

## Supplementary material

### Tables Caption

Table S1. Precision and accuracy of in-tube SPME-MS/MS method

	Concentration (nmol mL <sup>-1</sup> )	Precision Intra (RSD/%)	Precision Inter (RSD/%)	accuracy intra (%)	Accuracy inter (%)
Try	9 <sup>a</sup>	3,5	8,4	9,1	16,4
	15 <sup>b</sup>	2,9	6,7	-10,6	-8,3
	48 <sup>c</sup>	4,6	4,6	-4,9	10,4
	72 <sup>d</sup>	5,35	7,71	-6,8	8,2
	96 <sup>e</sup>	4,62	5,39	2,7	9,7
Ty	6 <sup>a</sup>	9,9	7,1	-12,3	-15,6
	10 <sup>b</sup>	11,4	9,3	10,3	-11,5
	48 <sup>c</sup>	2,6	2,7	-8,0	9,8
	75 <sup>d</sup>	7,1	3,9	9,7	8,7
	102 <sup>e</sup>	10,5	7,4	-10,6	-11,9
Met	12 <sup>a</sup>	5,9	2,6	3,8	11,1
	18 <sup>b</sup>	9,6	6,8	-2,7	-4,8
	48 <sup>c</sup>	5,0	7,8	-5,6	-8,3
	75 <sup>d</sup>	7,2	6,3	4,38	-7,7
	102 <sup>e</sup>	2,8	2,6	0,14	0,32
Glu	12 <sup>a</sup>	10,8	8,8	-16,0	-14,7
	18 <sup>b</sup>	5,9	2,9	11,3	10,1
	48 <sup>c</sup>	5,3	1,5	-6,0	-8,2
	75 <sup>d</sup>	2,5	1,8	4,7	3,1
	90 <sup>e</sup>	4,6	2,3	0,63	2,0
Lys	12 <sup>a</sup>	18,1	19,0	17,9	19,6
	24 <sup>b</sup>	10,3	13,2	-8,0	-9,4
	42 <sup>c</sup>	9,6	8,2	-6,1	-7,5
	81 <sup>d</sup>	10,0	11,7	1,3	2,33
	102 <sup>e</sup>	8,4	7,8	6,1	5,0
Asp	6 <sup>a</sup>	8,1	10,8	-11,1	15,2
	9 <sup>b</sup>	5,5	7,9	6,01	-9,5
	18 <sup>c</sup>	4,5	7,3	-6,11	-7,0
	30 <sup>d</sup>	10,1	12,5	0,2	2,3
	36 <sup>e</sup>	14,3	12,6	1,4	7,3
Leu/Iso	15 <sup>a</sup>	3,1	3,4	18,3	19,6
	45 <sup>b</sup>	6,0	7,6	12,6	10,3
	180 <sup>c</sup>	1,4	3,2	8,7	11,7
	210 <sup>d</sup>	3,7	12,4	10,0	9,6
	300 <sup>3</sup>	1,1	4,4	9,2	8,0
Ser	12 <sup>a</sup>	17,4	18,8	18,7	19,3
	30 <sup>b</sup>	10,8	9,1	-14,4	-13,7
	120 <sup>c</sup>	11,6	10,0	-12,0	-13,9
	150 <sup>d</sup>	8,8	5,2	14,1	12,9
	210 <sup>e</sup>	7,1	9,0	13,5	14,2
Ala	45 <sup>a</sup>	6,5	11,5	6,9	8,0
	90 <sup>b</sup>	8,8	12,6	5,2	2,8

180 <sup>c</sup>	12,1	14,0	8,6	4,9
300 <sup>d</sup>	8,6	14,9	7,9	7,7
360 <sup>e</sup>	5,16	8,8	7,0	3,1

Ala = Alanine; Leu = Leucine; Iso = Isoleucine; Met = Methionine; Ty = Tyrosine; Try = Tryptophan; Ser = Serine; Glu = Glutamic acid; Lys = Lysine; Asp = Aspartic acid. The superscript letter a, b, c, d, and e correspond to LOQ, low QC, medium QC, high QC, and ULOQ concentrations respectively.

Table S2. Student's t-test data

analyte	Slope (plasma)	Slope (water)	Student's t-test (p-value)
Tryptophan	0.0269	0.0281	0.094
	0.0231	0.0312	
	0.0295	0.0331	
	0.0251	0.0271	
Tyrosine	0.0058	0.0066	0.810
	0.005	0.0057	
	0.0059	0.0059	
	0.0056	0.0054	
Methionine	0.0675	0.0672	0.204
	0.0661	0.0704	
	0.0687	0.0694	
	0.072	0.0734	
Glutamic acid	0.0025	0.0022	0.248
	0.002	0.0028	
	0.0018	0.0027	
	0.0023	0.0025	
Aspartic acid	0.0055	0.0063	0.343
	0.0050	0.0048	
	0.0045	0.0057	
	0.0061	0.0059	
Leu/Iso	0.0116	0.0109	0.395
	0.0112	0.0145	
	0.0111	0.0112	
	0.0126	0.0132	
Lysine	0.0045	0.0062	0.535
	0.0055	0.0056	
	0.0047	0.0059	
	0.0059	0.0047	
Serine	0.0023	0.0024	0.173
	0.0025	0.0021	
	0.003	0.0028	
	0.0029	0.0022	

---

	0.0015	0.0016	
Alanine	0.0015	0.0013	0.519
	0.0015	0.0016	
	0.0017	0.0014	

---

### Figures Caption

Figure S1. Optimization of sorption of the analytes.

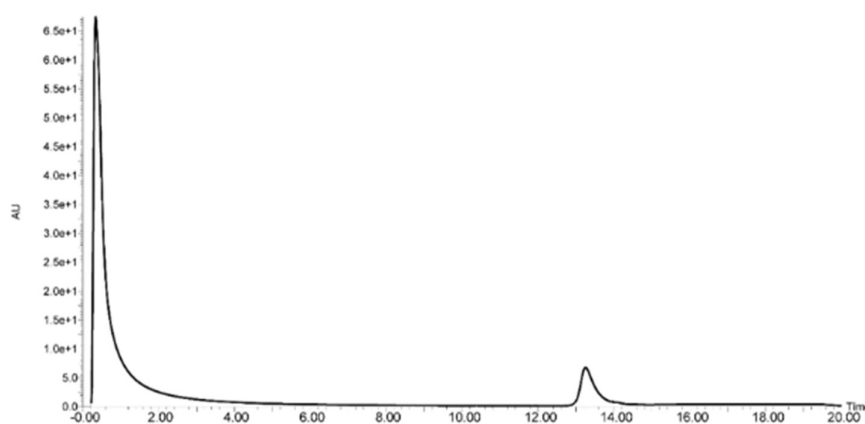


Figure S1. In-tube SPME-UV chromatogram of a volunteer's plasma sample after protein precipitation. Mobile phase: 100% acetonitrile from 0 to 10 min and 100% water from 10 to 20 min,  $\lambda = 280$  nm.

Figure S2. Sorption capacities of target amino acids.

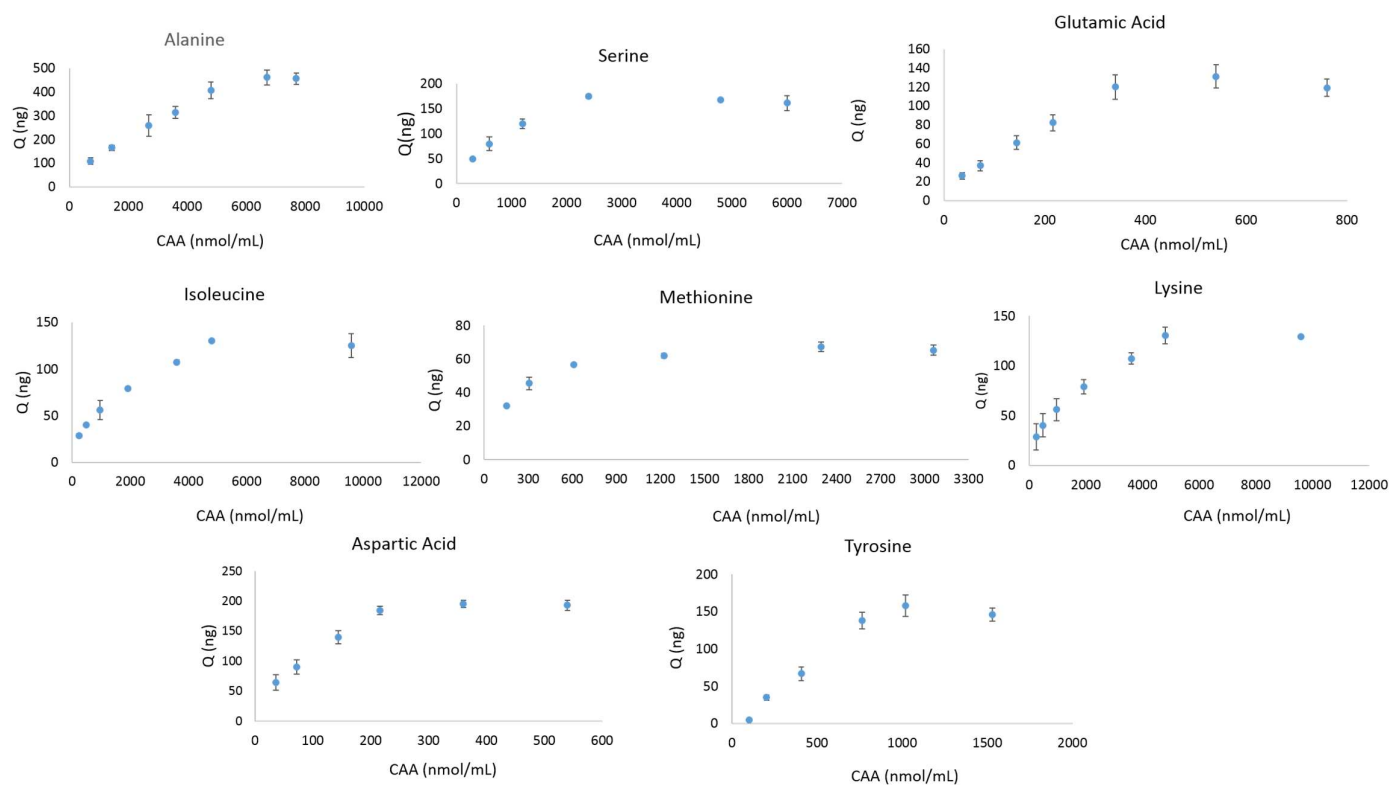


Figure S2. Sorption isotherm of the organic-inorganic hybrid silica-based monolithic capillary for alanine, serine, glutamic acid, isoleucine, methionine, lysine, and aspartic acid.

