



Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (SFODME)

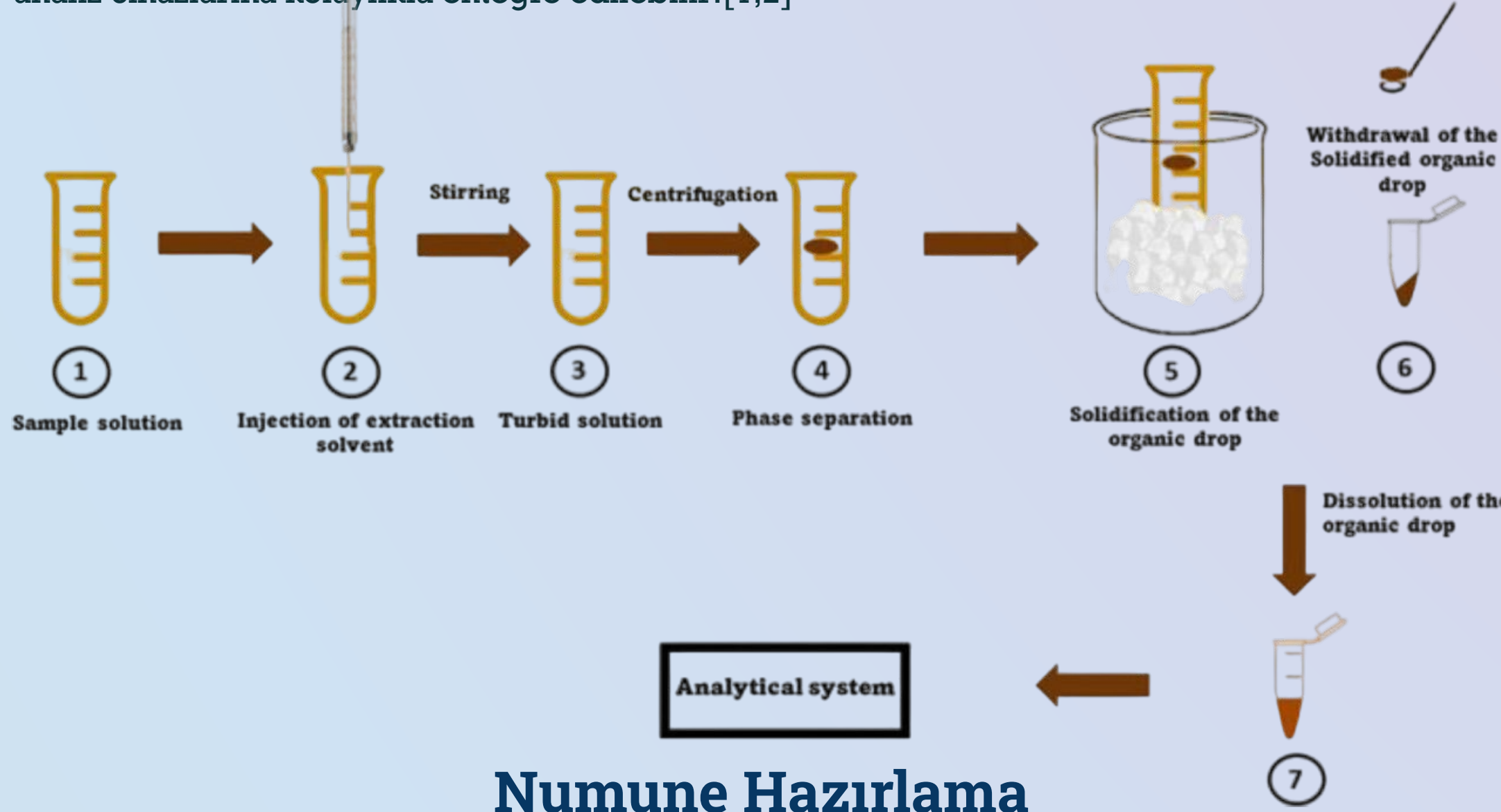
Hazırlayan: Yalçın Gökhan KARANFİL 202110105029

Danışman: Cennet KARADAŞ YALÇINTEPE



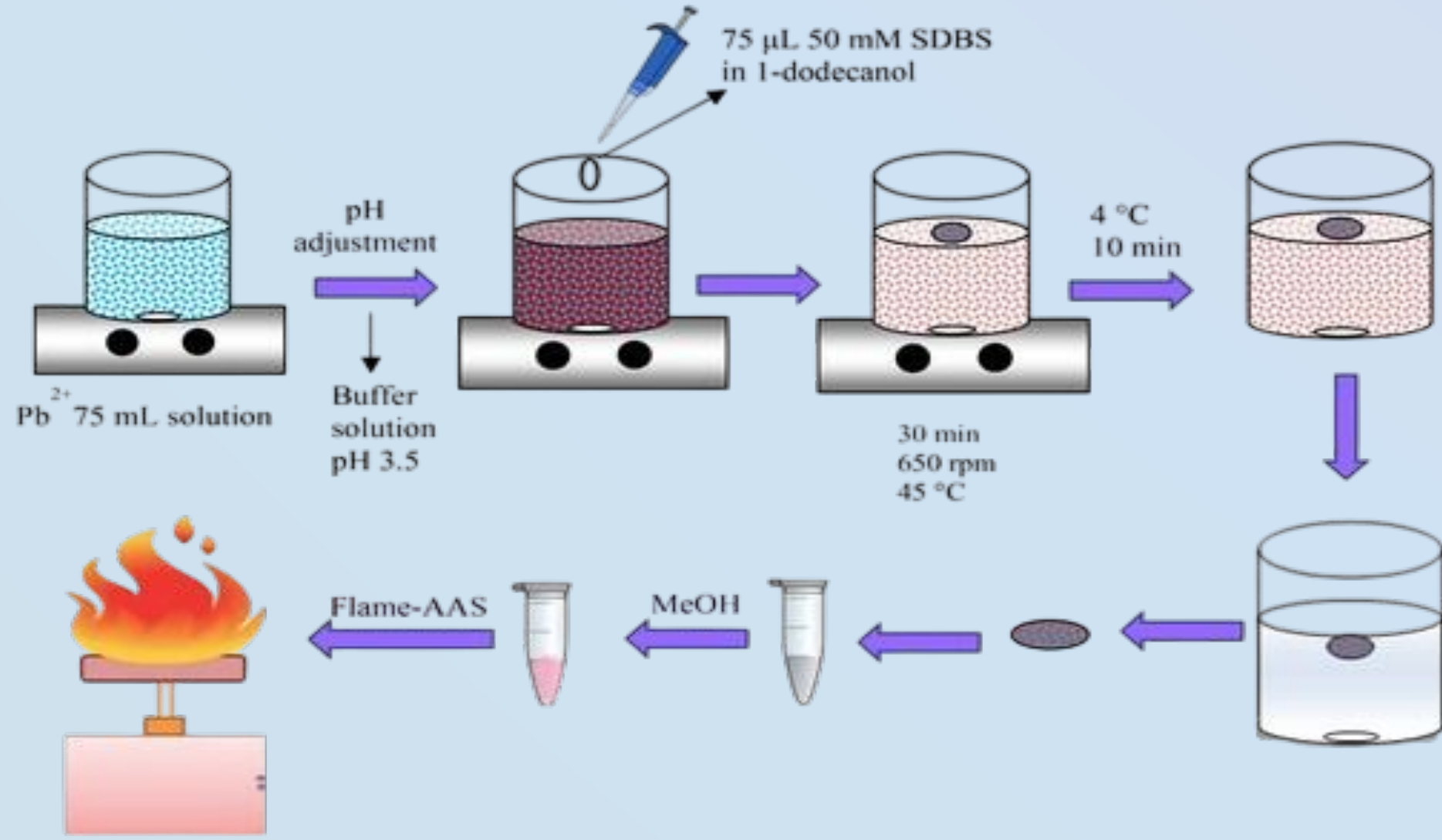
Giriş

Mikroekstraksiyon, analitik kimyada numune hazırlama ön zenginleştirme amacıyla kullanılan, mikrolitre düzeyinde çözücü (veya adsorban faz) ile analitlerin ana matriksten seçici olarak çekilip ayrılmasını ve ön derişmesini sağlayan tekniklerin ortak adıdır. Son yıllarda, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif olarak mikroekstraksiyon teknikleri geliştirilmiştir. Tek bir adımda hem ayırma hem de ön deriştirme yapabilen Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyonu (Solidified Floating Organic Drop Microextraction, SFODME) bu tekniklerden biridir. SFODME’de, sulu bir numunedeki analit yada analitler, yoğunluğu sudan daha düşük olan küçük hacimli bir organik damla içinde tutulur ve deriştirilir. Ekstraksiyon sonunda bu organik damla soğutulurak katı hale getirilir ve numuneden kolayca ayrılır. Yöntem, ihmal edilebilir düzeyde organik çözücü kullanması, yüksek zenginleştirme (ön deriştirme) faktörü sağlaması, düşük maliyetli ve çevre dostu olması gibi nedenlerle yaygın olarak kabul görmüştür. Ayrıca SFODME, çok düşük derişimlerdeki analitleri tespit edebilecek bir hassasiyet sunar ve modern analiz cihazlarına kolaylıkla entegre edilebilir.[1,2]



Numune Hazırlama

SFODME uygulanmadan önce numunenin uygun şekilde hazırlanması önemlidir. Su örnekleri genellikle partiküllerden arındırmak için filtre edilir, karanlık ve serin koşullarda saklanır ve kısa süre içinde analiz edilir. Ekstraksiyon verimini artırmak amacıyla numunenin kimyasal özellikleri ayarlanır: Çözeltili pH’ı analitlerin istenen formda (örneğin nötr halde) olması için optimize edilir ve gerekiyorsa tuz ilavesi yapılarak iyonik güç artırılır (tuz “salting-out” etkisiyle organik faza geçişi kolaylaştırabilir). Metal iyonlarının analizi söz konusuysa, ekstraksiyon öncesi uygun bir şelatlama reaktifi ilave edilerek metallerin organik damlaya geçebilecek hidrofobik kompleksler oluşturması sağlanır. Örneğin, kurşun (Pb^{2+}) tayininde çözeltiye 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) eklenerek Pb(II)-PAN kompleksi oluşturulur ve ardından SFODME uygulanır. Numune belirli bir hacimde (örneğin 5–10 mL) bir tüpe alınır ve ekstraksiyon adımına geçmeye hazır hale getirilir.[3]



Ekstraksiyon Süreci

Kullanılacak Organik Çözücünün Seçimi:

SFODME’de başarı, büyük ölçüde organik damla olarak kullanılan çözücünün özelliklerine bağlıdır. Uygun bir ekstraksiyon çözücüsü şu kriterleri sağlamalıdır.

Düşük yoğunluk: Sulu fazın üzerinde yüzer halde kalabilmesi için, seçilen çözücünün yoğunluğu sudan düşük olmalıdır (ör. 1-Undekanol, $d \approx 0.83$ g/mL).

Düşük suda çözünürlük: Organik damlanın su ile karışmaması ve çözünmemesi gerekir, böylece damla bütünlüğünü korur ve analitleri bünyesinde tutar. Analitleri çözebilme kapasitesi: Hedef bileşikler etkin şekilde ekstrakte edebilecek bir çözücü olmalıdır. Örneğin, polaritesi analitlerin yapısına uygun olmalıdır.

Oda sıcaklığı civarında erime noktası: Ekstraksiyon sırasında sıvı, sonrasında ise katı olabilmesi için çözücünün erime sıcaklığı $\sim 10\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında olmalıdır. Bu sayede buzdolabı veya buz banyosu ile kolayca katılaştırılabilir.

Analiz tekniğiyle uyum: Seçilen çözücü, analiz cihazında sorun yaratmamalıdır (ör. GC enjeksiyonunda kolay buharlaşabilmesi veya HPLC’de çözücü tepe sinyali problem olmamalıdır).

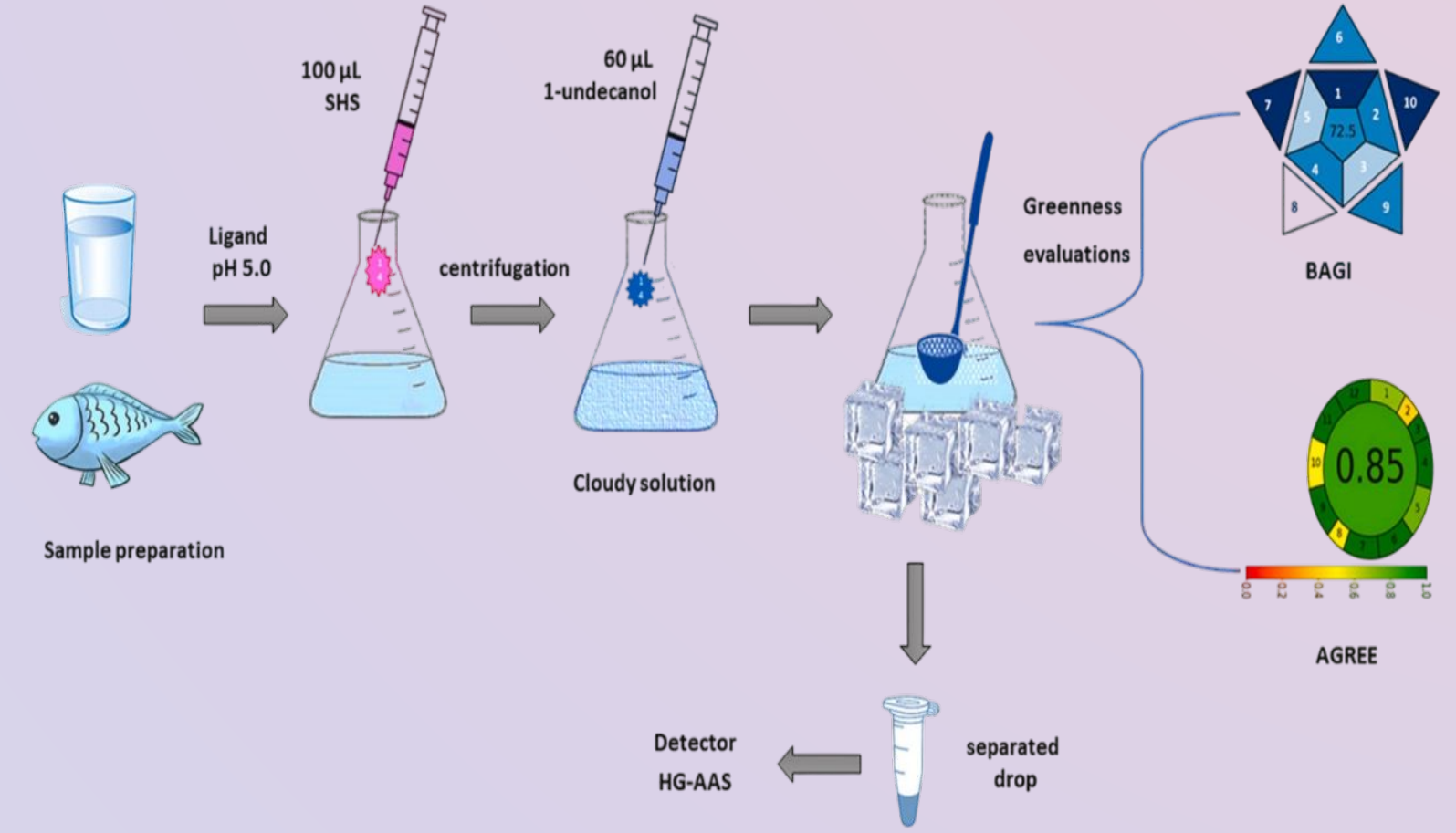
Mikroekstraksiyon adımları: Uygun çözücü seçildikten sonra, mikroekstraksiyon işlemi küçük bir organik damlanın sulu numune ile temas ettirilmesi esasına dayanır. Pratikte iki farklı yaklaşım bulunmaktadır:

Doğrudan damla yöntemi: Organik çözücü, mikropipet veya şırınga ile tek bir damla halinde doğrudan numunenin yüzeyine bırakılır. Numune, manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılarak veya hafifçe çalkalanarak organik damlanın su fazıyla maksimum temas etmesi sağlanır. Damla, ekstraksiyon süresince sulu faz üzerinde yüzer ve analitler derişim farkıyla organik damlaya geçer..

Dağıtıcı çözücüyle (dispersif) yöntem: Bu yaygın yöntemde, organik çözücü küçük bir damlacık olarak değil, bir dağıtıcı çözücü yardımıyla çok sayıda mikro-damla şeklinde numuneye karıştırılır. Yani birkaç yüz mikrolitrelik bir dağıtıcı solvent (ör. metanol, asetonitril) içinde çözölmüş 5–50 µL düzeyinde organik ekstraktant, hazırlanan numuneye enjekte edilir. Hızlı enjeksiyon ile numune bir anda bulanık bir emülsiyon haline gelir; organik ekstraktant, sulu ortam içinde çok ince damlacıklar halinde dağılır. [4]

Kaynaklar

- 1) Hammood N.H. vd. “A Comparative Review of Solidified Floating Organic Drop Microextraction Methods...”, Crit Rev Anal Chem, 54, 1–14, 2024.
- 2) Zang X. vd. “SFODME for ...”, J. Hazard. Mater. 186(1),169–174, 2008.
- 3) Aydın Urucu O. vd. “SFODME for Pb(II) with PAN”, J. Anal. Methods Chem., 2017, 1–10, 2017.
- 4) Dadfarnia, S.; Salmanzadeh, A. M.; Shabanli, A. M. H. A novel solidified floating organic drop microextraction method for determination of lead using 1-undecanol and 1-dodecanol as extraction solvents. Analytica Chimica Acta, 623(2), 163–167, 2025.
- 5) Okçu Pelit, F.;Yengin, Ç. Application of Solidified Floating Organic Drop Microextraction Method for Biomonitoring of Chlorpyrifos and Its Oxon Metabolite in Urine Samples. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 949–950, 109–114, 2014.
- 6) Silva L.K. vd. “SFODME for NSAIDs in water by HPLC”, Anal. Bioanal. Chem. 413(7), 1851–1859, 2021.
- 7) Çitak D. & Tüzen M. “SFODME speciation of Se(IV/VI) by ETAAS”, Turk J Chem, 40(6), 1012–1018, 2016.
- 8) Ju Z. vd. “DLLME-SFOD for pyrethroids in tea”, New J. Chem., 46(10), 4693–4699, 2022.



Katılaştırma ve Analit Geri Kazanımı

Ekstraksiyonun ardından su yüzeyinde yüzen küçük organik damla, soğutma yoluyla katı hale getirilir. Tipik olarak ekstraksiyon tüpü bir buz banyosuna daldırılır veya birkaç dakika buz üzerinde bekletilir; böylece erime noktası oda sıcaklığı civarında olan organik faz donarak katı bir parçacık haline gelir. Katılaştıran bu damla, yüzeyde serbestçe yüzen küçük bir organik katı şeklindedir ve bir spatül, cımbız ya da pipet ucuyla kolayca toplanabilir. Organik fazın katılaştırılması, mikrodamlayı sudan ayırmayı son derece pratik hale getirir. Toplanan katı damla, başka bir küçük vial (küçük tüp) içine alınarak oda sıcaklığında erimeye bırakılır. Organik çözücü tekrar sıvı faza geçtiğinde analitler çok küçük bir hacimde derişik olarak çözölmüş hale gelmiş olur. Elde edilen bu ekstrakt doğrudan analiz cihazına enjekte edilebilir veya gerekirse birkaç yüz mikrolitrelik uygun bir çözücü eklenerek analize hazırlanır. [2,4]

Analiz Teknikleri

SFODME ile ön deriştirilmiş analitler, uygun enstrümental analiz teknikleriyle tespit edilir. Bu teknik, gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) veya atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) gibi sistemlerle kolaylıkla birleştirilebilir. Hangi cihazın kullanılacağı, analitin doğasına bağlıdır:

GC/GC-MS (Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi): SFODME sonrası elde edilen organik faz genellikle uçucu bir çözücüdür ve uçucu organik analitler için GC veya GC-MS ile analiz uygundur. Özellikle çevresel numunelerdeki pestisitler, petrol türevleri, çözücüler gibi uçucu organikler SFODME ile ekstrakte edildikten sonra GC-MS ile tespit edilebilmektedir.[5]

HPLC (Sıvı Kromatografisi): Uçucu olmayan veya termal kararlılığı düşük olan organik bileşikler ve polar analitler için HPLC daha yaygın kullanılır. SFODME tekniği, UV-Vis gibi dedektörlere sahip sıvı kromatografi sistemleriyle bir arada kullanılabilir. [6]

Spektrometrik yöntemler (AAS, ICP-MS, UV-Vis): SFODME, ağır metal analizlerinde sıklıkla ön deriştirme amacıyla kullanılır. Ekstrakte edilen metal-şelat kompleksleri çok küçük hacimde toplandığı için grafit fırın atomik absorpsiyon (GFAAS) veya ICP-MS cihazlarına enjekte edilerek eser düzeyde metal tayini mümkün olur.[7]

Uygulamalar

Çevresel analizler: SFODME özellikle su kalite kontrolü ve çevresel izleme çalışmalarında eser kirleticilerin tespitinde kullanılır. Örneğin, doğal su örneklerinde ağır metal türleme çalışmaları SFODME ile gerçekleştirilmiştir. Bir çalışmada selenyumun +4 ve +6 değerlikli türleri SFODME ile ayrılıp deriştirilerek elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçölmüştür; bu yöntemde selenyum için tespit sınırı 0.19 µg/L olarak elde edilmiştir. [7]

Farmasötik ve biyomedikal analizler: SFODME, ilaç etken maddelerinin iz miktarda belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Özellikle atık su, yüzey suyu veya içme suyundaki ilaç kalıntıları (örn. ağrı kesiciler, antibiyotikler) SFODME tekniği ile deriştirilerek analiz edilebilir. Yapılan bir çalışmada, musluk suyu, yüzey suyu ve deniz suyunda bulunan üç farklı non-steroidal antienflamatuvar ilacın (NSAID) SFODME sonrası HPLC-UV ile başarıyla ölçöldüğü rapor edilmiştir.[5]

Gıda analizleri: SFODME, gıda ve tarım ürünlerinde kalıntı analizi için de başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Gıda numunelerindeki ağır metaller, SFODME ile ön deriştirilerek tespit edilebilir. Literatürde, SFODME tekniğinin balık ve deniz ürünlerinde cıva ve arsenik türlerini, pirinç ve tahıl bazlı ürünlerde kadmiyum ve kurşun izlerini belirlemek için kullanıldığına dair çalışmalar mevcuttur.[8]

Avantajlar ve Sınırlamalar

SFODME tekniğinin diğer örnek hazırlama ve ekstraksiyon yöntemlerine göre belirgin avantajları bulunmaktadır, ancak bazı sınırlamaları da yok değildir:

Avantajları:

- **Düşük çözücü tüketimi:** Sadece mikrolitre düzeyinde organik çözücü kullanıldığı için klasik yöntemlere kıyasla çok daha çevre dostu ve ekonomiktir.
- **Yüksek zenginleştirme faktörü:** Organik faz hacmi çok küçük olduğundan, analitlerin derişimi büyük oranda artar. Bu da yöntemin iz miktardaki analitleri dahi tespit edebilmesini sağlar.
- **Basitlik ve düşük maliyet:** Yöntem karmaşık bir cihaz gerektirmez; temel laboratuvar ekipmanlarıyla uygulanabilir.
- **Tazelenen ekstraksiyon fazı:** Her bir numune için yeni bir organik damla kullanıldığı için bellek etkisi (carry-over) yoktur; bir numunedeki analit kalıntıları sonraki analizi etkilemez. Bu, katı faz mikroekstraksiyonu gibi yöntemlerde görölen taşıma etkisine karşı önemli bir avantajdır.
- **Hız ve verim:** Özellikle dispersif SFODME, saniyeler-mertebesinde ekstraksiyon süresine ulaşabilir. Kısa sürede dengeye ulaşıldığı ve faz ayrımı kolay olduğu için toplam analiz süresini kısaltır.
- **Esneklik:** Gerektiğinde karıştırma, ısıtma, tuz ilavesi gibi işlemlerle ekstraksiyon verimi artırılabilir. Farklı analit türleri için uygun çözücüler ve koşullar seçilerek organik ve inorganik geniş bir analit yelpazesi çalışılabilir. [1]

Sınırlamaları:

- **Kısıtlı çözücü seçeneği:** SFODME’de kullanılacak organik çözücüler sınırlıdır. Sadece sudan hafif, suda az çözünen ve uygun erime noktasına sahip birkaç çözücü (uzun zincirli alkoller, hidrofobik organik solventler veya bazı iyonik sıvılar) kullanılabilir.
- **Manuel işlem adımları:** Organik damlanın toplanması ve aktarılması genellikle elle yapıldığından, yöntem tam otomasyona çok elverişli değildir.
- **Suda kalıntı ve kirlenme riski:** Organik damla, sulu fazla doğrudan temas ettiğinden, istenmeyen bileşenler veya bir miktar su damlacık içine karışabilir. Bu mikro-kanıklanma (contamination) analizi etkileyebilir.
- **Yüksek kaynama noktası sorunu:** Erime noktası yüksek olan ekstraktantlar genellikle kaynama noktası da yüksek olan maddelerdir. Bu tür çözücülerin kullanımı durumunda, özellikle GC analizinde enjeksiyon esnasında organik fazın buharlaşmaması veya dedektörde geniş bir çözücü piki oluşturması gibi sorunlar ortaya çıkabilir. [2]