenafil, aminotadalafil, tadalafil, thioaildenafil, pseudovardenafil, norneosildenafil, methyltestosterone, stanazolol and danazol, which were extracted with methanol by ultrasonic. **Results** The linear calibration curves of 15 chemical components mentioned above were obtained at $r^2 \geq 0.9954$ with better separation degree and wide linear range. The precision of the method was shown by RSD ($n = 6$) from six estimated values ranged from 0.9% to 3.3%. The recovery rates determined at three adding concentrations were from 88.3% to 109.5% and the RSD was from 0.9% to 5.2%. The range of limit of quantitation (LOQ) were from 0.015 μg/mL to 0.30 μg/mL and The RSD of inter-day and intra-day precision were from 0.9% to 4.2% and from 1.0% to 4.5%, respectively; Twenty batches of positive samples of 25 batches of sex-enhancing products were detected to be added with sildenafil and with an unqualified rate of 80%. **Conclusion** The method is specific and simple to detect that 15 afrodyn drugs were added illegally in sex-enhancing product. At the same time, the high positive detection rate should attract the attention of the department concerned, and the corresponding policies should be issued to guarantee the health and safety of the people.

收稿日期: 2017-05-11

基金项目: 浙江省食品药品监管系统科技计划项目 (SP2018031)

作者简介: 励炯 (1983—), 男, 硕士研究生, 副主任技师, 主要从事食品、保健品、药品检验。

Tel: (0571)85463893 E-mail: jokelee2@126.com

Key words: solid nuclear particle chromatographic column; HPLC-MS/MS; sex-enhancing product; afrodyn; added illegally; phentolamine mesylate; noracetildenafil; acetildenafil; vardenafil; sildenafil; hydroxyhomosildenafil; homosildenafil; aminotadalafil; tadalafil; thioildenafil; pseudovardenafil; norneosildenafil; methyltestosterone; stanozolol; danazol

近年来一些不法分子利用在保健食品等产品里添加化学药品来冒充药品,通过宣传产品的功能主治和药用疗效等方式,来误导和欺骗消费者,这类案件也就是所谓的非药品冒充药品案件,近几年此类案件最多涉及的产品就是所谓的“性保健品”。这些性保健品市面层出不穷,主要以网络和电话销售为主,特点是其包装以及产品名称有明显的性暗示,比如“美国伟哥”“植物伟哥”“连战 7 天”等。这类产品均宣称无副作用、功效强劲,其实非法添加了壮阳类化学药物,而服用非法添加这些药物成分的性保健品,可引起头痛、昏眩、眼花及掩盖心血管的发生,严重的可导致高血压或发生猝死,严重危害人体健康^[1-2]。近年来有很多报道讨论保健食品以及中成药中非法添加化学成分的测定^[2-17]。实心核颗粒色谱技术是近几年开发的色谱填充新技术,该技术优化了高效液相色谱仪运行背压,通过提高分离度以及峰容量实现了普通高效液相色谱仪分离效率的最大化,使得分析效率能媲美超高效液相色谱,而且通用性和普及性更强。本实验将实心核颗粒色谱技术应用于 HPLC-MS/MS 来同时快速检测性保健中的 15 种壮阳类化学成分。

1 材料与方法

1.1 仪器

高效液相色谱-串联四级杆质谱联用仪,配 Agilent 1260 高效液相色谱仪、Agilent 6410 串联四级杆质谱仪,美国 Agilent 公司; Mili-Q 去离子水发生器,美国 Millipore 公司。

1.2 样品与试剂

实验共测定 25 批次性保健品,均为杭州市市场监督管理局抽样所得。对照品甲磺酸酚妥拉明(批号 100110-200602,质量分数 99.9%)、甲睾酮(批号 100172-200503,质量分数 100%)、司坦唑醇(批号 100209-201003,质量分数 99.8%)、达那唑(批号 100126-200402,质量分数 99.3%)均购自中国食品药品检验研究院,那红地那非(批号 1591-080A3,质量分数 99.2%)、红地那非(批号 1218-018A12,质量分数 99.8%)、伐地那非(批号 1132-035A1,质量分数 99.7%)、西地那非(批号 1358-057A1,质量分数 100%)、羟基豪莫西地那非(批号 1199-001A1,质量分数 98.5%)、豪莫西地那非(批

号 1220-030A3,质量分数 99.2%)、氨基他达拉非(批号 1638-004A2,质量分数 99.7%)、他达拉非(批号 1156-051A1,质量分数 99.7%)、硫代艾地那非(批号 1214-006A3,质量分数 99.5%)、伪伐地那非(批号 1217-011A2,质量分数 99.5%)、那莫西地那非(批号 1646-055A2,质量分数 99.9%)均购自加拿大 TLC 药品标准品公司。甲酸为分析纯,甲醇为色谱纯。

1.3 色谱条件

色谱柱为 CORTECS-C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm); 流动相为 0.1% 甲酸水溶液-甲醇,梯度洗脱程序: 0~15 min, 50%~90% 甲醇; 15~20 min, 90%~100% 甲醇; 20~25 min, 100%~50% 甲醇; 柱温 40 ℃; 体积流量 0.3 mL/min; 进样量 10 μL。

1.4 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源 (ESI), 正离子检测方式 (ESI⁺); 多反应监测 (MRM 模式); 用分段 MRM 模式进行扫描; 干燥气温度 350 ℃; 干燥气体积流量 10 L/min; 喷雾器压力 200 kPa; 毛细管电压 4 kV; 校准方法: 质量轴自动调谐校正; 15 种壮阳类化学成分其他质谱分析参数详见表 1。

1.5 对照品溶液的制备

分别精密称取 15 种对照品各约 10 mg, 置于 25 mL 量瓶中, 加甲醇配制成各约 0.4 mg/mL 的对照品储备溶液。分别精密吸取上述对照品储备溶液 0.025、0.05、0.1、0.25、0.5 mL 置于 10 mL 量瓶中, 加甲醇稀释定容, 作为系列对照品溶液。

1.6 供试品溶液的制备

取本品 1 g, 置 50 mL 量瓶中, 加甲醇约 25 mL, 超声 30 min (100 W, 56 kHz), 冷却, 加流动相稀释至刻度。用 0.2 μm 滤膜滤过。由于阳性样品(有检出壮阳类化学成分的性保健品)中检出的各组分质量浓度差异较大, 可适当增加取样量或者适当稀释样液, 使其最终质量浓度在线性范围内。

2 结果

2.1 色谱结果

取已制备的 15 种对照品混合溶液, 进样 5 μL, 采用实心核颗粒色谱柱 CORTECS-C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm) 进行分离, 结果见图 1。可以看出西地那非、羟基豪莫西地那非和豪莫西地那非 3

表 1 15 种壮阳类化学成分的质谱分析参数

Table 1 MS parameters for 15 afrodyn drugs

成分	监测离子对 (m/z)	裂解电压/V	碰撞能量/eV	成分	监测离子对 (m/z)	裂解电压/V	碰撞能量/eV
甲磺酸酚妥拉明	282.2→212.2*	120	30	他达拉非	390.2→268.2*	120	10
	282.2→120.1		30		390.2→169.2		40
那红地那非	453.4→297.3*	120	45	硫代艾地那非	505.3→299.2*	120	45
	453.4→166.2		50		505.3→99.2		45
红地那非	467.4→111.2*	100	40	伪伐地那非	459.9→151.2*	100	40
	467.4→297.2		40		459.9→312.3		40
伐地那非	489.4→151.2*	120	40	那莫西地那非	460.3→312.2*	100	45
	489.4→312.3		40		460.3→283.2		45
西地那非	475.4→58.2*	120	40	甲睾酮	303.3→109.2*	120	25
	475.4→283.2		45		303.3→97.2		25
羟基豪莫西地那非	505.4→283.2*	120	40	司坦唑醇	329.4→81.2*	120	50
	505.4→311.2		35		329.4→95.2		45
豪莫西地那非	489.4→72.2*	120	45	达那唑	338.4→91.2*	120	50
	489.4→283.3		45		338.4→148.2		30
氨基他达拉非	391.2→269.2*	120	10				
	391.2→169.2		30				

*为定量离子对

* the ion pair for quantitation

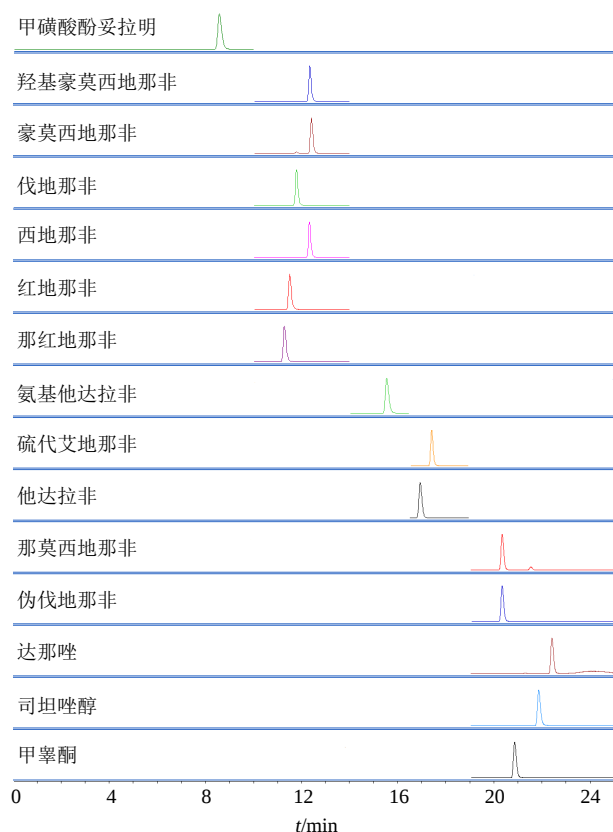


图 1 15 种壮阳类化学成分的 MRM 离子图

Fig. 1 MRM ion graphs of 15 afrodyn drugs

个色谱峰由于化学性质相似, 保留时间基本一致, 同时伪伐地那非和那莫西地那非保留时间也基本一致, 本实验用跟混合对照品溶液质量浓度相同的单标去验证, 结果发现保留时间相似的几个成分彼此未出现竞争性抑制效果。

2.2 线性关系考察、检测限和定量限

取已制备的对照品系列溶液, 分别进样 5 μL , 以各组分的谱峰峰面积为纵坐标 (Y), 对照品质量浓度为横坐标 (X) 进行线性关系考察, 结果见表 2。

取空白样品 (阳光男人火力胶囊, 云南省大理市纳尔斯生物有限公司, 检验结果为阴性) 1 g, 加入适当稀释的混合对照品溶液, 按“1.6”项方法制备供试品溶液, 得信噪比为 3 和 10 时分别为 15 种壮阳非法添加成分的检测限与定量限, 结果见表 2。

2.3 方法稳定性试验

称取空白样品 (阳光男人火力胶囊, 云南省大理市纳尔斯生物有限公司, 检验结果为阴性) 1 g, 加入适量的混合对照品溶液, 使供试品溶液加样质量浓度为 8 $\mu\text{g/mL}$, 1 日内 5 次重复进样峰面积的 RSD 作为日内精密度, 以 3 d 重复进样 (每天重复进样 3 次) 峰面积的 RSD 作为日间精密度, 考察方法的稳定性。结果见表 2。

2.4 重复性试验

取空白样品,加入适当稀释的混合对照品溶液,使样品中最终质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$,按样品制备方法重复制备 6 份,测定这 15 种成分的量,重复性结果见表 2。

2.5 方法回收率试验

取空白样品(阳光男人火力胶囊,云南省大理

市纳尔斯生物有限公司,检验结果为阴性),每份称取样品 1 g,分别加入适量的混合对照品溶液,使供试品溶液加样质量浓度分别为低、中、高(约 2、8、15 $\mu\text{g/mL}$),平行 3 份,按样品制备方法制备供试品溶液,检测其中各成分量,计算回收率,结果见表 3。

2.6 样品定性检测

本方法采用 MRM 模式检测,每 1 成分都有 2

表 2 15 种壮阳类化学成分的线性关系、检测限、定量限和重复性

Table 2 Linear regression results, LOD, LOQ, and reproducibility of 15 afrodyn drugs

成分	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	线性方程	R^2	检测限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	重复性 RSD ($n=6$)/%	精密度 RSD/%		
							日内 ($n=5$)	日间 ($n=9$)	
甲磺酸酚妥拉明	1.02~20.4	$Y=1\ 034\ 502\ X+716\ 872$	0.998 1	0.004	0.015	2.4	3.2	1.8	
那红地那非	1.07~21.4	$Y=39\ 210\ X+10\ 449$	0.998 4	0.100	0.300	1.5	1.4	1.0	
红地那非	1.05~21.0	$Y=55\ 182\ X+26\ 221$	0.997 3	0.080	0.250	1.2	2.9	2.8	
伐地那非	1.14~22.8	$Y=197\ 452\ X+10\ 569$	0.999 2	0.020	0.060	2.4	4.2	2.5	
西地那非	1.11~22.2	$Y=311\ 237\ X-770$	0.999 8	0.020	0.060	2.9	1.7	3.2	
羟基豪莫西地那非	1.29~25.8	$Y=40\ 553\ X+6\ 190$	0.998 5	0.100	0.300	1.8	0.8	1.9	
豪莫西地那非	1.02~20.4	$Y=286\ 124\ X+13\ 714$	0.999 6	0.015	0.050	1.0	1.1	2.8	
氨基他达拉非	1.22~24.4	$Y=123\ 345\ X+14\ 714$	0.999 0	0.030	0.100	2.8	3.5	2.7	
他达拉非	1.15~23.0	$Y=142\ 293\ X+49\ 118$	0.996 7	0.030	0.100	3.9	3.7	3.4	
硫代艾地那非	1.09~21.8	$Y=152\ 560\ X+53\ 596$	0.997 0	0.030	0.090	2.0	2.5	4.5	
伪伐地那非	1.37~27.4	$Y=1\ 328\ 004\ X+653\ 487$	0.998 3	0.004	0.020	0.9	2.9	1.9	
那莫西地那非	1.07~21.4	$Y=458\ 117\ X+206\ 392$	0.996 7	0.010	0.030	2.8	4.1	3.3	
甲睾酮	1.13~22.6	$Y=143\ 943\ X+118\ 864$	0.998 4	0.030	0.100	3.3	2.2	4.0	
司坦唑醇	1.21~24.2	$Y=1\ 007\ 600\ X+773\ 902$	0.996 0	0.004	0.020	1.9	0.9	4.3	
达那唑	1.03~20.6	$Y=43\ 228\ X+38\ 636$	0.995 4	0.100	0.300	1.5	1.8	2.9	

表 3 回收率试验结果 ($n=3$)

Table 3 Results of test of recovery rates ($n=3$)

成分	添加质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	平均回 收率/%	RSD/ %	成分	添加质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	平均回 收率/%	RSD/ %	成分	添加质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	平均回 收率/%	RSD/ %
甲磺酸酚妥拉明	2.04	92.4	3.1	羟基豪莫西地那非	2.58	92.3	3.2	伪伐地那非	2.74	88.7	4.5
	8.16	90.8	4.6		10.30	90.1	2.9		11.00	98.7	2.0
	15.30	95.6	0.9		19.40	95.7	1.1		20.60	95.1	1.9
那红地那非	2.14	98.5	3.7	豪莫西地那非	2.04	95.6	4.3	那莫西地那非	2.14	90.1	2.4
	8.56	98.8	1.5		8.16	109.5	4.0		8.56	108.7	3.5
	16.10	106.4	2.2		15.30	97.2	2.5		16.00	102.2	3.6
红地那非	2.10	91.7	4.4	氨基他达拉非	2.44	103.6	3.1	甲睾酮	2.26	98.9	1.5
	8.40	95.6	1.7		9.76	92.8	0.9		9.04	100.7	1.9
	15.80	97.9	1.5		18.30	90.9	2.9		16.90	93.4	2.8
伐地那非	2.28	89.6	5.2	他达拉非	2.30	92.4	5.0	司坦唑醇	2.42	86.7	3.9
	9.12	95.2	2.9		9.20	88.3	1.9		9.68	90.7	2.8
	17.10	101.1	3.3		17.20	105.6	3.9		18.20	90.1	5.1
西地那非	2.22	95.3	1.2	硫代艾地那非	2.18	95.7	4.1	达那唑	2.06	106.7	1.6
	8.88	99.2	0.9		8.72	104.5	1.8		8.24	95.5	3.9
	16.70	98.4	1.4		16.40	97.6	1.7		15.40	96.7	2.7

个检测通道, 每 1 通道对应 1 个监测离子对。样品检测时, 若某 1 成分对应的多个通道中均出现与对照品保留时间一致的色谱峰, 并且这几个子离子的相对丰度与对照品一致, 则可判定样品中检出该成分。各成分的丰度数据均符合欧盟 2002/657/EC 法规关于定性判断时相对离子丰度得允许偏差范围, 可判断这些子离子的相对丰度一致。

2.7 样品定量检测

根据定量监测离子对的离子流图中谱峰峰面积外标法计算样品中 15 种壮阳类化学成分的量。定量结果见图 2 (样品 5) 和表 4。25 批次样品中检出 20 批次的阳性样品, 不合格率为 80%, 其中检出成分均为西地那非, 说明现在性保健品中普遍违法添加的为西地那非化学成分。

3 讨论

本课题组近年来在实际检验过程中发现一些生产性保健品的不法厂家, 为了既使产品有效果, 以提高销售量, 又要规避添加违法化学成分带来的法

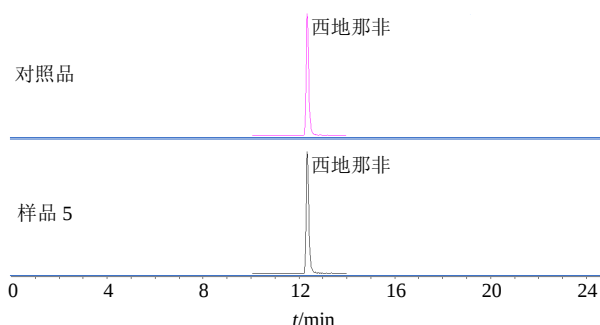


图 2 样品 5 中检出西地那非 MRM 离子图

Fig. 2 MRM ion graphs of sildenafil in sample 5

表 4 样品中 15 种壮阳类化学成分的分析结果

Table 4 Detection results of 15 afrodyn drugs in samples

序号	样品名称	批号	标示生产单位	检出壮阳化学成分/(mg·g ⁻¹)
1	虫草鹿鞭丸	/	西藏尼玛生物工程有限公司	西地那非 55.109
2	硬特快	/	香港鑫盛生物科技研发中心	西地那非 72.520
3	袋鼠精	/	香港贝尔生物开发公司	西地那非 88.441
4	金伟哥 VGA	20140203	上海端姿生物科技有限公司	西地那非 67.872
5	延时伟哥	/	西藏本源生物制品有限公司	西地那非 81.603
6	MACA 极品玛卡	15064236	西藏宏盛堂生物科技有限公司	西地那非 0.956
7	一想就硬	/	美国保罗生物科技(集团)有限公司香港分公司	西地那非 125.074
8	蚁力神	/	西藏力健生物科技有限公司	西地那非 283.755
9	狼 1 号	/	佳木斯市高新制药总厂	西地那非 416.571
10	神力金枪丸	10032755	香港九都缘国际生物医药(集团)有限公司	西地那非 32.632
11	袋鼠性活素	20150915	香港九都缘国际生物医药(集团)有限公司	西地那非 34.169
12	壮腰补肾软胶丸	20150807	深圳健生堂生物科技有限公司	西地那非 262.433
13	增粗延时王	/	香港鑫盛生物科技研发中心	西地那非 145.815
14	金枪不倒	/	西藏万富生物科技有限公司	西地那非 263.357
15	增大增粗丸	/	西藏万富生物科技有限公司	西地那非 236.042
16	德国黑蚂蚁	/	青海西宁市艾力达生物技术有限公司	西地那非 193.890
17	鹿血片	20160808	香港九龙草药集团有限公司	西地那非 126.079
18	百度增粗延时片	20160308	香港信诚生物技术有限公司	西地那非 85.053
19	双效硬得快	/	西藏尼玛生物工程有限公司	西地那非 127.382
20	威哥王	/	锦州市中美保健品厂	未检出
21	阳光男人火力胶囊	/	云南省大理市纳尔斯生物有限公司	未检出
22	中华牛宝	/	西藏神龙生物科技有限公司	未检出
23	海狗十八鞭	/	西藏神龙生物科技有限公司	未检出
24	霸道的温柔	/	北京阳春工贸有限公司	未检出
25	老中医补肾丸	/	香港威信生物技术公司	西地那非 8.737

律惩治。为了使产品抽检结果为阴性,将胶囊剂的内容物填充成空白的填充料,但在胶囊壳上动心思,在胶囊壳的生产过程中添加化学药物,还有一些产品除了包装标示的规格外,还附带会有赠送装,厂家会在赠送的产品中添加化学药物,另外有些厂家投机取巧,在同一批产品中部分添加、部分不添加。所以在性保健品非法添加检测时,应做到取样全面,整体取样,可服用部分均需要考虑。

本实验建立了性保健品中非法添加 15 种壮阳类化学成分的定性定量检测方法,简捷快速,灵敏度高,抗干扰能力强,可满足实际样品检测的需要。采用了实心核颗粒色谱技术作为分离手段,可用常规的高效液相色谱-质谱联用法来进行快速筛选和鉴定,避免了超高效液相色谱仪在进行较复杂的基质分析以及采用较高浓度盐溶液作为流动相的时会遇到管路堵塞的问题,在实际应用中效果良好。

参考文献

- [1] 符江,荆文光,章军,等. 中药中非法添加问题研究现状与分析 [J]. 中草药, 2014, 45(3): 437-442.
- [2] He X, Xi C, Tang B, et al. Simultaneous determination of 30 hormones illegally added to anti-ageing functional foods using UPLC-MS/MS coupled with SPE clean-up [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2014, 31(10): 1625-1638.
- [3] 励炯,沈国芳,朱建,等. UPLC-MS/MS 法测定抗风湿中成药中非法添加 8 种抗风湿性化学成分 [J]. 中草药, 2014, 45(18): 2647-2651.
- [4] 励炯,朱建,沈国芳,等. UPLC-MS/MS 测定抗风湿中成药中非法添加布洛芬、双氯芬酸钠和吲哚美辛 [J]. 中国现代应用药学杂志, 2014, 31(10): 1234-1238.
- [5] 蒋丽萍,屠婕红,徐宏祥,等. UPLC-MS/MS 法测定抗疲劳类保健食品中非法添加的 9 种壮阳类化学药物 [J]. 中草药, 2015, 46(15): 2238-2245.
- [6] Woo H, Kim J W, Han K M, et al. Simultaneous analysis of 17 diuretics in dietary supplements by HPLC and LC-MS/MS [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2013, 30(2): 209-217.
- [7] Cho S H, Park H J, Lee J H, et al. Monitoring of 35 illegally added steroid compounds in foods and dietary supplements [J]. *Food Addit Contam Part A*, 2014, 31(9): 1470-1475.
- [8] 黄越燕,屠婕红,徐宏祥,等. UPLC-MS-MS 法快速测定中药及保健食品中非法添加 17 种抗炎镇痛类化学药的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(2): 246-254.
- [9] 朱峰,阮丽萍,马永建,等. 超高效液相色谱-串联质谱联用法同时检测降糖类和减肥类保健食品中 20 种非法添加的化学降糖药物 [J]. 色谱, 2014, 32(1): 13-20.
- [10] 詹淑玉,朱琦峰,徐宏祥,等. UPLC-MS/M 法快速测定减肥类中成药及保健食品中非法添加 15 种化学药的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(17): 3023-3031.
- [11] 李丹,文红梅,崔福春,等. LC-MS/MS 法快速测定中成药、保健食品中非法添加的 36 种化学成分 [J]. 药物分析杂志, 2010, 30(8): 1527-1532.
- [12] 励炯,曹青文,王娇斐,等. 基于实心核颗粒色谱技术结合 HPLC 法快速测定保健食品中非法添加 13 种降糖化学成分 [J]. 中草药, 2017, 48(13): 2666-2673.
- [13] 汪建君,陈惠玲. HPLC-PDA 法检测正天丸和正天胶囊中 6 种非法添加色素 [J]. 药物评价研究, 2013, 36(1): 51-53.
- [14] 丁宝月,屠婕红,薛磊冰,等. UPLC-MS/MS 法快速测定降压类中成药及保健食品中非法添加的 34 种化学药的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(5): 688-696.
- [15] 朱健,裘一婧,沈国芳,等. UPLC-MS/MS 法快速测定减肥类保健食品中 13 种非法添加化学成分 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 509-515.
- [16] 黄芳,吴惠勤,朱志鑫,等. 液相色谱-串联质谱法快速筛查减肥类中药及保健品中非法添加 30 种化学药 [J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 2-8.
- [17] 刘芸,丁涛,廖雪晴,等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱法快速筛查中成药和保健食品中非法添加的 42 种化学药物 [J]. 分析化学, 2016, 44(3): 423-429.