

## MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ

### MİKROEKSTRAKSİYON

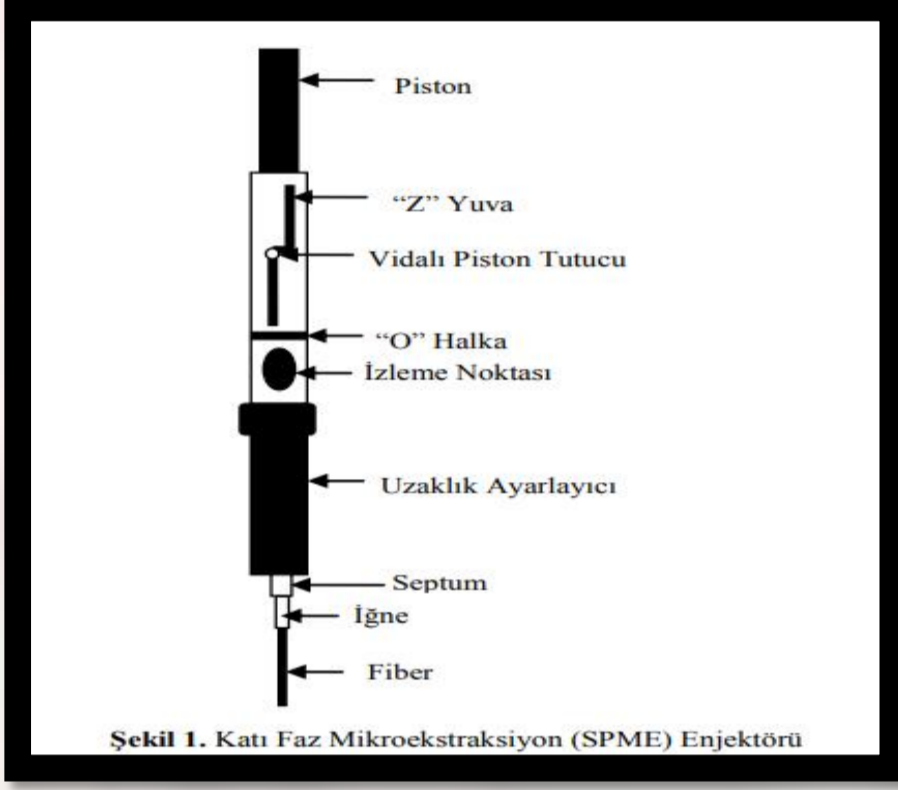
Mikroekstraksiyon, hedef metal iyonlarının karmaşık matriksten ayrılması ve önderiştirilmesi yoluyla analit derişiminin analiz tekniğinin ölçüm sınırları içine çekilmesini ifade etmektedir. Ekstraksiyonda kullanılan tehlikeli çözücü kullanımının azaltılması ve sistemin minyatürleştirilmesi, mikroekstraksiyon yaklaşımının temel prensibidir. Klasik örnek hazırlama teknikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemlerin otomasyon zorluğu, örnek ve organik sıvının büyük miktarda kullanılması, karmaşık ve zaman alıcı olması gibi dezavantajları vardır. Zararlı kimyasalların ve organik çözücülerin büyük miktarlarda kullanılması çevre kirliliğine, laboratuvar personelinde sağlık risklerine, atık artıma ve ilave işletme maliyetlerine sebep olur. İdeal örnek hazırlama teknikleri hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü tüketimini en aza indirmek, örnek hazırlama basamağını basitleştirme ve küçültme şeklindedir. Bu nedenle mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgi önemli ölçüde artmıştır [1].

#### Mikroekstraksiyon yöntemleri;

- Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ve sıvı-katı ekstraksiyonlarda kullanılan toksik ve pahalı ekstraksiyon sıvılarının kullanımını mikrolitre seviyelerine indirmeleri
- Buharlaştırma, saflaştırma gibi işlemlere gerek duyulmaması
- Yüksek zenginleştirme oranı
- Ekstraksiyon ve zenginleştirmenin yanı sıra ayırma işleminin de yapılabilmesi
- Ekstraksiyon sonrasında alınan örneğin doğrudan gaz kromatografi (GC) veya yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC)'ye enjekte edilebilmesine olanak sağlaması
- Otomasyonun yapılabilmesi gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda klasik sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin yerlerini almaya başlamıştır.

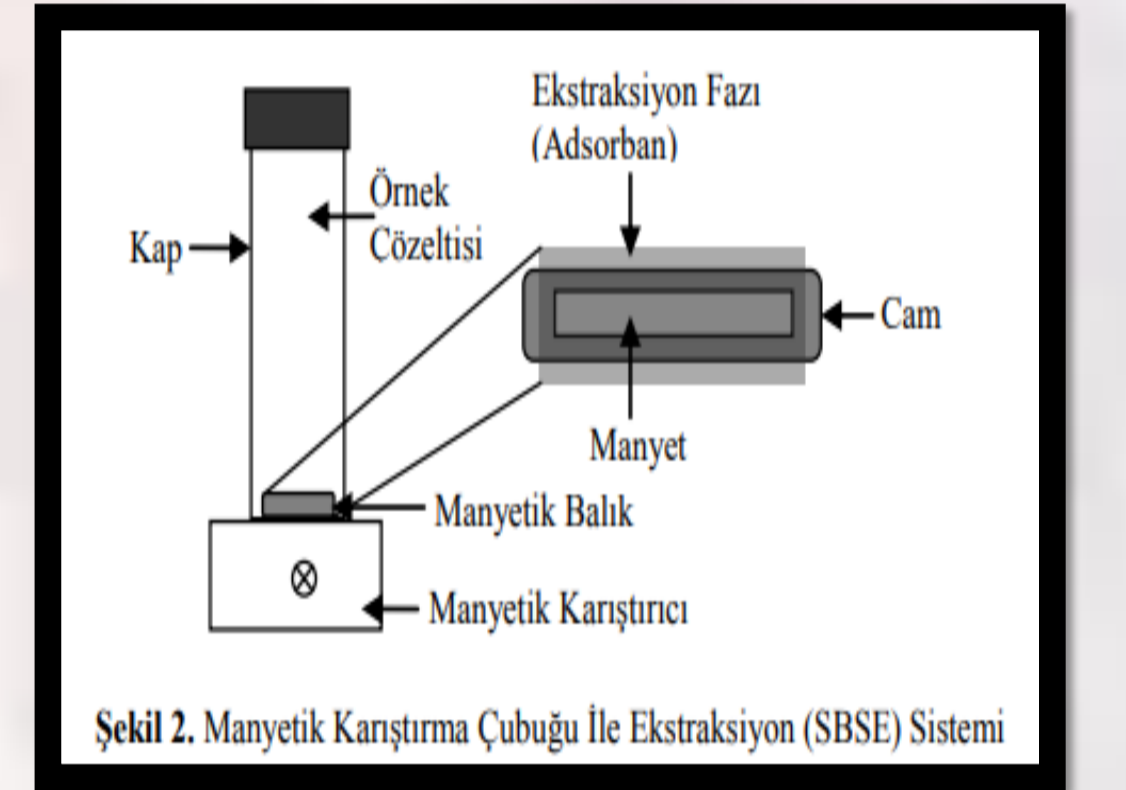
#### 1) Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)

Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi, hava ya da su matriksindeki maddeleri, ergitilmiş silika üzerine polimer kaplı fibere ekstrete eden basit, hızlı, duyarlı ve organik çözücülerden bağımsız bir örnek hazırlama yöntemidir. İlk olarak Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilmiştir. 1993 yılında ise ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [2].



#### 2) Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Ekstraksiyon (SBSE)

1999 yılında Baltussen ve ark. tarafından yeni bir ekstraksiyon tekniği olarak tanımlanmıştır. Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon (SBSE) olarak isimlendirilen bu ekstraksiyon tekniği, cam üzerine 50–300 µL (0.5–1.0 mm kalınlık) polidietilsiloksan (PDMS) kaplanmış manyetik karıştırıcının ekstraksiyon ortamına konulması ile kullanılır. Manyetik çubuk yaklaşık 1.5 cm uzunluğunda, 0.5 cm çapındadır. SBSE'de maddeler Şekil 2'de görüldüğü gibi örneği karıştırmak için kullanılan manyetik çubuk üzerindeki PDMS tarafından adsorbe edilir [3].



#### 3) Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (LPME)

Yönteminin temeli, sulu fazda bulunan analit ya da analitlerin su ile karışmayan mikrolitre hacmindeki bir başka çözücü fazına ekstrete edilmesine dayanır. Sıvı faz mikroekstraksiyonun (LPME) klasik sıvı-sıvı ekstraksiyondan en önemli farkı ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylere indirilmesidir. Böylece zenginleştirme yapılırken hem çözücü kaybı önlenir hem de buharlaştırma işlemine gerek kalmaz. LPME ile ekstraksiyonda maddeler genellikle sulu bir örnek (verici faz) içerisinde bulunur. Su ile karışmayan organik çözücü alıcı faz olarak kullanılır.

#### Asılı Damla Mikroekstraksiyon (SDME)

Asılı damla mikroekstraksiyon (SDME) yönteminde, gaz veya sıvı örnek içerisinde karışmayan ekstraksiyon çözücü damlası (1–10 µL), enjektör ucunda asılı durur. Belirli bir zaman yapılan ekstraksiyon işlemi sonrasında maddeler sulu örnekten pasif difüzyon ile asılı damla içerisine alınır ve GC, HPLC, CE ile analiz edilir [4].

#### Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)

Yöntem, bir şırınga ile sulu bir faza hızla enjekte edilen ekstraksiyon çözücü ve dağıtıcı (dispersif) çözücü olarak üçlü çözücü sistemi içerir ve bu çözücüler mikrolitre düzeyinde kullanılır. Yöntem su, dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünden oluşan bu üçlü karışımın bulanık bir çözelti oluşturması ve santrifüjden sonra tüpün altında yüksek yoğunluklu bir damla oluşturarak önderiştirilmesini gerçekleştirdiği iki adımdan oluşur. Daha sonrasında, dipteki yüksek yoğunluklu damla alınır; uygun çözücü ile seyreltilir ve analitik bir cihaz ile analiz edilir [5].

#### Yüzen Katı Organik Damla Mikroekstraksiyon (SFODME)

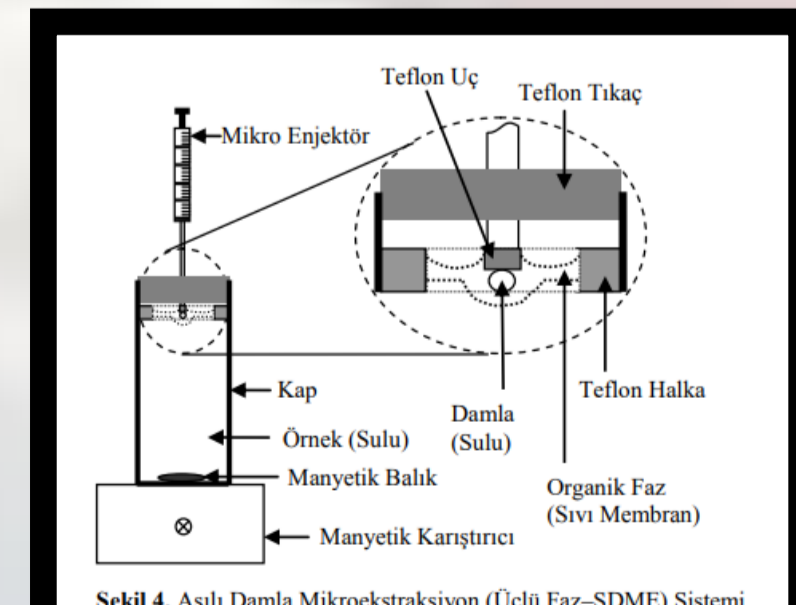
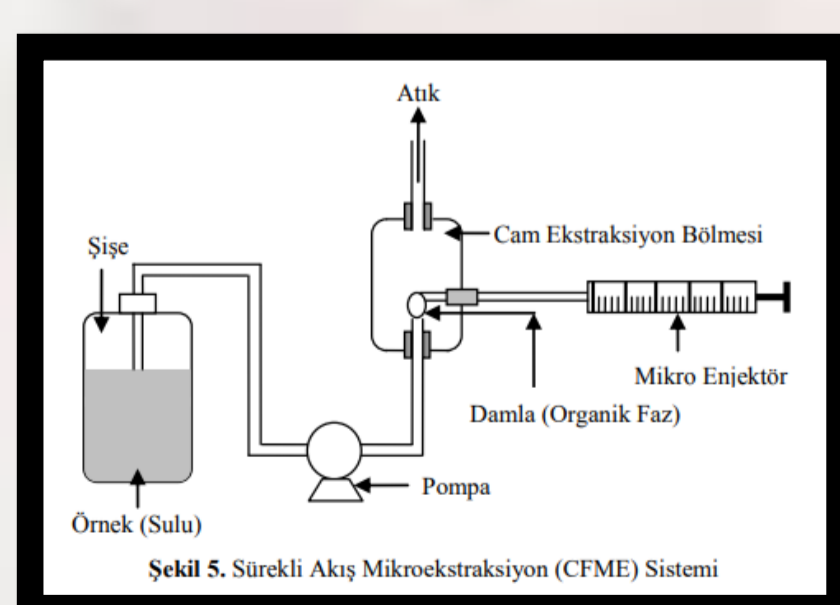
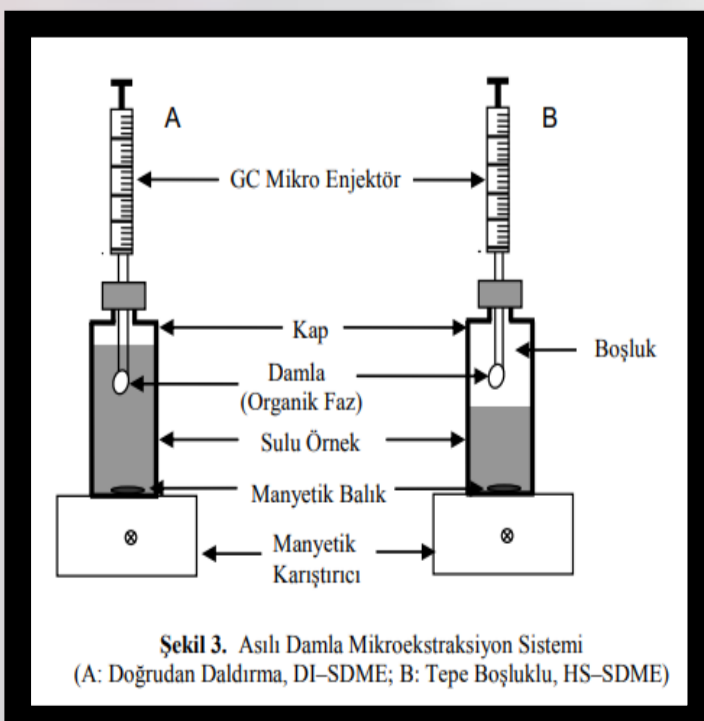
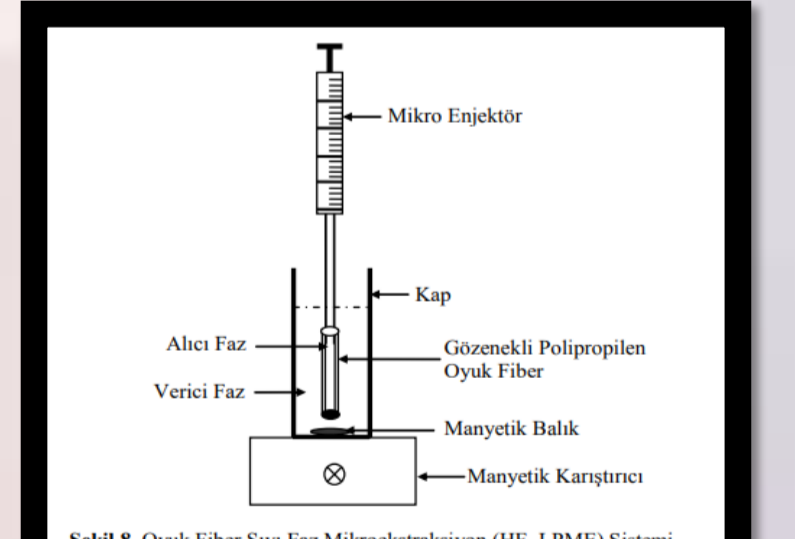
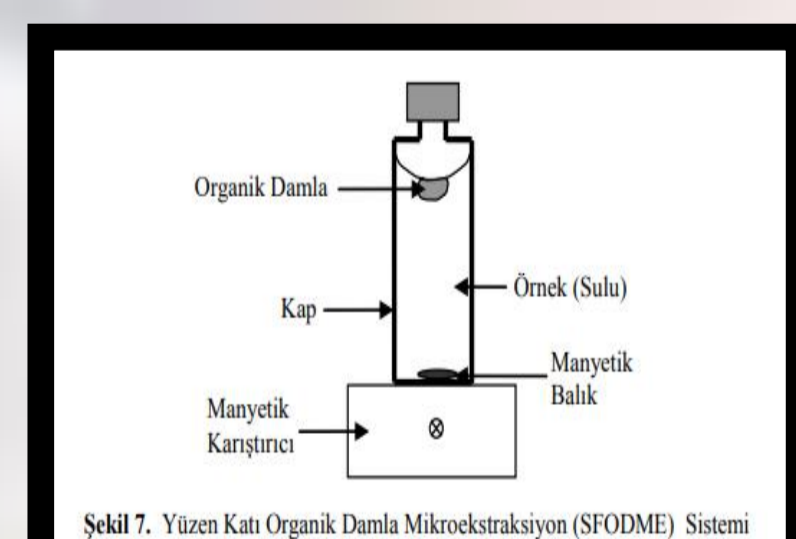
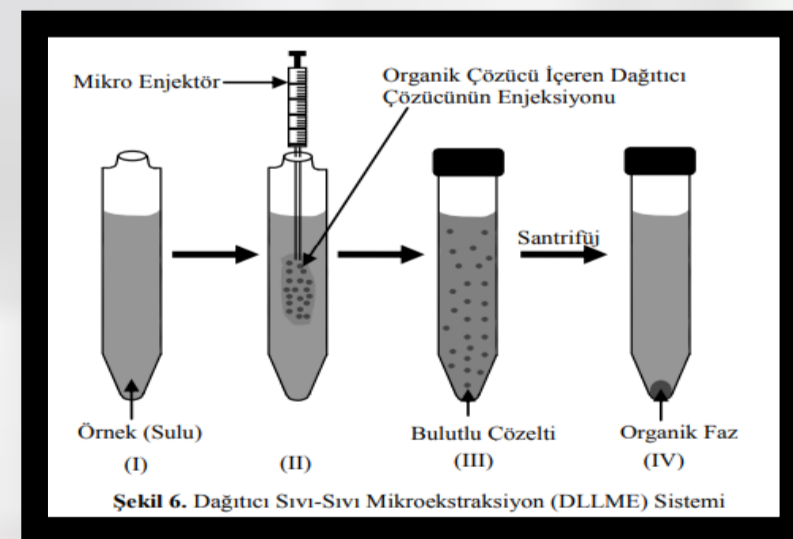
Bu yöntemde ekstraksiyon için, sıvı yüzeyinde ufak bir girdap oluşturarak hızla karıştırılan sulu örnek üzerine yavaşça bırakılan mikrolitre düzeyindeki organik çözücü, ekstraksiyon fazı olarak görev yapar. Bunun için kullanılacak çözücü, yoğunluğu sudan daha az, donma noktası oda sıcaklığına yakın, düşük uçuculuğa sahip, suda çözünmeyen ve toksisitesi az bir organik madde olmalıdır. Ekstraksiyon işleminin ardından soğutulmuş sistemde kısa zamanda donarak katılaştıran mikro damla, bir spatül yardımıyla alınır, uygun çözücüyle çözülerek analitik cihazla analiz edilir.

#### Oyuk Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME)

HF-LPME yöntemi 1999 yılında Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından geliştirilmiştir. Yöntemde sulu çözelti içerisindeki hedef maddeler gözenekli polipropilen oyuk (hollow) fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrete edilir. Deney düzeneğinde oyuk fiber, ya çubuk şeklinde bir ucu kapalı diğer ucu mikro enjektöre takılı ya da her iki ucu mikro enjektör ile bağlantılı "U" şeklinde hazırlanarak kullanılır [6].

#### Doğrudan daldırma-asılı damla mikroekstraksiyon (DI-SDME)

Yöntemde karıştırılan sulu örnek içerisinde, ekstraksiyon çözücü damlası mikro enjektör iğnesi ucunda askıda bırakılır. Örnekteki maddeler damlaya geçer. Çözücü damlası enjektöre geri çekilerek analiz için GC veya HPLC'ye enjekte edilir. Bu statik SDME olarak tanımlanır [7].



#### Sürekli Akış Mikroekstraksiyon (CFME)

Yöntem 2000 yılında Liu ve Lee tarafından uygulanmıştır. Bu yöntemde organik damla bir enjektör ile sisteme örnek taşıyan polietereketon (PEEK) veya politetrafloroetilen (Teflon, PTFE) bağlantı borusunun ucuna bırakılır. Örnek, pompa ile sürekli olarak damla üzerine gönderilir ve sistemden dışarı atılır.

#### Üçlü faz-asılı damla mikroekstraksiyon (TP-SDME)

Yöntem 1999 yılında Ma ve Cantwell tarafından uygulanmıştır. Sistemde pH'ın ayarlanabildiği verici faz, organik çözücü faz ve pH'ın ayarlanabildiği alıcı faz olmak üzere üç faz vardır. TP-SDME yönteminde sulu örnek çözeltisi üzerinde teflon halka içerisinde organik sıvı membran hapsedilir. Mikro enjektör yardımı ile alıcı sulu fazın mikro damlası organik sıvı membranın içerisinde askıda bırakılır [8].

#### Tepede-asılı damla mikroekstraksiyon (HS-SDME)

Yöntemde, mikro enjektörün ucunda asılı damla, örnek çözeltisinden bağımsız tepe boşluğuna yerleştirilir. Örnek ısıtılarak analiz edilecek maddelerin buharlaşması damlaya geçmesi sağlanır. Ekstraksiyon sonrasında damla enjektöre geri çekilerek, GC veya HPLC'ye enjekte edilir. Yöntemde maddeler sulu faz, tepe boşluğu ve organik damla olmak üzere üç faza dağılır [9].

#### KAYNAKLAR

- [1] Dadfarina, S., Shabani, A.M.H., "Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals—A review", Anal. Chim. Acta., 658, 107–119, 2010.
- [2] Arthur, C.L., Pawliszyn, J., "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers", Analytical Chemistry, 62: 2145–2148, 1990.
- [3] Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., "Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles", J. Chromatogr. Sep., 11, 737–747, 1999.
- [4] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., "Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction", J. Chromatogr. A, 1184, 132–142, 2008.
- [5] Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., "Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review", Spectrochim. Acta, Part B, 64, 1–15, 2009.
- [6] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., "Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis", Analytical Chemistry, 71, 2650–2656, 1999.
- [7] Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., "Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle", Analytical Chemistry, 69, 235–239, 1997.
- [8] Ma, M.H., Cantwell, F.F., "Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: Preconcentration into a single microdrop", Analytical Chemistry, 71, 388–393, 1999.
- [9] Theis, A.L., Waldack, A.J., Hansen, S.M., Jeannot, M.A., "Headspace solvent microextraction", Analytical Chemistry, 73, 5651–5654, 2001.