

实验技术与方法

旋涡辅助-柱前衍生-气相色谱-串联质谱法测定木砧板及木筷子中的五氯酚

兰红军,吴雪梅,冯耀基,黎少映

(佛山市南海区疾病预防控制中心,广东佛山 528200)

摘要:目的 建立旋涡辅助-柱前衍生-气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法测定木砧板及木筷子中五氯酚的方法。方法 加入硫酸溶液,使五氯酚钠转化为分子态的五氯酚,以乙酸乙酯-正己烷混合溶剂(2:8, V/V)萃取,浓硫酸净化,加入乙酸酐吡啶溶液衍生。采用 HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)进行分离,GC-MS-MS 多反应监测(MRM)测定。结果 在 0~200 μg/L 范围内,五氯酚具有良好的线性关系($r=0.999\ 8$),检出限为 0.2 μg/kg,定量限为 0.7 μg/kg。在高、中、低 3 个浓度水平下,平均加标回收率为 90.0%~103.6%,相对标准偏差(RSD)为 1.5%~3.6%($n=6$)。结论 本方法具有准确性高、灵敏度高、快速等特点,适用于木砧板及木筷子中五氯酚的准确检测。

关键词:五氯酚;柱前衍生;气相色谱-串联质谱法;木砧板;木筷子

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)03-0231-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.03.008

Determination of pentachlorophenol in wooden chopping boards and wooden chopsticks by vortex-assisted pre-column derivatization gas chromatography-tandem mass spectrometry

LAN Hongjun, WU Xuemei, FENG Yaoji, LI Shaoying

(Nanhai Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Foshan 528200, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of pentachlorophenol in wooden chopping boards and wooden chopsticks by vortex-assisted pre-column derivatization gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The sulfuric acid solution was added to convert sodium salt into molecular pentachlorophenol, which was extracted with a mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane (2:8, V/V), purified by concentrated sulfuric acid, and derivatized with acetic acid pyridine solution. HP-5MS column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) was used for separation and GC-MS/MS multiple reaction monitoring (MRM) was used for determination. **Results** In the range of 0-200 μg/L, pentachlorophenol had a good linear relationship ($r=0.999\ 8$), the detection limit was 0.2 μg/kg, and the limit of quantification was 0.7 μg/kg. The recoveries and precisions of the three concentrations ($n=6$) showed an average spike recovery ranged from 90.0% to 103.6% with the relative standard deviation (RSD) of 1.5%-3.6%. **Conclusion** This method was accurate, highly sensitive and rapid. It is suitable for the accurate detection of pentachlorophenol in wooden chopping boards and wooden chopsticks.

Key words: Pentachlorophenol; pre-column derivatization; gas chromatography-tandem mass spectrometry; wooden chopping board; wooden chopsticks

五氯酚(PCP)及其钠盐是一种含多氯的高毒有机农药,在世界范围内,其作为廉价高效的除草剂、抗菌剂、木材防腐剂被广泛使用。在我国长江流域,五氯酚还被长期用于灭杀钉螺以达到防控血吸虫的目的。由于结构特殊,五氯酚防腐效果好,

使其成为木材及木制品中最常用的防腐剂。自1936年开始,每年生产的五氯酚,其中80%被用于木材防腐^[1]。五氯酚具有很高的蓄积作用,易被土壤吸附,进入树木等各种植物内,从而进入食物链被人体吸收。由于高蓄积、致癌、致畸、致突变,五氯酚已经被很多国家禁止或限制用于人体接触木材防腐。木砧板及木筷子等在我国被广泛使用,人体接触频繁,因此,建立高准确性、快速的人体接触木材木砧板及木筷子中五氯酚的检测方法十分有必要。

收稿日期:2019-04-10

基金项目:佛山市南海区“十三五”重点专科(特色专科)建设项目

作者简介:兰红军 男 主管技师 研究方向为理化检验

E-mail:359820312@qq.com

目前,五氯酚(及其钠盐)的测定方法主要有紫外可见光分光光度法^[2]、高效液相色谱(HPLC)法^[3-4]、气相色谱法^[5-9]、气相色谱-单杆质谱法^[10-12]、液相色谱-三重四级杆串联质谱法^[13-15]、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法^[16-18],然而,上述检测方法大量集中于水质、血液、尿液、土壤、动物性食品、皮革等物质,人体密切接触木材中五氯酚残留量的检测鲜有报道。木材中五氯酚(及其钠盐)的检测方法有HPLC法^[19]和气相色谱法^[20-21],但前者灵敏度低,后者定性能力差。本试验在参考《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》的基础上,建立了旋涡辅助、乙酸乙酯-正己烷混合溶剂提取、硫酸磺化除杂、乙酸酐-吡啶溶液衍生、用GC-MS/MS测定木砧板及木筷子中五氯酚残留量的方法。本方法优化了净化方式,具有样品净化程序少、定性能力好、灵敏度高、成本低、分析速度快等特点,适用于木砧板及木筷子中五氯酚的准确检测。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

7000C 气相色谱-三重四级杆串联质谱仪、HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)均购自美国安捷伦,冷冻离心机,氮气吹干仪,旋涡仪,ELGA 超纯水仪,超声波仪,恒温水浴箱。

五氯酚标准溶液[1.04 mg/ml,中国计量科学研究院,GBW(E)080475],2,4,6-三溴苯酚(色谱纯,德国CNW),乙酸乙酯、丙酮、乙腈、正己烷、吡啶均为HPLC级,无水硫酸钠、无水硫酸镁、碳酸钾、氯化钠、乙酸酐均为分析纯,硫酸、盐酸均为优级纯。

1.2 方法

1.2.1 样品制备

木砧板背面放锡箔纸,以圆形砧板中心为圆心,砧板二分之一半径画圆,以所画圆二分之一半径再次画圆,两圆上分别取8点,圆心处取一点,共计17点;以矩形砧板中心至两边距离二分之一处画矩形,将所画矩形平分为4个全等的矩形,在4个小矩形的顶点及中心处取样,共计13点。用电钻钻孔取木屑,收集木屑于锡箔纸上,取约40 g木屑进一步粉碎,过40目筛网后待用。木筷子两端取样,使用手摇式卷笔刀旋转取样(重点取人嘴接触端),收集木屑于卷笔刀盒里,取木屑约20 g进一步粉碎,过40目筛网后待用。

1.2.2 样品提取

准确称取粉碎均匀的样品1.00 g(精确至0.01 g)于50 ml离心管中,准确加入2,4,6-三溴酚内标液30 μl(10.0 μg/ml),加入5.0 ml硫酸水溶

液(1:1,V/V),旋涡混匀2 min(2 000 r/min),加入10 ml乙酸乙酯-正己烷溶液(2:8,V/V),旋涡提取2 min(2 000 r/min),超声提取15 min,旋涡提取1 min(2 000 r/min),4 ℃离心5 min(5 000 r/min,离心半径21 cm),待净化。

1.2.3 样品净化

吸取1.2.2中的有机层提取液至15 ml离心管中,加入浓硫酸1.0 ml,旋涡混匀2 min(2 000 r/min),4 ℃离心5 min(5 000 r/min,离心半径21 cm),有机层转移至另一15 ml离心管中,加入2 ml氯化钠溶液($\omega=0.1\%$),旋涡混匀1 min(2 000 r/min),4 ℃离心5 min(5 000 r/min,离心半径21 cm)。弃去水层,有机层氮气吹干,待衍生。

1.2.4 样品衍生

向净化过的提取物中加入0.5 ml乙腈,使其充分溶解。加入200 μl乙酸酐-吡啶溶液(1:1,V/V),于60 ℃水浴反应15 min。待溶液冷却至室温,加入2 ml碳酸钾溶液(0.2 mol/L),旋涡混匀0.5 min(2 000 r/min),再加入1 ml正己烷,旋涡混匀1 min(2 000 r/min),4 ℃离心5 min(5 000 r/min,离心半径21 cm)。取有机相,待GC-MS/MS测定。

1.2.5 仪器条件

色谱:HP-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm);载气为高纯氮气(>99.999%),恒流柱流量为1.0 ml/min;进样口温度为250 ℃,进样方式为脉冲不分流进样,进样量为1.0 μl。升温程序:70 ℃保持2 min;以15 ℃/min的速率升温至250 ℃,保持2 min;以30 ℃/min的速率升温至280 ℃,保持2 min。

质谱:离子源为电子轰击离子源(EI源),离子源温度为280 ℃,电离能量为70 eV;传输线温度为280 ℃;溶剂延迟为5.0 min;检测方式为多反应监测(MRM),四级杆温度为150 ℃,碰撞气为高纯氮气。五氯苯乙酸酯(五氯酚衍生物)与2,4,6-三溴苯乙酸酯(2,4,6-三溴酚衍生物)的二级质谱参数见表1。

表1 五氯苯乙酸酯与2,4,6-三溴苯乙酸酯的二级质谱分析参数

Table 1 MS/MS parameters of pentachlorophenylacetate and 2,4,6-tribromophenylacetate

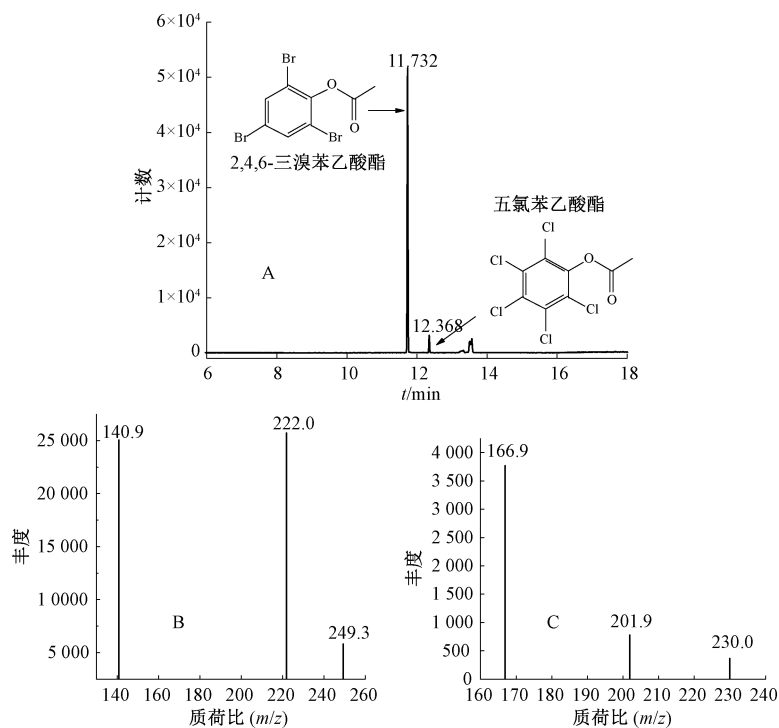
化合物	保留时间 /min	离子对 /(m/z)	定量离子 /(m/z)	碰撞能量 /eV
五氯苯乙酸酯	12.345	265.9/166.9		25
		265.9/201.9	166.9	25
		265.9/230.0		25
2,4,6-三溴苯乙酸酯	11.729	329.8/249.3		15
		329.8/222.0	249.3	15
		329.8/140.9		15

2 结果与分析

2.1 总离子流图及二级质谱图

采用 1.2 所述方法对加标溶液进行分析,加标

溶液(五氯酚浓度 10 $\mu\text{g/L}$, 2,4,6-三溴苯酚浓度 300 $\mu\text{g/L}$)的总离子流图(TIC)及二级质谱图见图 1。



注:A 为总离子流图;B 为 2,4,6-三溴苯乙酸酯二级质谱图;C 为五氯苯乙酸酯二级质谱图

图 1 五氯苯乙酸酯(10 $\mu\text{g/L}$)与 2,4,6-三溴苯乙酸酯(300 $\mu\text{g/L}$)的总离子流图及二级质谱图

Figure 1 Total ion chromatogram (TIC) and MS/MS of pentachlorophenyl acetate (10 $\mu\text{g/L}$) and 2,4,6-tribromophenyl acetate (300 $\mu\text{g/L}$)

2.2 提取条件的确定

本试验尝试了乙酸乙酯-正己烷混合溶剂(2:8, V/V)酸化提取、丙酮直接提取、乙腈直接提取三种方式(试剂用量均为 10 ml)对五氯酚进行提取,三种提取方式的提取效率分别为 93.0%、80.5%、51.3%,结果表明乙酸乙酯-正己烷混合溶剂的提取方式优于其他两种提取方式,可充分提取五氯酚,乙腈的提取效率相对较差,因此选择乙酸乙酯-正己烷混合溶剂酸化提取的方式对待测物进行提取。另一方面在 5、10、15 ml 乙酸乙酯-正己烷混合溶剂提取剂用量下对提取效率进行了考察,结果表明,5 ml 提取试剂的提取效率低于 10 和 15 ml,提取不充分,而 10 和 15 ml 用量的提取效率差别不大,为了减少有机试剂的使用,选择 10 ml 作为提取试剂的用量。梯度旋涡速率试验结果表明,适宜的旋涡转速(2 000 r/min)可以提高试验重复性,增加定量离子的响应面积。同时为使溶液中的五氯酚全部转化成分子态再进行提取,本试验还分别考察了硫酸水溶液(1:1, V/V)和盐酸水溶液(1:1, V/V)的酸化效果,结果表明两种酸化方式对提取效率影响不大,考虑到后续净化步骤,决定采用硫酸溶液进行

酸化。

2.3 净化方式的确定

五氯酚提取液可采用固相萃取小柱、碳酸钾溶液反萃取、硫酸磺化等方式,也有文献^[22]报道 QuEChERS 的方式净化动物源食品基质。固相萃取小柱有杂质吸附和目标物吸附两种方式,净化效果较好,但存在价格昂贵、操作复杂等缺点;碳酸钾溶液反萃取会影响后续衍生反应的方式,水相的存在限制了衍生方法的选择;因此本试验采用了硫酸磺化的方式对提取液净化,操作简单,净化效果比较理想。提取液经硫酸净化后需要采用 2 ml 氯化钠水溶液($\omega=0.1\%$)脱酸处理,否则残留的酸会影响后续衍生液的 pH 值,从而导致衍生效率的降低。

2.4 衍生条件的确定

五氯酚具有高沸点、较强极性等特点,造成在色谱柱上拖尾极其严重,因此需要通过衍生反应将其衍生为低沸点的化合物。目前已知的衍生反应可采用重氮甲烷反应生成五氯苯甲醚,然而重氮甲烷本身有毒,且具有致癌作用;另一种方式是采用五氟苯基溴衍生反应,但是此方式耗时长,生成的副产物需要通过小柱分离的方式予以去除;第三种

是采用乙酸酐酯化反应衍生生成五氯苯乙酯的方式, 该法操作简单, 反应温和, 衍生效率高, 被广泛应用到实际检测中; 因此, 本试验选择乙酸酐作为衍生化反应试剂, 为保证酯化衍生在弱碱环境下进行, 以除去反应中生成的酸性副产物, 试验中选择了有机弱碱吡啶, 以保证衍生效率。本试验尝试了新鲜衍生试剂、放置 2 d 的衍生试剂进行比对发现, 衍生试剂需要现配现用, 放置后的衍生试剂衍生效率明显降低。另一方面, 考察采用乙酸酐-吡啶溶液 (1:1, V/V) 作为衍生试剂与单独使用乙酸酐作为衍生试剂对衍生的影响, 结果表明, 乙酸酐-吡啶溶液作为衍生试剂优于单独使用乙酸酐, 因此, 本试验采用乙酸酐-吡啶溶液作为衍生试剂, 在 60 °C 下衍生 15 min。

2.5 方法的线性及检出限

准确移取五氯酚标准液 (1.0 μg/ml) 10、25、50、100、200 μl 至离心衍生管中, 分别加入 2,4,6-三溴苯酚内标液 30 μl (10.0 μg/ml), 然后依次加入 0.5 ml 乙腈、200 μl 乙酸酐-吡啶溶液 (1:1, V/V), 密封。同样品一起衍生、提取, 获得标准曲线。标准曲线各浓度点的浓度依次为 10.0、25.0、50.0、100.0、200.0 μg/L, 采用内标法定量, 以五氯酚浓度为横坐标, 五氯苯乙酸酯与 2,4,6-三溴苯乙酸酯定量离子峰面积的比值为纵坐标绘制标准曲线。标

准曲线的线性方程为 $y = 0.6929x + 0.04327$, $r = 0.9998$, 检出限 (以信噪比为 3 计) 为 0.2 μg/kg, 定量限 (以信噪比为 10 计) 为 0.7 μg/kg。

2.6 精密度和回收率

向空白木砧板样品中加入高、中、低浓度标准溶液进行加标回收率试验, 以测试方法的精密度和准确度。每个浓度进行 6 次平行加标试验, 结果见表 2。数据显示该方法精密度较好, 回收率高, 平均加标回收率为 90.0% ~ 103.6%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.5% ~ 3.6% (n=6)。

表 2 木砧板样品加标回收率和精密度结果 (n=6)

Table 2 Precision and recovery of wooden chopping

board sample				
样品本底值 /(μg/kg)	加标值 /(μg/kg)	测定值 /(μg/kg)	回收率 /%	RSD /%
ND	10.0	9.0 ~ 9.9	90.0 ~ 99.0	3.6
ND	50.0	47.2 ~ 49.2	94.4 ~ 98.4	1.5
ND	100.0	94.9 ~ 103.6	94.9 ~ 103.6	3.5

注: ND 表示未检出

2.7 实际样品检测

采用本试验建立的方法对市售 5 份木砧板及 5 份木筷子进行检测, 五氯酚的测定值在 <0.2 ~ 142.6 μg/kg 之间。标准品提取离子流图见图 2, 其中一份阳性样品的提取离子流图见图 3。

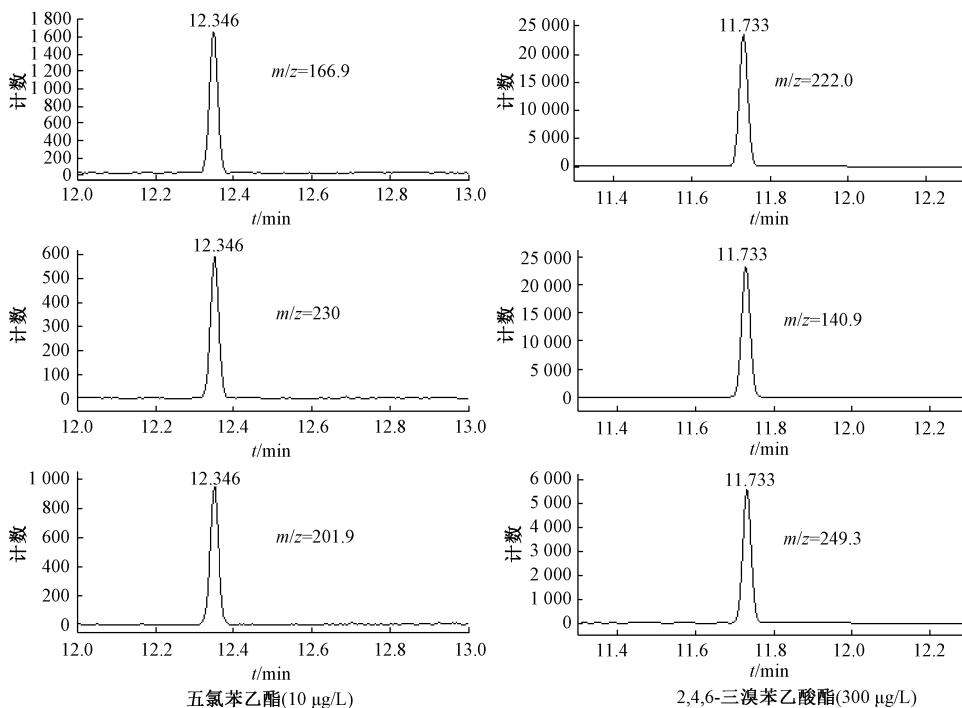


图 2 标准品的提取离子流图

Figure 2 Extract ion chromatogram (EIC) of the referencematerial

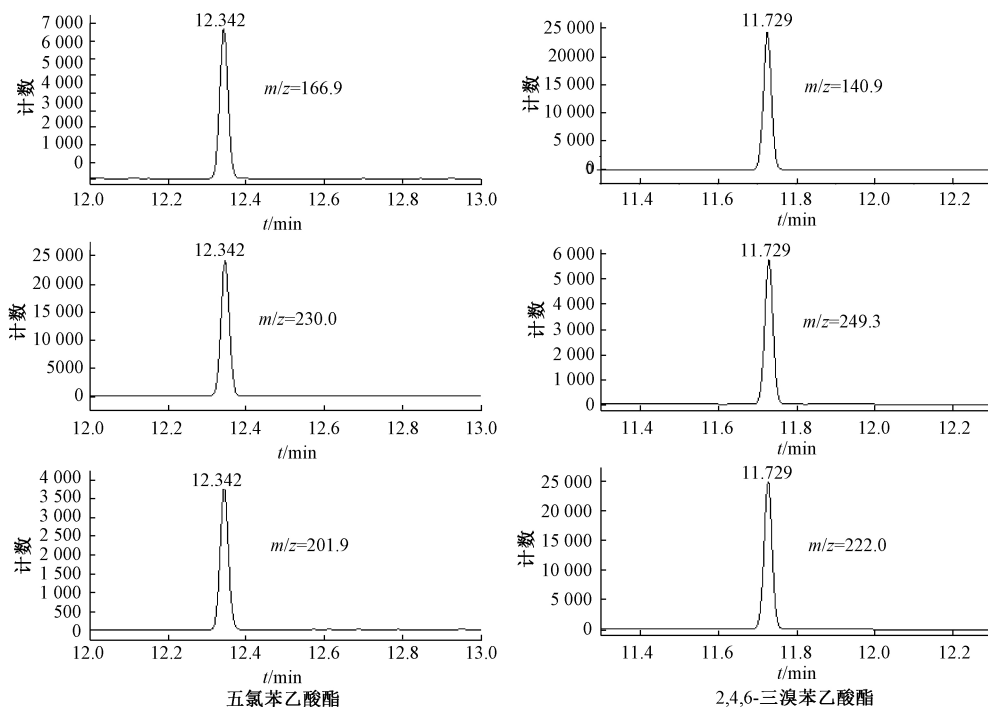


图3 阳性样品的提取离子流图

Figure 3 Extract ion chromatogram (EIC) of positive samples

3 小结

本试验建立了旋涡辅助-柱前衍生-GC-MS/MS法测定木砧板及木筷子中的五氯酚。该方法具有操作简单、准确快速、选择性好、灵敏度高等特点。使用该方法对实际样品的检测表明,某些市售木砧板及木筷子被五氯酚污染,该法适用于木砧板及木筷子中五氯酚的检测。

参考文献

[1] 王旭刚,孙丽蓉.五氯酚的污染现状及其转化研究进展[J].环境科学与技术,2009,32(8):93-100.

[2] 胡林林,李鱼,耿辉,等.紫外分光光度法测定水样中五氯酚[J].吉林大学学报(理学版),2007,45(2):320-323.

[3] 吕月宾,方燕.固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚[J].科技与企业,2012(15):355.

[4] 李小敏,何佶.固相萃取-高效液相色谱法测定水中酚同系物[J].理化检验-化学分册,2008,44(11):1105-1107.

[5] 端礼钦,王静,刘孝德,等.气相色谱内标法测定水产品中五氯酚[J].理化检验-化学分册,2011,47(11):1307-1309.

[6] DOMENO C, MUNIZZA G, NERIN C. Development of a solid-phase microextraction method for direct determination of pentachlorophenol in paper and board samples; comparison with conventional extraction method[J].J Chromatogr A, 2005,1095(1/2):8-15.

[7] YU X S, LIU Y, LOU J, et al. Determination of water-and methanol-extractable pentachlorophenol in soils using vortex-assisted liquid-liquid extraction and gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(9):

1389-1394.

[8] 蒋红进,周美玲,王丽君.气相色谱法测定鱼体中残留五氯酚及其盐类[J].中国卫生检验杂志,2010,20(10):2432-2433,2436.

[9] 张渊,谢萍娟,刘芬,等.气相色谱法测定沉积物中三氯酚和五氯酚[J].山西农业科学,2016,44(6):805-807,847.

[10] MORALES R, CRUZ O M, SARABIA L A. Optimization of headspace experimental factors to determine chlorophenols in water by means of headspace solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with mass spectrometry and parallel factor analysis[J].Anal Chim Acta, 2012,754(10):20-30.

[11] 史玉坤,杨梅桂,杨清华,等.气相色谱-质谱法快速检测水产品中五氯酚[J].中国食品卫生杂志,2015,27(1):19-21.

[12] ZHOU Y, JIANG Q W, PENG Q, et al. Development of a solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of pentachlorophenol in human plasma using experimental design[J].Chemosphere, 2007,70(2):256-262.

[13] KADMI Y, FAVIER L, WOLBERT D, et al. A new strategy for pentachlorophenol monitoring in water samples using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J].Environ Eng Manage J,2015,14(3):567-574.

[14] 陈晓红,潘胜东,金米聪.固相萃取-超快速液相色谱串联质谱测定食品中五氯酚[J].卫生研究,2018,47(3):440-445,458.

[15] 唐晓琴,胡黎黎,顾万江.超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法测定猪肉中的五氯酚[J].中国卫生检验杂志,2018,28(2):139-141,154.

[16] AMENDOLA L, CORTESEA M, VINATORU D, et al. Innovative analytical method for the determination of underivatized tributyltin and pentachlorophenol in seawater by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2017, 975(4):70-77.

- [17] 赵舰,程莉,唐晓琴,等.气相色谱-离子阱质谱(MS~n)同位素内标衍生法测定鸡肉和猪肉中的五氯酚[J].中国卫生检验杂志,2016,26(19):2773-2775.
- [18] 何雄,周静峰,汤海青.固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定淡水鱼鱼肉中的五氯酚[J].食品安全质量检测学报,2018,9(9):2096-2100.
- [19] 王虹,李跃红.HPLC法测定柞木中的五氯酚钠[J].中国食品卫生杂志,1997,9(2):14-15.
- [20] 黄惠玲,何志贵,李渺,等.木材及木制品中残留五氯酚的气相色谱测定法[J].分析化学,2007,35(9):1369-1372.
- [21] 黄姣,马明,肖玲艳,等.加速溶剂萃取-气相色谱法测定木材中五氯酚残留量[J].理化检验-化学分册,2013,49(2):174-176.
- [22] 王连珠,方恩华,王彩娟,等.QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源食品中痕量五氯酚及其钠盐[J].色谱,2018,36(6):518-522.

实验技术与方法

液液萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定砧板中五氯酚钠

李启,徐峻卿,纪律

(丽水市疾病预防控制中心,浙江 丽水 323000)

摘要:目的 建立一种适用于测定砧板中五氯酚钠的液液萃取-超高效液相色谱-串联质谱方法。方法 样品采用50%甲醇水溶液(含1%氨水)萃取,超声提取10 min后,用正己烷-二氯甲烷(8:2, V/V)萃取,氮吹近干,以0.01%氨水和甲醇溶液复溶后进行超高效液相分离,在电喷雾离子源负离子(ESI^-)多反应监测(MRM)模式下进行质谱检测。结果 本方法的检出限为0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在1、4和20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个加标水平下的回收率为101.4%~108.9%,相对标准偏差为3.5%~7.8% ($n=7$)。应用该方法检测市售60份砧板,其中1份样品检出五氯酚钠残留,含量为1.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结论 本方法简便、高效,适用于砧板中痕量五氯酚钠的快速测定,结果准确可靠。

关键词:五氯酚钠;液液萃取;超高效液相色谱-串联质谱;砧板

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)03-0236-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.03.009

Determination of sodium pentachlorophenolate in chopping board by liquid liquid extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Qi, XU Junqing, JI Lyu

(Lishui Center for Disease Prevention and Control, Zhejiang Lishui 323000, China)

Abstract: Objective A new liquid liquid extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method was developed for the determination of sodium pentachlorophenolate in chopping board. **Methods** Samples were ultrasonic extracted with 50% methanol/aqueous solution (1% ammonia) for 10 min, followed by extraction with *n*-hexane-dichloromethane (8:2, V/V). Then the analyte was evaporated to dryness and dissolved with 0.01% ammonia-methanol. After being ultra performance separated on a column using mobile phase, the analytes were detected under electrospray source negative ion (ESI^-) multi reaction monitoring (MRM) mode by tandem mass spectrometry. **Results** The limit of detection for sodium pentachlorophenolate was 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The result showed that the average recovery at spiking level of 1, 4, 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ranged from 101.4% to 108.9% and the relative standard deviation was 3.5%-7.8% ($n=7$). The method had been successfully applied to the measurement of sodium pentachlorophenolate in 60 chopping board samples shopped from Lishui markets, and one of the samples had sodium pentachlorophenolate with 1.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** The liquid liquid extraction method is easy, economic and efficient. The ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method is rapid and accurate to confirmatively detect sodium pentachlorophenolate in chopping board.

Key words: Sodium pentachlorophenolate; liquid liquid extraction; ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; chopping board