

附件

食品中那非类物质的测定

(BJS 201805)

1 范围

本标准规定了食品（含保健食品）基质中 90 种那非类物质的超高效液相色谱-串联质谱测定方法。

标准中方法一超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法，适用于饮料、果冻、蛋白粉、牡蛎粉、饼干、糖果、酒类及咖啡等食品（含与上述基质相同的保健食品及片剂、胶囊、软胶囊等剂型）中 90 种那非类物质的定性和定量测定。

标准中方法二超高效液相色谱-串联高分辨质谱法，适用于饮料、果冻、蛋白粉、牡蛎粉、饼干、糖果、酒类及咖啡等食品（含与上述基质相同的保健食品及片剂、胶囊、软胶囊等剂型）中 90 种那非类物质的筛查和定性确证。

方法一 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法

2 原理

试样经甲醇超声提取，过滤后，滤液供超高效液相色谱—三重四极杆串联质谱仪测定，外标法定量。

3 试剂和材料

注：水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 甲醇（ CH_3OH ）：质谱级。

3.1.2 甲酸（ HCOOH ）：质谱级。

3.1.3 乙酸乙酯（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ）：分析纯。

3.1.4 盐酸（ HCl ）：分析纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 0.1%甲酸水溶液：取甲酸 1mL 用水稀释至 1000mL，用滤膜（4.3）过滤后备用。

3.2.2 盐酸甲醇溶液（1+99）：取盐酸 1mL 用甲醇稀释至 100mL。

3.2.3 甲醇水溶液（1+1）：将甲醇与水等体积混合。

3.3 标准品

西地那非等 90 种物质标准品的中文名称、英文名称、CAS 登录号、分子式、相对分子量见附录 A 表 A.1，纯度 $\geq 98\%$ 。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 标准储备液(200 µg/mL): 分别精密称取 Lodenafil carbonate (46 罗地那非碳酸酯)、Sildenafil dimer impurity (63 西地那非二聚体杂质)、Vardenafil dimer (69 伐地那非二聚体) 标准品 (3.3) 各 10mg, 用盐酸甲醇溶液 (1+99) 溶解并稀释至 50mL, 摇匀; 分别精密称取其余 87 种标准品 (3.3) 各 10 mg, 用甲醇溶解并稀释至 50mL, 摇匀, 制成浓度为 200 µg/mL 标准储备液。-20 °C 避光贮存, 有效期 3 个月。

3.4.2 混合标准中间工作溶液(1 µg/mL): 分别准确吸取标准储备液(200 µg/mL)(3.4.1)各 0.1 mL, 用甲醇稀释至 20mL, 摇匀, 制成 1 µg/mL 的混合标准工作溶液。临用新制。根据化合物保留时间适当分组。

3.4.3 混合标准工作溶液: 分别准确吸取混合标准中间工作液 (1 µg/mL) (3.4.2) 适量, 用甲醇水溶液 (1+1) (3.2.3) 稀释, 摇匀, 作为系列混合标准工作溶液, 浓度依次为各化合物 2 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、20 µg/L、50 µg/L, 临用新制或依仪器响应情况配制适当浓度的混合标准工作溶液。或根据需要采用空白基质提取液 (5.1.4), 配制适当浓度的基质混合标准工作溶液。

4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱-串联质谱仪, 配电喷雾 (ESI) 离子源。

4.2 天平: 感量分别为 0.01 mg 和 0.1 mg。

4.3 微孔滤膜: 0.22µm, 有机相型。

4.4 离心机: 转速≥4 000 r/min。

4.5 超声波清洗器。

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 固态或半固态试样

取固态试样 (蛋白粉、牡蛎粉、饼干、糖果、咖啡及含与上述基质相同的保健食品及片剂、胶囊等剂型) 适量混匀, 研细, 或取半固态试样 (果冻) 适量混匀, 精密称取 1g (精确至 0.001 g) 置于 50 mL 容量瓶中, 加甲醇 (3.1.1) 适量, 超声提取 15 min, 放冷至室温, 用甲醇 (3.1.1) 定容, 转移至 50 mL 离心管中, 4 000 r/min 离心 5 min, 上清液经微孔滤膜过滤 (4.3), 取续滤液, 根据实际浓度用甲醇水溶液 (1+1) (3.2.3) 适当稀释至线性范围内, 备用。

5.1.2 液态试样

取试样 (饮料、酒) 适量摇匀, 准确吸取 1mL 置于 50 mL 容量瓶中, 加甲醇 (3.1.1) 适量, 超声提取 15 min, 放冷至室温, 用甲醇 (3.1.1) 定容, 经微孔滤膜 (4.3) 过滤, 取续滤液, 根据实际浓度用甲醇水溶液 (1+1) (3.2.3) 适当稀释至线性范围内, 备用。

5.1.3 油脂基质 (软胶囊) 试样

取试样 (软胶囊) 适量混匀, 精密称取 1g (精确至 0.001 g) 置于 50 mL 容量瓶中, 加乙酸

乙酯 5mL, 振摇, 使其分散, 加甲醇 (3.1.1) 适量, 超声提取 15 min, 放冷至室温, 用甲醇 (3.1.1) 定容, 转移至 50 mL 离心管中, 4 000 r/min 离心 5 min, 上清液经微孔滤膜过滤 (4.3), 取续滤液, 根据实际浓度用甲醇水溶液 (1+1) (3.2.3) 适当稀释至线性范围内, 备用。

5.1.4 空白基质提取液

称取空白试样适量, 与试样同法处理, 制得空白基质提取液。

5.1.5 空白溶液

不加试样, 与试样同法处理, 制得空白溶液。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 色谱条件

- a) 色谱柱: Agilent Eclipse Plus C18 (3.0×150 mm, 1.8 μm), 或性能相当者。
- b) 流动相: A 为 0.1% 甲酸水溶液 (3.2.1), B 为甲醇 (3.1.1), 梯度洗脱程序见表 1。
- c) 流速: 400 μL/min。
- d) 柱温: 35°C。
- e) 进样量: 5 μL。

表 1 梯度洗脱程序表

梯度时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	90	10
1	50	50
16	35	65
19	2	98
22	2	98
22.1	90	10
25	90	10

5.2.2 质谱条件

- a) 离子源: 电喷雾离子源 (ESI 源)。
- b) 检测方式: 多反应离子监测 (MRM)。
- c) 碰撞气为高纯氮气, 干燥气、雾化气、鞘气等均为氮气或其他合适气体, 使用前应调节相应参数使质谱灵敏度达到检测要求, 毛细管电压、干燥气温度、鞘气温度、鞘气流量、喷嘴电压、碰撞能量、碎裂电压等参数应优化至最佳灵敏度, 监测离子对和定量离子对等信息详见附录 B。

5.3 定性测定

按照超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱条件测定试样和标准工作溶液, 记录试样和标准溶液中各化合物的色谱保留时间, 当试样中检出与某标准品色谱峰保留时间一致的色谱峰 (变化范围在 ±2.5% 之内), 并且试样色谱图中所选择的监测离子对的相对丰度比与相当浓度标准溶液的高

子相对丰度比 (k) 的偏差不超过表 2 规定的范围, 可以确定试样中检出相应化合物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (%)	k > 50%	50% ≥ k > 20%	20% ≥ k > 10%	k ≤ 10%
允许的最大偏差 (%)	± 20	± 25	± 30	± 50

5.4 定量测定

5.4.1 标准曲线的制作

将混合标准工作溶液 (3.4.3) 分别按仪器参考条件 (5.2) 进行测定, 得到相应的标准溶液的色谱峰面积。以混合标准工作溶液的浓度为横坐标, 以定量离子的色谱峰的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。

5.4.2 试样溶液的测定

将试样溶液 (5.1.1-5.1.3) 按仪器参考条件 (5.2) 进行测定, 得到样品溶液中对应组分的色谱峰面积。根据标准曲线得到待测液中组分的浓度, 平行测定次数不少于两次。

对照品色谱图参见附录 D。

5.4.3 空白溶液的测定

空白溶液 (5.1.5) 同试样溶液测定步骤操作。

6 结果计算

将液相色谱-质谱测得浓度代入下式计算含量:

$$X = \frac{c \times V}{m \times 1000} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X — 试样中各待测物的含量, 单位为毫克每千克或毫克每升 (mg/kg 或 mg/L);
- c — 从标准曲线中读出的供试品溶液中各待测物的浓度, 单位为微克每升 (μg/L);
- V — 样液最终定容体积, 单位为毫升 (mL);
- m — 试样溶液所代表的质量, 单位为克 (g 或 L);
- f — 稀释倍数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示, 结果保留三位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

8 其他

当称样量为 1 g (精确至 0.001g) 或 1mL, 定容体积为 50mL 时, 本方法中 90 种那非类物质的检出限均为为 0.05~1mg/kg 或 0.05~0.25 mg /L, 定量限为 0.1~2.5mg/kg 或 0.1~0.5mg /L。详见附录 C 表 C.1。

空白试验应无干扰。

方法二 超高效液相色谱-串联高分辨质谱法

2 原理

试样经甲醇超声提取，过滤后，滤液供高效液相色谱-串联高分辨质谱测定，比较供试品与标准品的保留时间、一级质谱图和二级质谱图进行筛查和定性确证。

3 试剂和材料

注：水为GB/T 6682规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 乙腈 (C_2H_3N): 质谱级。

3.1.2 甲酸 ($HCOOH$): 质谱级。

3.1.3 甲醇 (CH_3OH): 分析纯。

3.1.4 乙酸乙酯 ($C_4H_8O_2$): 分析纯。

3.1.5 盐酸 (HCl): 分析纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 0.1%甲酸水溶液：取甲酸 1mL 用水稀释至 1000mL，用滤膜（4.3）过滤后备用。

3.3 标准品

同方法一 3.3 标准品项下。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 标准储备液 (200 $\mu\text{g/mL}$): 同方法一 3.4.1 标准储备液项下。

3.4.2 混合标准工作溶液 (1 $\mu\text{g/mL}$): 同方法一 3.4.2 混合标准中间工作溶液项下。或依仪器响应情况配制至适当浓度。根据化合物保留时间和仪器扫描速度适当分组。

4 仪器和设备

4.1 高效液相色谱-串联高分辨质谱仪，配有电喷雾 (ESI) 离子源。

4.2 天平：感量分别为 0.1 mg 和 1 mg。

4.3 滤膜：0.22 μm ，有机相型。

4.4 超声波发生器。

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 试样处理

同方法一试样制备 5.1.1~5.1.3 项下，根据实际浓度适当稀释，备用。

5.1.2 空白溶液制备

同方法一空白溶液制备 5.1.5 项下。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 色谱条件

- a) 色谱柱：Agilent Poroshell 120 SB-C₁₈ (3.0×75 mm, 2.7μm)，或性能相当者。
- b) 流动相：A 为 0.1% 甲酸水溶液 (3.2.1)，B 为乙腈 (3.1.1)，梯度洗脱程序见表 3。
- c) 流速：0.4mL/min。
- d) 柱温：30℃。
- e) 进样量：1μL。

表 3 梯度洗脱程序表

梯度时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	95	5
15	2	98
17	2	98
17.5	95	5
20	95	5

5.2.2 质谱条件

- a) 离子源：电喷雾离子源 (ESI 源)。
- b) 干燥气、雾化气、鞘气、碰撞气等均为高纯氮气或其他合适气体，使用前应调节相应参数使质谱灵敏度达到检测要求，毛细管电压、干燥气温度、鞘气温度、鞘气流量、喷嘴电压、碰撞能量、碎裂电压等参数应优化至最佳灵敏度，母离子及碎片离子等参考信息详见附录 E 表 E.1。

6 定性判定

按照超高效人液相色谱-串联高分辨质谱条件测定试样 (5.1.1) 和混合标准工作溶液 (3.4.2)，记录试样和混合标准工作溶液中各化合物的色谱峰保留时间及多级质谱图，当试样中检出与某标准品色谱峰 (或由标准品建立的谱库) 保留时间一致的色谱峰，并且与标准品母离子精确分子量误差不超过百万分之五，主要碎片离子精确分子量误差不超过百万分之十，即可以确定试样中检出相应化合物。

7 检测方法的灵敏度和专属性

7.1 灵敏度

当取样量为 1 g 或 1 mL，定容体积为 50 mL 时，本方法中 90 种化合物的检出限为 0.1~70mg/kg

或 0.1~50mg/L, 详见附录 F 表 F.1。

7.2 专属性

取空白溶液（5.1.2）进样测定，应无干扰。

取混合标准工作溶液（3.4.2）进样测定，各化合物之间应无互相干扰，同分异构体应可通过保留时间或二级质谱图进行区分。

附录 A

西地那非等 90 种化合物相关信息

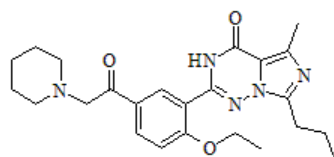
表A.1 90种化合物英文名称、中文名称、分子式、CAS号、相对分子质量

序号	英文名	中文名	分子式	CAS 号	分子量
1	Sildenafil	西地那非	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	139755-83-2	474.6
2	Tadalafil	他达拉非	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₄	171596-29-5	389.4
3	Imidazosagatriazinone	脱硫伐地那非	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂	139756-21-1	312.4
4	Gildenafil	庆地那非	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₃	147676-66-2	354.4
5	Acetil acid	那非乙酰胺	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄	147676-78-6	356.4
6	Xanthoanthrafil	苯酰胺那非	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₆	1020251-53-9	389.4
7	Aminotadalafil	氨基他达拉非	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₄	385769-84-6	390.4
8	Chloropretadalafil	他达拉非甲基氯化物	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₅	171489-59-1	426.8
9	Piperiacetildenafil	苯噻啉红地那非	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₃	147676-50-4	437.5
10	Noracetildenafil	那红地那非	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₃	949091-38-7	452.5
11	Carbodenafil	卡巴地那非	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₃	944241-52-5	452.5
12	Pseudovardenafil	伪伐地那非	C ₂₂ H ₂₉ N ₅ O ₄ S	224788-34-5	459.6
13	Norneosildenafil	那莫西地那非	C ₂₂ H ₂₉ N ₅ O ₄ S	371959-09-0	459.6
14	N-Desethylvaridenafil	N-去乙基伐地那非	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	448184-46-1	460.6
15	N-Desmethylsildenafil	N-去甲基西地那非	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	139755-82-1	460.6
16	Acetildenafil	红地那非	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	831217-01-7	466.6
17	Hydroxyacetildenafil	羟基红地那非	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₄	147676-56-0	482.6
18	Avanafil	阿伐那非	C ₂₃ H ₂₆ ClN ₇ O ₃	330784-47-9	484.0
19	Aildenafil	艾地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	496835-35-9	488.6
20	Homosildenafil	豪莫西地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	642928-07-2	488.6
21	Vardenafil	伐地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	224785-90-4	488.6
22	Thiosildenafil	硫代西地那非	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₃ S ₂	479073-79-5	490.6
23	Thiohomosildenafil	硫代豪莫西地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	479073-80-8	504.7
24	Hydroxyvaridenafil	羟基伐地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	224785-98-2	504.6
25	Hydroxyhomosildenafil	羟基豪莫西地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	139755-85-4	504.6
26	Udenafil	乌地那非	C ₂₅ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	268203-93-6	516.7
27	Hydroxythiohomosildenafil	羟基硫代豪莫西地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S ₂	479073-82-0	520.7
28	Norneovardenafil	那莫伐地那非	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄	358390-39-3	356.4
29	Nitrodenafil	硝地那非	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₄	147676-99-1	357.4
30	Nortadalafil	去甲基他达拉非	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₄	171596-36-4	375.4
31	Chlorodenafil	氯地那非	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₄ O ₃	1058653-74-9	388.8

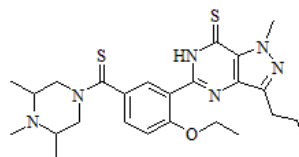
序号	英文名	中文名	分子式	CAS 号	分子量
32	Hydroxychlorodenafil	羟基氯地那非	C ₁₉ H ₂₃ ClN ₄ O ₃	1391054-00-4	390.9
33	N-Butyltadalafil	N-丁基他达拉非	C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O ₄	171596-31-9	431.5
34	Desmethylcarbodenafil	去甲基卡巴地那非	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ O ₃	147676-79-7	438.5
35	Descarbonsildenafil	去碳西地那非	C ₂₁ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	1393816-99-3	462.6
36	Dimethylacetildenafil	二甲基红地那非	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	1290041-88-1	466.6
37	Dithio-desmethylcarbodenafil	二硫代去甲基卡巴地那非	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ OS ₂	1333233-46-7	470.7
38	Oxohongdenafil	酮红地那非	C ₂₅ H ₃₂ N ₆ O ₄	1446144-70-2	480.6
39	N-Octylnortadalafil	N-辛基去甲他达拉非	C ₂₉ H ₃₃ N ₃ O ₄	1173706-35-8	487.6
40	Dioxohongdenafil	双酮红地那非	C ₂₅ H ₃₀ N ₆ O ₅	1609405-33-5	494.5
41	Hydroxythiovaridenafil	羟基硫代伐地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S ₂	912576-30-8	520.7
42	Cyclopentynafil	环戊那非	C ₂₆ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	1173706-34-7	528.7
43	Propoxyphenyl thiohydroxyhomosildenafil	丙氧苯基硫代羟基豪莫西地那非	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ S ₂	479073-90-0	534.7
44	Benzylsildenafil	苄西地那非	C ₂₈ H ₃₄ N ₆ O ₄ S	1446089-82-2	550.7
45	Cinnamylidenafil	桂地那非	C ₃₂ H ₃₈ N ₆ O ₃	1446089-83-3	554.7
46	Lodenafil carbonate	罗地那非碳酸酯	C ₄₇ H ₆₂ N ₁₂ O ₁₁ S ₂	398507-55-6	1035.2
47	Propoxyphenylsildenafil	丙氧苯基西地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	877777-10-1	488.6
48	Depiperazinethiosildenafil	脱哌嗪基硫代西地那非	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂	1353018-10-6	408.5
49	Acetaminotadalafil	乙酰胺基他达拉非	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₅	1446144-71-3	432.4
50	2-Hydroxypropylnortadalafil	2-羟丙基去甲他达拉非	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₅	1353020-85-5	433.5
51	Acetylvaridenafil	乙酰伐地那非	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	1261351-28-3	466.6
52	Propoxyphenyl hydroxyhomosildenafil	丙氧苯基羟基豪莫西地那非	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₅ S	139755-87-6	518.6
53	Propoxyphenyl thioaildenafil	丙氧苯基硫代艾地那非	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₃ S ₂	856190-49-3	518.7
54	Yohimbine	育亨宾	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	146-48-5	354.4
55	Dapoxetine	达泊西汀	C ₂₁ H ₂₃ NO	119356-77-3	305.4
56	N-Desethylacetildenafil	N-去乙基红地那非	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ O ₃	147676-55-9	438.5
57	Desmethylthiosildenafil	去甲基硫代西地那非	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₃ S ₂	479073-86-4	476.6
58	N-Boc-N-desethyl acetildenafil	N-叔丁氧羰基-N-去乙基红地那非	C ₂₈ H ₃₈ N ₆ O ₅	1246820-46-1	538.6
59	N-Ethyltadalafil	N-乙基他达拉非	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₄	1609405-34-6	403.4
60	O-Desethylsildenafil	O-去乙基西地那非	C ₂₀ H ₂₆ N ₆ O ₄ S	139755-91-2	446.5
61	Pyrazole N-desmethylsildenafil	吡唑 N-去甲基西地那非	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	139755-95-6	460.6
62	Isobutylsildenafil	异丁基西地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	1391053-95-4	488.6
63	Sildenafil dimer impurity	西地那非二聚体杂质	C ₃₈ H ₄₆ N ₁₀ O ₈ S ₂	1346602-67-2	835.0
64	Vardenafil oxopiperazine	伐地那非哌嗪酮	C ₂₁ H ₂₆ N ₆ O ₅ S	448184-58-5	474.5
65	Sildenafil N-oxide	西地那非 N-氧化物	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₅ S	1094598-75-0	490.6
66	Vardenafil N-oxide	伐地那非 N-氧化物	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	448184-48-3	504.6
67	2-Hydroxyethylnortadalafil	2-羟乙基去甲他达拉非	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₅	385769-94-8	419.4

序号	英文名	中文名	分子式	CAS 号	分子量
68	Vardenafil acetyl analogue	伐地那非乙酰基类似物	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₃	/	437.5
69	Vardenafil dimer	伐地那非二聚体	C ₃₈ H ₄₆ N ₁₀ O ₈ S ₂	1255919-03-9	835.0
70	Mirodenafil	米罗那非	C ₂₆ H ₃₇ N ₅ O ₅ S	862189-95-5	531.7
71	Mutaprodenafil	亚硝地那非	C ₂₇ H ₃₅ N ₉ O ₅ S ₂	1387577-30-1	629.8
72	Thioquinapiperfil	硫喹哌非	C ₂₄ H ₂₈ N ₆ OS	220060-39-9	448.6
73	Aminosildenafil	氨基西地那非	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₄ S	319491-68-4	405.5
74	Desethylcarbodenafil	去乙基卡巴地那非	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ O ₃	1027192-92-2	424.5
75	Didescarbonylsildenafil	双去碳西地那非	C ₂₀ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	466684-88-8	448.5
76	N-Phenylpropenyltadalafil	N-苯丙烯基他达拉非	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₄	2064212-00-4	504.5
77	N-Desethyl-N-methylvardenafil	N-去乙基-N-甲基伐地那非	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	224785-87-9	474.6
78	Thioaildenafil	硫代艾地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	856190-47-1	504.7
79	Dichlorodenafil	双氯地那非	C ₁₉ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂	1446089-84-4	407.3
80	Piperazonifil	哌唑那非	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₄	1335201-04-1	482.6
81	Propoxyphenyl thiosildenafil	丙氧苯基硫代西地那非	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	479073-87-5	504.7
82	Propoxyphenyl thiohomosildenafil	丙氧苯基硫代豪莫西地那非	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₃ S ₂	479073-88-6	518.7
83	Dithiodesethyl carbodenafil	二硫代去乙基卡巴地那非	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ OS ₂	1610830-81-3	456.6
84	Hydroxythioacetildenafil	羟基硫代红地那非	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃ S	1159977-47-5	498.7
85	Tadalafil dichloro impurity	他达拉非二氯代杂质	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₅	1598416-08-0	461.3
86	Sildenafil impurity 12	西地那非杂质 12	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ OS ₂	/	498.7
87	Demethylpiperaziny sildenafil sulfonic acid	去甲基哌嗪基西地那非磺酸	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₅ S	1357931-55-5	392.1
88	Propoxyphenyl aildenafil	丙氧苯基艾地那非	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ S	1391053-82-9	502.6
89	Sildenafil impurity 14	西地那非杂质 14	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ OS ₂	2146091-79-2	484.7
90	Propoxyphenylisobutyl aildenafil	丙氧苯基异丁基艾地那非	C ₂₅ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	1621873-33-3	516.7

注:



68 Vardenafil acetyl analogue
伐地那非乙酰基类似物
C₂₄H₃₁N₅O₃



86 Sildenafil impurity 12
西地那非杂质 12
C₂₅H₃₄N₆OS₂

附录B

超高效液相-三重四极杆串联质谱参考条件

质谱参考条件

- a. 离子源：电喷雾离子源（ESI）；
- b. 检测方式：多反应监测（MRM）；
- c. 扫描方式：正、负离子模式；
- d. 毛细管电压：3.5kV；
- e. 干燥气温度：325℃；
- f. 干燥气流量：7L/min；
- g. 雾化气压力：40psi；
- h. 鞘气温度：350℃；鞘气流量：11L/min；
- i. 喷嘴电压：正离子：0V；负离子：1000V；
- j. 其他质谱参数见表 B.1。

表 B.1 化合物定性、定量离子和质谱分析参数

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	离子化模式	保留时间 (min)
1	Sildenafil	475.2	283.1	170	46	+	6.42
		475.2	100.1*	170	30	+	
2	Tadalafil	390.2	268*	120	10	+	11.47
		390.2	135	120	26	+	
3	Imidazosagatriazinone	313.2	285.1*	145	26	+	19.98
		313.2	256	145	34	+	
4	Gildenafil	355.2	327.1*	160	26	+	17.81
		355.2	285	160	34	+	
5	Acetil acid	357.2	329.1*	170	26	+	15.38
		357.2	285.1	170	34	+	
6	Xanthoanthrafil	390.2	151*	105	10	+	9.39
		390.2	107	105	74	+	
7	Aminotadalafil	391.1	269*	130	10	+	9.05
		391.1	204	130	66	+	

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	离子化模式	保留时间 (min)
8	Chloropretadalafil	427.1	274	145	34	+	15.57
		427.1	135*	145	18	+	
9	Piperiacetildenafil	438.2	297.1	165	42	+	6.01
		438.2	98.1*	165	34	+	
10	Noracetildenafil	453.3	166	210	58	+	5.78
		453.3	97.1*	210	34	+	
11	Carbodenafil	453.3	339.1*	160	26	+	4.80
		453.3	311.1	160	38	+	
12	Pseudovardenafil	460.2	312.1	215	42	+	19.13
		460.2	151*	215	50	+	
13	Norneosildenafil	460.2	299.1	210	42	+	19.80
		460.2	282.9*	210	42	+	
14	N-Desethylvardenafil	461.2	312.1	195	38	+	5.85
		461.2	151*	195	58	+	
15	N-Desmethylsildenafil	461.2	311.1	180	34	+	6.45
		461.2	283*	180	42	+	
16	Acetildenafil	467.3	127.1	190	34	+	5.82
		467.3	111.1*	190	34	+	
17	Hydroxyacetildenafil	483.3	143.1	205	38	+	5.58
		483.3	127.1*	205	34	+	
18	Avanafil	484.2	375.1*	175	30	+	5.66
		484.2	155	175	46	+	
19	Aildenafil	489.2	113.1*	190	34	+	7.06
		489.2	99.1	190	38	+	
20	Homosildenafil	489.2	113.1*	180	30	+	6.48
		489.2	72.2	180	50	+	
21	Vardenafil	489.2	312.1	200	46	+	6.24
		489.2	151*	200	54	+	
22	Thiosildenafil	491.2	299	165	42	+	14.26
		491.2	100.1*	165	30	+	
23	Thiohomosildenafil	505.2	299	170	46	+	14.32
		505.2	113.1*	170	34	+	
24	Hydroxyvardenafil	505.2	312.1	190	46	+	6.48
		505.2	151*	190	54	+	
25	Hydroxyhomosildenafil	505.2	129.1	190	42	+	6.85
		505.2	99.1*	190	42	+	
26	Udenafil	517.3	283*	200	50	+	7.89
		517.3	112.1	200	38	+	
27	Hydroxythiohomosildenafil	521.2	129.1	190	34	+	14.12
		521.2	99.1*	190	38	+	

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	离子化模式	保留时间 (min)
28	Norveovardenafil	357.2	329.1	175	26	+	12.73
		357.2	151*	175	34	+	
29	Nitrodenafil	358.2	330.1*	160	26	+	19.45
		358.2	284.1	160	34	+	
30	Nortadalafil	376.1	254	105	10	+	9.56
		376.1	204*	105	70	+	
31	Chlorodenafil	389.1	361.1*	170	30	+	18.89
		389.1	285	170	38	+	
32	Hydroxychlorodenafil	391.2	313.1*	180	38	+	18.37
		391.2	285.1	180	34	+	
33	N-Butyltadalafil	432.2	310.1*	130	14	+	19.36
		432.2	135	130	30	+	
34	Desmethylcarbodenafil	439.2	339.1*	165	22	+	4.67
		439.2	311.1	165	34	+	
35	Descarbonsildenafilafil	463.2	311.1	165	34	+	5.65
		463.2	283.1*	165	42	+	
36	Dimethylacetildenafilafil	467.3	166	195	58	+	6.93
		467.3	127.1*	195	34	+	
37	Dithio-desmethylcarbodenafil	471.2	371.1*	165	22	+	15.62
		471.2	343.1	165	38	+	
38	Oxohongdenafil	481.3	297.1	165	50	+	12.09
		481.3	410.2*	165	34	+	
39	N-Octylnortadalafil	488.3	169	135	50	+	20.71
		488.3	366.2*	135	14	+	
40	Dioxohongdenafil	495.2	311.1	190	46	+	11.03
		495.2	127.1*	190	42	+	
41	Hydroxythiovardenafil	521.2	167*	215	70	+	11.27
		521.2	99.1	215	38	+	
42	Cyclopentynafil	529.3	461.2*	175	30	+	7.43
		529.3	98.1	175	42	+	
43	Propoxyphenyl thiohydroxyhomosildenafilafil	535.2	299.1	185	42	+	17.01
		535.2	99.1*	185	42	+	
44	Benzylsildenafilafil	551.2	377.1*	185	30	+	11.29
		551.2	134.1	185	42	+	
45	Cinnamylidenafil	555.3	117*	175	30	+	12.40
		555.3	115.1	175	80	+	
46	Lodenafil carbonate	518.3	230.2*	151	38	+	19.65
		518.3	112.2	151	38	+	
47	Propoxyphenylsildenafilafil	489.2	283.1	170	42	+	8.24
		489.2	166.2*	170	30	+	

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	离子化模式	保留时间 (min)
48	Depiperazinothiosildenafil	407.1	378.1	155	22	-	9.15
		407.1	314*	155	34	-	
48	Depiperazinothiosildenafil	409.1	381.1	165	30	+	9.15
		409.1	167.1*	165	40	+	
49	Acetaminotadalafil	433.2	135	135	22	+	9.2
		433.2	204*	135	74	+	
50	2-Hydroxypropylnortadalafil	434.2	312.1*	150	14	+	11.4, 12.18
		434.2	135	150	26	+	
51	Acetylwardenafil	467.3	151	195	54	+	5.26
		467.3	111.1*	195	34	+	
52	Propoxyphenyl hydroxyhomosildenafil	519.2	283	175	46	+	8.22
		519.2	99.1*	175	42	+	
53	Propoxyphenyl thioaildenafil	519.2	299*	160	38	+	17.98
		519.2	113.1	160	34	+	
54	Yohimbine	355.2	212	155	26	+	3.24
		355.2	144*	155	34	+	
55	Dapoxetine	306.2	157*	105	26	+	9.21
		306.2	127	105	62	+	
56	N-Desethylacetildenafil	439.2	166	160	58	+	4.96
		439.2	99.1*	160	34	+	
57	Desmethylthiosildenafil	477.2	327.1	175	30	+	14.13
		477.2	299.1*	175	42	+	
58	N-Boc-N-desethyl acetildenafil	539.3	439.2*	125	18	+	12.89
		539.3	99.1	125	46	+	
59	N-Ethyltadalafil	404.2	282.1*	120	10	+	13.70
		404.2	135	120	26	+	
60	O-Desethylsildenafil	447.2	299.1	155	34	+	8.45
		447.2	283*	155	30	+	
61	Pyrazole N-desmethylsildenafil	461.2	269	165	42	+	4.15
		461.2	100.1*	165	30	+	
62	Isobutylsildenafil	489.2	297.1*	170	46	+	8.24
		489.2	100.1	170	34	+	
63	Sildenafil dimer impurity	835.2	283.1*	225	78	+	19.94
		835.2	299	225	66	+	
64	Vardenafil oxopiperazine	475.2	312.1	160	42	+	9.76
		475.2	151*	160	58	+	
65	Sildenafil N-oxide	491.2	404.1	185	30	+	7.01
		491.2	99.1*	185	38	+	
66	Vardenafil N-oxide	505.2	477.2	130	22	+	5.96
		505.2	151*	130	74	+	

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	离子化模式	保留时间 (min)
67	2-Hydroxyethylnortadalafil	420.2	298.1*	120	10	+	9.88
		420.2	169	120	46	+	
68	Vardenafil acetyl analogue	438.2	98.1*	190	34	+	5.39
		438.2	151	190	54	+	
69	Vardenafil dimer	833.3	805.1	165	42	-	19.92
		833.3	282*	165	66	-	
69	Vardenafil dimer	835.3	312.1	250	70	+	19.92
		835.3	151.1*	250	80	+	
70	Mirodenafil	532.3	296.1*	220	46	+	11.72
		532.3	99.1	220	46	+	
71	Mutaprodenafil	630.2	312.1	160	46	+	9.99
		630.2	141.9*	160	30	+	
72	Thioquinapiperfil	449.2	204*	145	22	+	7.26
		449.2	186	145	42	+	
73	Aminosildenafil	406.2	364.1*	165	26	+	12.10
		406.2	299.1	165	38	+	
74	Desethylcarbodenafil	425.2	339.1*	135	22	+	4.63
		425.2	311.1	135	34	+	
75	Didescarbonsildenafil	449.2	311.1	170	30	+	5.54
		449.2	283.1*	170	42	+	
76	N-Phenylpropenyldadalafil	503.2	262.3*	150	20	-	20.91
		503.2	232.2	150	50	-	
76	N-Phenylpropenyldadalafil	505.2	383.0*	145	15	+	20.91
		505.2	261.9	145	30	+	
77	N-Desethyl-N-methylvardenafil	475.2	312.1	200	46	+	5.64
		475.2	151*	200	50	+	
78	Thioaildenafil	505.2	113.1*	170	34	+	14.53
		505.2	99.1	170	42	+	
79	Dichlorodenafil	407.1	379*	185	30	+	21.02
		407.1	350	185	34	+	
80	Piperazonifil	483.2	166	166	58	+	6.81
		483.2	436.2*	166	34	+	
81	Propoxyphenyl thiosildenafil	505.2	313.1	175	42	+	17.18
		505.2	299*	175	42	+	

序号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	离子化模式	保留时间 (min)
82	Propoxyphenyl thiohomosildenafil	519.2	299*	175	42	+	17.21
		519.2	113.1	175	34	+	
83	Dithiodesethyl carbodenafil	457.2	371.1*	165	26	+	14.93
		457.2	343	165	38	+	
84	Hydroxythioacetildenafil	499.2	127.1	189	34	+	12.74
		499.2	143.1*	189	34	+	
85	Tadalafil dichloro impurity	461.1	204*	150	78	+	18.54
		461.1	135	150	22	+	
86	Sildenafil impurity 12	499.2	371.1	160	26	+	16.44
		499.2	343*	160	42	+	
87	Demethylpiperaziny sildenafil sulfonic acid	393.1	365.1*	175	30	+	5.50
		393.1	256	175	42	+	
88	Propoxyphenyl aildenafil	503.2	283*	185	38	+	9.02
		503.2	113.2	185	34	+	
89	Sildenafil impurity 14	485.2	371.1*	165	26	+	16.53
		485.2	343	165	38	+	
90	Propoxyphenylisobutyl aildenafil	517.3	297.3*	200	42	+	11.21
		517.3	113.1	200	34	+	

*定量离子。

备注：1.本方法提供质谱条件为推荐质谱方法条件。可根据实际情况，选择响应信号强且无干扰的离子对进行检测，质谱参数亦可根据实际可达到最优灵敏度的条件进行设定。

2.48、69、76 三种化合物分别给出了正负质谱条件，可根据实际响应选择正/负模式进行检测。

3.50、63、69 三种化合物包含手性异构体，为双峰，以峰面积之和定量。

4.47 与 62 号化合物为同分异构体，保留时间一致。如实际样品中有检出，应以方法二超高效液相-串联高分辨质谱确证。

附录 C

超高效液相-三重四极杆串联质谱检出限及定量限

表 C.1 90 种那非类物质在 11 种基质中的检出限及定量限

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	Sildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
2	Tadalafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
3	Imidazosaga triazinone	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
4	Gildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
5	Acetil acid	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
6	Xanthoanthr afil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
7	Aminotadal afil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
8	Chloropretad alafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
9	Piperiacetild enafil	50	100	50	100	50	100	/	/	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)
10	Noracetildenafil	50	100	50	100	50	100	/	/	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
11	Carbodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
12	Pseudovardenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
13	Norneosildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
14	N-Desethylvardenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
15	N-Desmethylsildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
16	Acetildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250	50	100	50	100
17	Hydroxyacetildenafil	50	100	50	100	50	100	/	/	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250	50	100	50	100
18	Avanafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
19	Aildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
20	Homosildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
21	Vardenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
22	Thiosildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)
23	Thiohomosildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
24	Hydroxyvarildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
25	Hydroxymosildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
26	Udenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
27	Hydroxythiohomosildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
28	Norneovarildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
29	Nitrodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
30	Nortadalafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
31	Chlorodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
32	Hydroxychlorodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
33	N-Butyltadalafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
34	Desmethylcarbodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
35	Descarbonylsildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)
36	Dimethylacetildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250	50	100	50	100
37	Dithio-desmethylethylcarbodeafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
38	Oxohongdenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
39	N-Octylnortadafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
40	Dioxohongdenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
41	Hydroxythioildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
42	Cyclopentynafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
43	Propoxyphenylthiohydroxyhomosildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
44	Benzylsildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
45	Cinnamyldeafil	50	100	50	100	50	100	/	/	50	100	50	100	50	100	50	100	250	750	50	100	50	100
46	Lodenafil carbonate	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
47	Propoxyphenylsildenafilafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)
48	Depiperazin othiosildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
49	Acetaminot adalafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
50	2-Hydroxypr opylnortadal afil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
51	Acetylvarde nafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	1000	2500	50	100	50	100
52	Propoxyphe nyl hydroxyhom osildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	/	/
53	Propoxyphe nyl thioaildenafil l	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
54	Yohimbine	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
55	Dapoxetine	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
56	N-Desethyla cetildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	250	750	50	100	/	/
57	Desmethylt hiosildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
58	N-Boc-N-de sethyl acetildenafil	50	100	50	100	50	100	/	/	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
59	N-Ethyltada lafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
60	O-Desethyls ildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	检出限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)
61	Pyrazole N-desmethyl sildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	/	/
62	Isobutylsilde nafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
63	Sildenafil dimer impurity	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250	50	100	50	100	100	250
64	Vardenafil oxopiperazin e	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
65	Sildenafil N-oxide	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
66	Vardenafil N-oxide	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
67	2-Hydroxyet hlnortadala fil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
68	Vardenafil acetyl analogue	50	100	50	100	50	100	/	/	/	/	50	100	50	100	50	100	100	250	50	100	50	100
69	Vardenafil dimer	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
70	Mirodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
71	Mutaproden afil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
72	Thioquinapi perfil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
73	Aminosilden afil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
74	Desethylcar bodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
75	Didescarbon sildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
76	N-Phenylpro penyltadalaf il	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
77	N-Desethyl- N-methylvar denafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
78	Thioaidenaf il	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
79	Dichloroden afil	50	100	250	500	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
80	Piperazonifil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
81	Propoxyphe nyl thiosildenafil l	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	250	1000	50	100	50	100
82	Propoxyphe nyl thiohomosil denafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
83	Dithiodeseth yl carbodenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	250	1000	50	100	100	250
84	Hydroxythio acetildenafil	50	100	50	100	50	100	/	/	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
85	Tadalafil dichloro impurity	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100

序号	化合物	片剂		饮料		糖果		咖啡		软胶囊		果冻		蛋白粉		酒		胶囊		饼干		牡蛎粉	
		检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
86	Sildenafil impurity 12	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
87	Demethylpip eraziny sildenafil sulfonic acid	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
88	Propoxyph enyl sildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100
89	Sildenafil impurity 14	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250
90	Propoxyph enylisobutyl sildenafil	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	50	100	100	250

备注：1.针对胶囊基质中 10、16、17、36、45、51、56、68、81、83 号化合物，软胶囊基质中 69、76、84 号化合物，本方法适用于定性检测。如定量检测，需折算回收率进行测定。
2.本方法不适用于咖啡基质中 9、10、17、45、56、68、84 号化合物，软胶囊基质中 68 号化合物，牡蛎粉基质中 52、56、61 号化合物的检测。

附录 D

超高效液相-三重四极杆串联质谱标准品 色谱图

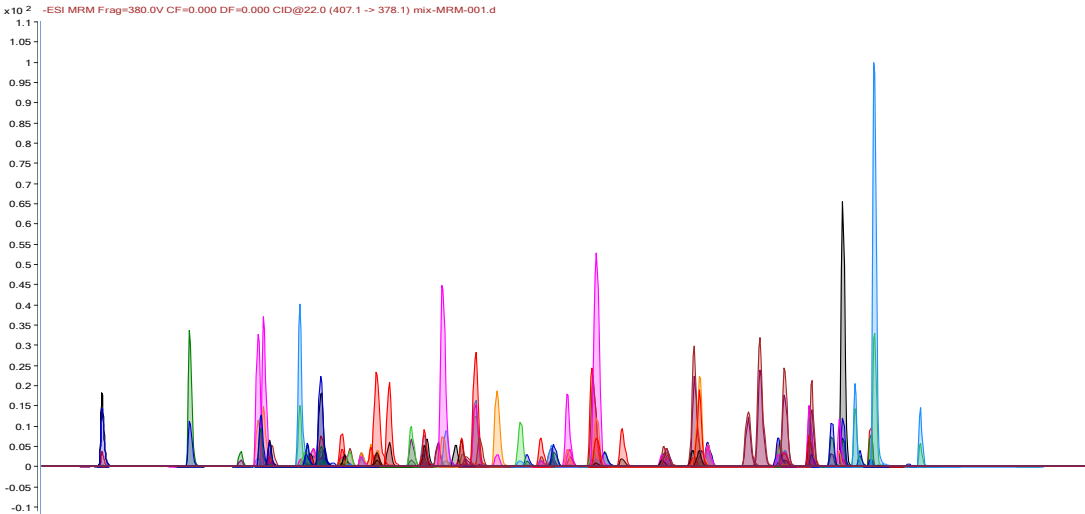


图 D. 90 种那非物质标准品的提取离子色谱叠加图

附录 E

超高效液相-串联高分辨质谱参考条件

- 离子源：电喷雾离子源（ESI）
- 扫描方式：正离子 MS/MS 模式
- 毛细管电压：正离子模式：5000V
- 离子源温度：325°C
- 干燥气流量：12L/min
- 雾化气压力：50psi
- 鞘气温度：375°C；鞘气（N₂）流量：12L/min

表E.1化合物英文名称、分子式、准分子离子、保留时间、碰撞电压及主要碎片离子

序号	英文名	分子式	准分子离子 (<i>m/z</i>)	保留时间 (min)	碰撞电压 (V)	主要碎片离子 (<i>m/z</i>)
1	Sildenafil	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	475.2122	6.2	40	311.1503,283.1195,100.0995,99.0917,58.0651
2	Tadalafil	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₄	390.1448	7.5	20	268.1081,262.0862,250.0863,240.1131,169.0760,135.0441
3	Imidazosagatriazinone	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₂	313.1659	10.1	40	285.1346,256.0955,241.0720,166.0975,120.0444
4	Gildenafil	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₃	355.1765	8.7	40	327.1452,313.1659,298.1061,285.1346,256.0955,166.0975
5	Acetil acid	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄	357.1557	7.5	40	329.1244,311.1139,300.0853,285.1346,256.0955,166.0975
6	Xanthoanthrafil	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₆	390.1660	7.7	10	151.0754,107.0491
7	Aminotadalafil	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₄	391.1401	6.9	20	269.1033,263.0941,262.0849,169.0760,135.0441
8	Chloropretadalafil	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O ₅	427.1055	9.6	20	334.1074,302.0812,274.0862,262.0862,135.0441
9	Piperiacetildenafil	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₃	438.2500	6.1	40	341.1608,325.1322,313.1295,297.1346,166.0975,98.0964
10	Noracetildenafil	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₃	453.2609	5.6	40	341.1608,325.1295,297.1346,166.0975,113.1073,70.0651
11	Carbodenafil	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ O ₃	453.2609	5.3	20	339.1452,311.1139,166.0975,147.0077,113.1073
12	Pseudovardenafil	C ₂₂ H ₂₉ N ₅ O ₄ S	460.2013	8.9	40	312.1581,299.1139,284.1268,256.0955,151.0866
13	Norneosildenafil	C ₂₂ H ₂₉ N ₅ O ₄ S	460.2013	10.6	40	312.1581,299.1139,283.1195,256.0955,84.0808
14	N-Desethylvaridenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	461.1966	5.4	40	331.0852,312.1581,299.1139,284.1268,151.0866
15	N-Desmethylsildenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	461.1966	6.1	40	377.1278,311.1503,299.1139,283.1195,85.0760

序号	英文名	分子式	准分子离子 (<i>m/z</i>)	保留时间 (min)	碰撞电压 (V)	主要碎片离子 (<i>m/z</i>)
16	Acetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	467.2765	5.8	40	341.1608,325.1322,297.1346,166.0975,127.1230,111.0917,84.0808
17	Hydroxyacetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₄	483.2714	5.5	40	396.2030,341.1608,311.1430,297.1346,143.1179,127.0866,97.0760
18	Avanafil	C ₂₃ H ₂₆ ClN ₇ O ₃	484.1858	6.2	20	375.1205,357.1099,233.1020,221.1033,155.0258
19	Aildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	489.2279	6.5	40	377.1271,311.1503,283.1195,113.1073,99.0917
20	Homosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	489.2279	6.4	40	311.1503,283.1195,113.1073,99.0917,72.0808
21	Vardenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	489.2279	5.5	40	376.1067,312.1581,299.1139,284.1268,151.0866,113.1073
22	Thiosildenafil	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₃ S ₂	491.1894	8.2	40	341.1424,327.1274,299.0961,100.0995,99.0917,58.0651
23	Thiohomosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	505.2050	8.4	40	355.1581,327.1274,299.0961,113.1073,99.0917,72.0808,58.0651
24	Hydroxyvardenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	505.2228	5.4	40	376.1054,312.1581,299.1139,151.0866,99.0917
25	Hydroxyhomosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	505.2228	6.1	40	487.2122,311.1503,283.1195,129.1022,99.0917
26	Udenafil	C ₂₅ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	517.2592	6.8	40	474.2170,325.1653,299.1139,283.1195,191.0849,112.1121,84.0808
27	Hydroxythiohomosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S ₂	521.1999	8.0	40	503.1894,327.1274,299.0961,129.1022,99.0917
28	Norneovardenafil	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄	357.1557	6.0	40	329.1244,300.0853,151.0866,123.0917
29	Nitrodenafil	C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₄	358.1510	9.7	40	330.1197,284.1268,256.0955,136.0505
30	Nortadalafil	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₄	376.1292	7.1	20	302.0812,263.0901,262.0862,233.0835,254.0924,169.076,135.0441
31	Chlorodenafil	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₄ O ₃	389.1375	9.5	40	361.1062,311.1139,285.1346,256.0968,166.0975
32	Hydroxychlorodenafil	C ₁₉ H ₂₃ ClN ₄ O ₃	391.1531	8.5	40	363.1219,313.1295,285.1346,256.0955,166.0975
33	N-Butyltadalafil	C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O ₄	432.1918	9.3	40	310.1550,282.1601,262.0862,197.0709,169.07690,135.0441
34	Desmethylcarbodenafil	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ O ₃	439.2452	5.2	40	339.1452,311.1139,283.1190,255.1240,166.0975
35	Descarbonsildenafil	C ₂₁ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	463.2122	5.8	40	418.1544,312.1542,311.1503,283.1183,72.0808,58.0651
36	Dimethylacetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	467.2765	5.8	40	410.2187,353.1846,325.1587,297.1346,166.0975,127.1230
37	Dithio-desmethylcarbodenafil	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ OS ₂	471.1995	8.4	20	414.1417,371.0995,343.0682
38	Oxohongdenafil	C ₂₅ H ₃₂ N ₆ O ₄	481.2558	6.3	40	410.2187,396.2030,325.1619,297.1346,72.0808
39	N-Octylnortadalafil	C ₂₉ H ₃₃ N ₃ O ₄	488.2544	11.8	20	366.2176,338.2200,262.0862,169.0760,135.0441
40	Dioxohongdenafil	C ₂₅ H ₃₀ N ₆ O ₅	495.2350	7.1	40	311.1139,166.0975,127.0866
41	Hydroxythiovardenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S ₂	521.1999	6.9	40	328.1352,315.0910,299.0961,167.0638,129.1022,99.0917
42	Cyclopentynafil	C ₂₆ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	529.2592	7.0	40	461.1966,377.1278,311.1503,283.1195,112.1121,98.0964
43	Propoxyphenyl thiohydroxyhomosildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ S ₂	535.2156	8.6	40	315.0910,299.0961,271.0985,129.1022,99.0917
44	Benzylsildenafil	C ₂₈ H ₃₄ N ₆ O ₄ S	551.2435	7.7	40	459.1775,377.1271,312.1574,134.0964,91.0542

序号	英文名	分子式	准分子离子 (<i>m/z</i>)	保留时间 (min)	碰撞电压 (V)	主要碎片离子 (<i>m/z</i>)
45	Cinnamylildenafil	C ₃₂ H ₃₈ N ₆ O ₃	555.3078	7.9	20	437.2296,355.1765,117.0699
46	Lodenafil carbonate	C ₄₇ H ₆₂ N ₁₂ O ₁₁ S ₂	1035.4175	10.0	40	487.2109,112.0995
47	Propoxyphenylsildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	489.2279	6.7	40	325.1659,299.1139,283.1195,100.0995,99.0917,58.0651
48	Depiperazinothiosildenafil	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₄ S ₂	409.0999	5.6	40	381.0686,292.0387,212.0818,167.0638,99.0137
49	Acetaminotadalafil	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₅	433.1506	6.9	20	391.1401,311.1139,263.0914,262.0849,135.0441
50	2-Hydroxypropylnortadalafil	C ₂₄ H ₂₃ N ₃ O ₅	434.1710	7.2	20	312.1343,284.1393,262.0862,169.0760,135.0427
51	Acetylvardenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	467.2765	5.0	40	396.2030,355.1765,341.1608,325.1295,297.1346,151.0866,127.1230,111.0917
52	Propoxyphenyl hydroxyhomosildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₅ S	519.2384	6.6	40	501.2279,325.1619,299.1152,283.1195,129.1022,99.0917
53	Propoxyphenyl thioaildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₃ S ₂	519.2207	9.3	40	341.1424,315.0910,299.0955,113.1073,99.0917,71.0730
54	Yohimbine	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	355.2016	4.9	20	294.1489,224.1281,212.1281,194.1176,144.0808
55	Dapoxetine	C ₂₁ H ₂₃ NO	306.1852	7.7	10	261.1274,233.0961,183.0804,157.1648,117.0699
56	N-Desethylacetildenafil	C ₂₃ H ₃₀ N ₆ O ₃	439.2452	5.3	40	353.1608,341.1608,325.1295,311.1430,297.1346,166.0975,99.0917
57	Desmethylthiosildenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₃ S ₂	477.1737	8.1	40	393.1016,327.1274,299.0961,271.0985,85.0760
58	N-Boc-N-desethyl acetildenafil	C ₂₈ H ₃₈ N ₆ O ₅	539.2976	7.5	40	439.2452,353.1568,339.1816,297.1346,99.0917
59	N-Ethyltadalafil	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₄	404.1605	8.0	10	282.1237,262.0862,250.0822,135.0441
60	O-Desethylsildenafil	C ₂₀ H ₂₆ N ₆ O ₄ S	447.1809	6.4	20	347.0808,299.1139,283.1195,101.1073,99.0917
61	Pyrazole N-desmethylsildenafil	C ₂₁ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	461.1966	5.2	40	297.1139,269.1027,100.0995,99.0917,58.0651
62	Isobutylsildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	489.2279	6.7	40	325.1653,297.1339,100.0995,99.0917,58.0651
63	Sildenafil dimer impurity	C ₃₈ H ₄₆ N ₁₀ O ₈ S ₂	835.3014	11.1	80	312.1581,299.1139,283.1195,255.1202,166.0975,85.0760
64	Vardenafil oxopiperazine	C ₂₁ H ₂₆ N ₆ O ₅ S	475.1758	6.0	40	312.1581,299.1139,284.1268,151.0866
65	Sildenafil N-oxide	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₅ S	491.2071	6.4	40	404.1387,312.1554,311.1503,283.1195,99.0917
66	Vardenafil N-oxide	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₅ S	505.2228	5.7	20	477.1915,377.1271,312.1581,151.0866,113.1271
67	2-Hydroxyethylnortadalafil	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₅	420.1554	6.9	40	298.1186,270.1237,262.0862,197.0709,169.076,135.0441
68	Vardenafil acetyl analogue	C ₂₄ H ₃₁ N ₅ O ₃	438.2500	5.2	40	341.1608,325.1295,297.1346,151.0866,98.0964
69	Vardenafil dimer	C ₃₈ H ₄₆ N ₁₀ O ₈ S ₂	835.3014	9.3	80	312.1581,299.1134,284.1268,283.1195,151.0866
70	Mirodenafil	C ₂₆ H ₃₇ N ₅ O ₅ S	532.2588	7.6	40	404.1632,312.1336,296.1387,129.1022,99.0917
71	Mutaprodenafil	C ₂₇ H ₃₅ N ₉ O ₅ S ₂	630.2275	7.8	20	487.2109,377.1267,312.1574,142.0070,113.1073
72	Thioquinapiperfil	C ₂₄ H ₂₈ N ₆ OS	449.2118	5.7	20	258.0808,204.1383,186.1277

序号	英文名	分子式	准分子离子 (<i>m/z</i>)	保留时间 (min)	碰撞电压 (V)	主要碎片离子 (<i>m/z</i>)
73	Aminosildenafil	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₄ S	406.1544	7.6	40	364.1074,299.1139,283.1195,256.0968,255.1214,166.0975
74	Desethylcarbodenafil	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ O ₃	425.2296	5.1	20	339.1452,311.1139,166.0975
75	Didescarbondsildenafil	C ₂₀ H ₂₈ N ₆ O ₄ S	449.1966	5.6	40	312.1542,311.1503,299.1139,283.1195,166.0975,58.0651
76	N-Phenylpropenyltadalafil	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₄	505.1870	10.0	20	383.1502,262.0849,250.0849,159.0917,135.0441
77	N-Desethyl-N-methylvaridenafil	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	475.2122	5.4	40	376.1067,312.1581,299.1139,284.1268,151.0866
78	Thioaildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	505.2050	8.6	40	327.1274,315.0910,299.0961,113.1073,99.0917,71.0730
79	Dichlorodenafil	C ₁₉ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂	407.1036	12.4	40	379.0723,363.0410,350.0332,343.0956,280.0955,166.0975,136.0505
80	Piperazonifil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₄	483.2714	5.5	40	465.2609,436.2231,297.1346,203.1179,166.0975,127.0866
81	Propoxyphenyl thiosildenafil	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₃ S ₂	505.2050	8.8	40	355.1553,341.1431,329.1033,315.0910,313.1118,299.0961,271.1012,99.0917,58.0651
82	Propoxyphenyl thiohomosildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₃ S ₂	519.2207	9.0	40	327.1274,315.0910,299.0961,113.1073,99.0917,72.0808,58.0651
83	Dithiodesethyl carbodenafil	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ OS ₂	457.1839	8.2	20	371.0995,343.0682
84	Hydroxythioacetildenafil	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃ S	499.2486	8.1	40	341.1174,327.1240,313.1112,143.1173,127.0862
85	Tadalafil dichloro impurity	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₅	461.0666	10.4	20	349.1183,334.1074,302.0812,274.0862,263.0914,262.0862,135.0441
86	Sildenafil impurity 12	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ OS ₂	499.2308	8.8	20	468.1886,428.1573,371.0995,343.0682,72.0808
87	Demethylpiperaziny sildenafil sulfonic acid	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₅ S	393.1227	5.0	40	365.0914,336.0523,285.1319,269.1006,256.0955,166.0975,136.0505
88	Propoxyphenyl aildenafil	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ S	503.2435	7.1	40	325.1653,299.1139,283.1195,115.1230,113.1073,99.0917,71.0730
89	Sildenafil impurity 14	C ₂₄ H ₃₂ N ₆ OS ₂	485.2152	8.7	20	468.1886,428.1573,371.0995,343.0682
90	Propoxyphenylisobutyl aildenafil	C ₂₅ H ₃₆ N ₆ O ₄ S	517.2592	7.6	40	339.1809,313.1295,297.1339,113.1073,99.0917,71.0730

注：可根据实际情况，选择响应信号强且碎片离子稳定且丰富的准分子离子进行检测。

附录 F

超高效液相-串联高分辨质谱检出限

表 F.1 90 种那非类物质在 11 种基质中的检出限

序号	英文名	片剂	饮料	糖果	咖啡	软胶囊	果冻	蛋白粉	酒	胶囊	饼干	牡蛎粉
		检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)
1	Sildenafil	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	2.0	8.0	2.0	5.0
2	Tadalafil	10.0	10.0	10.0	40.0	10.0	10.0	10.0	10.0	40.0	10.0	10.0
3	Imidazosagatriazinone	0.1	0.1	0.2	2.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.1	0.1
4	Gildenafil	2.0	0.5	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.5
5	Acetil acid	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0
6	Xanthoanthrafil	4.0	4.0	4.0	8.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	1.0
7	Aminotadalafil	20.0	20.0	20.0	40.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0
8	Chloropretadalafil	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	1.0
9	Piperiacetildenafil	0.1	0.1	0.2	40.0	0.5	0.1	0.2	0.1	40.0	0.1	0.5
10	Noracetildenafil	0.5	0.5	5.0	40.0	0.5	2.0	0.5	0.5	40.0	0.1	0.5
11	Carbodenafil	2.0	0.5	5.0	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.5	0.5
12	Pseudovardenafil	0.5	0.1	0.2	4.0	0.1	0.1	0.2	0.1	4.0	0.1	0.5
13	Norneosildenafil	0.5	0.5	4.0	0.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	0.5	2.5
14	N-Desethylvardenafil	0.2	0.5	5.0	10.0	5.0	1.0	0.5	0.5	10.0	0.2	1.0
15	N-Desmethylsildenafil	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	2.0	10.0	0.5	0.5
16	Acetildenafil	0.5	0.5	1.0	40.0	1.0	0.5	0.5	0.5	40.0	0.5	0.1
17	Hydroxyacetildenafil	0.5	0.5	5.0	40.0	2.0	1.0	0.5	0.5	40.0	0.5	2.5
18	Avanafil	0.1	0.1	0.1	2.0	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.1	0.5
19	Aildenafil	0.5	0.2	0.2	2.0	0.5	0.2	0.5	0.2	2.0	0.5	2.0
20	Homosildenafil	1.0	1.0	2.0	5.0	2.0	5.0	0.5	0.5	2.0	2.0	10.0
21	Vardenafil	0.5	0.5	5.0	10.0	10.0	0.5	0.5	2.0	2.0	0.5	2.5
22	Thiosildenafil	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
23	Thiohomosildenafil	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	10.0	4.0	5.0
24	Hydroxyvardenafil	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0	4.0	0.5	2.0	2.0	0.5	2.5

序号	英文名	片剂	饮料	糖果	咖啡	软胶囊	果冻	蛋白粉	酒	胶囊	饼干	牡蛎粉
		检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)
25	Hydroxyhomosildenafil	2.0	10.0	10.0	10.0	2.0	2.0	10.0	2.0	4.0	2.0	1.0
26	Udenafil	0.1	0.2	0.2	2.5	0.1	0.2	0.2	0.1	0.5	0.2	1.0
27	Hydroxythiohomosildenafil	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
28	Norneovardenafil	0.1	0.1	0.1	2.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	2.5
29	Nitrodenafil	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5
30	Nortadalafil	20.0	20.0	20.0	40.0	20.0	20.0	20.0	20.0	40.0	20.0	10.0
31	Chlorodenafil	1.0	1.0	1.0	2.0	4.0	4.0	4.0	1.0	1.0	1.0	5.0
32	Hydroxychlorodenafil	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	1.0	5.0
33	N-Butyltadalafil	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
34	Desmethylcarbodenafil	0.4	0.4	2.0	2.0	0.4	0.4	2.0	0.4	4.0	2.0	5.0
35	Descarbonsildenafil	0.5	0.5	0.5	2.5	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	2.5
36	Dimethylacetildenafil	2.0	0.5	0.5	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	0.1	5.0
37	Dithio-desmethylcarbodenafil	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	20.0	8.0	10.0
38	Oxohongdenafil	2.0	1.0	2.0	10.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5
39	N-Octylnortadalafil	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0
40	Dioxohongdenafil	0.5	2.0	0.5	2.0	2.0	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0	2.5
41	Hydroxythiovaridenafil	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5
42	Cyclopentynafil	0.1	0.2	0.2	2.5	0.5	0.2	0.1	0.2	10.0	0.5	1.0
43	Propoxyphenyl thiohydroxyhomosildenafil	4.0	4.0	20.0	40.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
44	Benzylsildenafil	1.0	1.0	4.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1
45	Cinnamylidenafil	0.5	0.5	0.2	40.0	1.0	1.0	0.2	0.1	40.0	0.5	0.1
46	Lodenafil carbonate	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
47	Propoxyphenylsildenafil	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
48	Depiperazinothiosildenafil	1.0	1.0	4.0	20.0	4.0	4.0	4.0	4.0	50.0	4.0	5.0
49	Acetaminotadalafil	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	32.0	8.0	10.0
50	2-Hydroxypropylnortadalafil	6.0	6.0	6.0	40.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	1.0
51	Acetylvaridenafil	8.0	8.0	8.0	20.0	8.0	8.0	8.0	8.0	10.0	8.0	10.0
52	Propoxyphenyl hydroxyhomosildenafil	2.0	2.0	5.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	10.0	2.0	0.5
53	Propoxyphenyl thioaildenafil	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

序号	英文名	片剂	饮料	糖果	咖啡	软胶囊	果冻	蛋白粉	酒	胶囊	饼干	牡蛎粉
		检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)
54	Yohimbine	0.2	0.1	0.1	2.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.5
55	Dapoxetine	0.5	0.1	0.1	2.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.5	0.1	0.1
56	N-Desethylacetildenafil	5.0	1.0	4.0	10.0	4.0	1.0	1.0	1.0	40.0	0.5	1.0
57	Desmethylthiosildenafil	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	4.0	20.0	20.0	40.0	20.0	5.0
58	N-Boc-N-desethyl acetildenafil	1.0	1.0	4.0	40.0	2.0	2.0	1.0	1.0	40.0	4.0	0.5
59	N-Ethyltadalafil	5.0	5.0	5.0	20.0	5.0	5.0	20.0	5.0	20.0	5.0	5.0
60	O-Desethylsildenafil	20.0	1.0	20.0	20.0	1.0	1.0	1.0	1.0	20.0	1.0	10.0
61	Pyrazole N-desmethylsildenafil	1.0	1.0	4.0	2.0	4.0	1.0	4.0	1.0	4.0	1.0	0.5
62	Isobutylsildenafil	0.4	0.4	0.4	8.0	2.0	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5
63	Sildenafil dimer impurity	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	10.0
64	Vardenafil oxopiperazine	0.5	1.0	0.5	2.5	1.0	0.5	0.5	0.5	10.0	0.5	2.5
65	Sildenafil N-oxide	0.2	0.8	0.8	4.0	0.8	1.0	0.2	0.8	4.0	0.8	1.0
66	Vardenafil N-oxide	0.2	0.5	5.0	10.0	2.0	2.0	0.2	0.2	1.0	0.2	1.0
67	2-Hydroxyethylnortadalafil	6.0	24.0	24.0	40.0	6.0	24.0	6.0	6.0	40.0	6.0	1.0
68	Vardenafil acetyl analogue	3.0	3.0	5.0	70.0	20.0	5.0	3.0	3.0	40.0	3.0	0.5
69	Vardenafil dimer	1.0	1.0	1.0	60.0	1.0	1.0	1.0	4.0	1.0	1.0	1.0
70	Mirodenafil	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5
71	Mutaprodenafil	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.5
72	Thioquinapiperfil	8.0	4.0	4.0	8.0	4.0	4.0	4.0	8.0	4.0	4.0	5.0
73	Aminosildenafil	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0	2.0	5.0
74	Desethylcarbodenafil	3.0	3.0	5.0	12.0	4.0	3.0	3.0	3.0	12.0	3.0	0.5
75	Didescarbonsildenafil	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	10.0	2.0	0.5
76	N-Phenylpropenyltadalafil	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0	4.0	0.5
77	N-Desethyl-N-methylvardenafil	0.5	0.5	0.5	6.0	0.5	4.0	0.5	1.0	1.0	0.5	0.1
78	Thioaildenafil	8.0	4.0	8.0	4.0	8.0	2.0	2.0	2.0	8.0	8.0	5.0
79	Dichlorodenafil	2.0	0.4	0.4	2.0	2.0	2.0	2.0	0.4	5.0	0.4	2.5
80	Piperazonifil	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	10.0	2.0	2.5
81	Propoxyphenyl thiosildenafil	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0
82	Propoxyphenyl thiohomosildenafil	8.0	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	5.0

序号	英文名	片剂	饮料	糖果	咖啡	软胶囊	果冻	蛋白粉	酒	胶囊	饼干	牡蛎粉
		检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/L)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)
83	Dithiodesethyl carbodenafil	8.0	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	5.0
84	Hydroxythioacetildenafil	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	8.0	2.0	2.5
85	Tadalafil dichloro impurity	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	5.0
86	Sildenafil impurity 12	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
87	Demethylpiperaziny sildenafil sulfonic acid	5.0	5.0	5.0	20.0	5.0	5.0	20.0	5.0	20.0	5.0	10.0
88	Propoxyphenyl aildenafil	0.5	0.4	2.0	0.8	0.4	0.4	0.4	0.4	1.0	0.4	2.5
89	Sildenafil impurity 14	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	20.0	4.0	1.0
90	Propoxyphenylisobutyl aildenafil	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5

附录 G

超高效液相-串联高分辨质谱标准色谱图

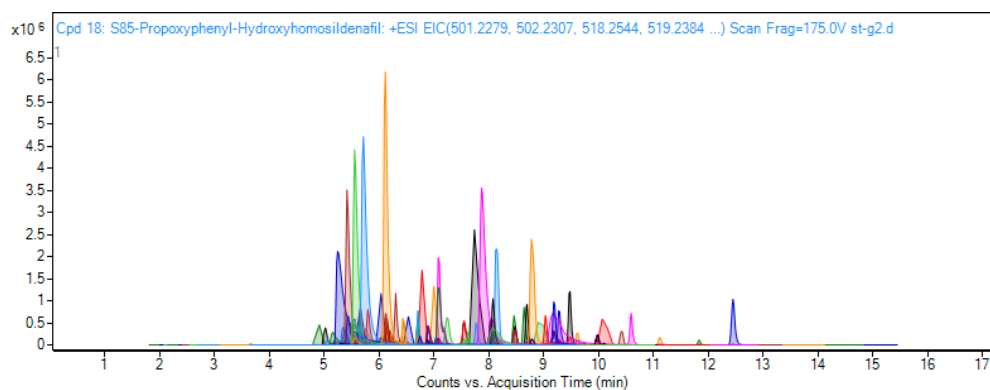


图 G. 90 种那非标准品的提取离子色谱叠加图

本方法负责起草单位：中国食品药品检定研究院、上海市食品药品检验所。

方法验证单位：四川省食品药品检验检测院、广东省食品检验所、中国肉类食品综合研究中心、广西-东盟食品药品安全检验检测中心、山西省食品药品检验所。

方法一主要起草人：金绍明、宁霄、高文超、曹进、李道霞、陈煜。

方法二主要起草人：胡青、于泓、孙健、张颖颖、王立亚、韦环。