



Oyuk (hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyon

Erol Alver^{1*}, Ayla Demirci², Mustafa Özçimder²

¹Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü 19030 ÇORUM
²Kırıkkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 71450, Yahşihan, KIRIKKALE,
erolalver@hotmail.com¹

16.05.2012 Geliş/Received, 23.12.2012 Kabul/Accepted

ÖZET

Matriks örneklerdeki (biyolojik, çevresel, gıda vb.) madde veya maddelerin kalitatif veya kantitatif tayinlerinde yüksek hassasiyetli analitik cihazlar geliştirilmesine rağmen, analitik cihaz çoğunlukla matriks ortamında tayinde başarısız olmaktadır. Bundan dolayı matriks ortamdan maddenin alınması (saflaştırma) ve deriştirilmesi (zenginleştirme) için genellikle ön işlem uygulanması gerekmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) örnek hazırlamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan organik çözücü miktarını minimize eden, sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden oyuk (hollow) fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HF-LPME) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Oyuk (hollow)fiber sıvı faz mikroekstraksiyon, HF-LPME, Örnek hazırlama, Organik kirleticiler

Hollow fiber liquid phase microextraction

ABSTRACT

Even though high precision analytical devices are developed in qualitative and quantitative determination of substance or substances in matrix samples (biological, environmental, food etc.), analytical devices mostly fail determining in matrix environment. Due to such reasons, clean-up process is needed to take (purification) and concentrate (enrichment) the substance in matrix environment. Liquid-liquid (LLE) extraction is commonly used in preparation of the samples. In recent years, liquid phase micro extraction (LPME) methods minimizing organic solvent used in liquid-liquid extraction are developed. Of these methods, hollow fiber liquid phase micro extraction (HF-LPME) is widely used.

Keywords: Hollow fiber liquid phase microextraction, HF-LPME, Sample preparation, Organic pollutants

1. GİRİŞ

Gaz kromatograf (GC), yüksek basınç sıvı kromatograf (HPLC) ve kapiler elektroforez (CE) gibi hassas analitik cihazlar ile analiz öncesi örneğin hazırlanması önemli bir basamaktır. Çoğu zaman örnek içindeki maddelerin analiz öncesi saflaştırılması ve zenginleştirilmesi gerekmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) yöntemi maddelerin buldukları ortamdan geri kazanılmasında

(zenginleştirme) ve saflaştırılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1,2]. Yöntem, maddelerin sulu örneklerden, su ile

karışmayan organik çözücü yardımı ile ekstrakte edilmesine dayanır. Örneğin ve toksik organik çözücünün fazla kullanılması, çevre dostu olmaması, zaman alıcı ve çok basamaklı olması gibi dezavantajlara sahiptir [2,3]. Bir diğer örnek hazırlama yöntemi katı faz

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

ekstraksiyondur (SPE). Katı bir adsorban üzerinde hedef maddelerin alıkonması, ardından bu maddelerin uygun bir çözücü yardımı ile geri alınması temeline dayanır. Adsorban olarak silika, alumina, florosil, C8 ve C18 gibi adsorbanlar kullanılır. SPE, LLE'ye göre daha az çözücü gerektirmesine rağmen kullanılan toksik çözücü yine de önemli miktardadır. Ekstrakt hacmini azaltmak için ek bir basamak gerekmektedir gereklidir. SPE ve LLE' de fazla kullanılan örnek ve organik çözücü miktarlarını minimize etmek için yeni yöntemler geliştirilmiştir [4,5].

Bu amaçla 1990 yılında Pawliszyn ve arkadaşları tarafından örneğin ekstraksiyonunda çözücü gerektirmeyen, mikro düzeyde çözücü veya çözücü kullanmadan desorpsiyona imkân sağlayan katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi geliştirilmiştir [6]. 1993 yılında ise ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [7]. SPME'de maddeler gaz veya sulu örneklerden "fused" silika üzerine kaplı polimer fibere ekstrakte edilir. Fiber olarak polidimetilsiloksan (PDMS), divinilbenzen (DVB), poliakrilat (PA), carboxen (CAR) ve carbowax (CW) gibi polimerler ya da bunların farklı bileşimlerdeki karışımları kullanılabilir [7-9].

Yöntem basit, taşınabilir, hızlı, çözücüden bağımsız ve otomasyona uygundur. Ancak fiberin kırılması, kaplamasının sıyrılması, iğnesinin eğilmesi, pahalı oluşu [10], kullanım sayısındaki sınırlama [11], termal desorpsiyonda (GC) nispeten düşük sıcaklık aralığında çalışma (genellikle 240–280°C) gerektirmesi, HPLC ile kullanımda fiberlerin organik çözücü ile temasta kararsızlıkları, düşük tekrarlanabilirlik (repeatability) ve seçicilik gibi dezavantajlara sahiptir [9].

Örnek hazırlamada yeni bir alternatif oluşturmak için hızlı, ucuz, uygulaması basit, toksik ve pahalı organik çözücü kullanımını minimize eden, sıvı faz mikroekstraksiyon (LPME) yöntemleri geliştirilmiştir. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemlerinin ilk uygulaması asılı damla mikroekstraksiyon (single drop microextraction, SDME) şeklinde olmuştur [4,12-16]. SDME yöntemi ekstraksiyon fazının tek bir damla olduğu LPME yöntemidir. Sıvı veya gaz fazdaki maddeler mikro enjektör ucunda asılı duran ve su ile karışmayan damla (1–10 µL) formundaki ekstraksiyon fazına alınır. Ekstraksiyon sonrası organik damla mikro enjektöre geri çekilerek GC, HPLC ve CE gibi analitik cihazlar ile analiz edilir [4,12,14,17]. SDME;

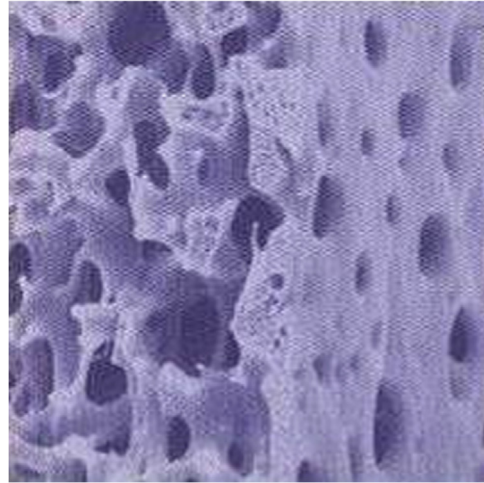
- Doğrudan Daldırma-Asılı Damla Mikroekstraksiyon (Direct Immersion-Single Drop Microextraction, DI-SDME), [12,18],
- Tepede-Asılı Damla Mikroekstraksiyon (Headspace Single Drop Microextraction HS-SDME) [19],
- Üçlü Faz-Asılı Damla Mikroekstraksiyon (Three Phase-Single Drop Microextraction, Three Phase-SDME) [20],

- Sürekli-Akış Mikroekstraksiyon (Continuous Flow Microextraction, CFME) [21] olarak isimlendirilen yöntemler şeklinde uygulanmaktadır.

SDME, uygulaması kolay, mikro düzeyde organik çözücü kullanan düşük maliyetli ve hızlı bir ekstraksiyon tekniği olmasına rağmen yüksek karıştırma hızlarında damlanın kopması önemli bir dezavantajdır [13,22-24].

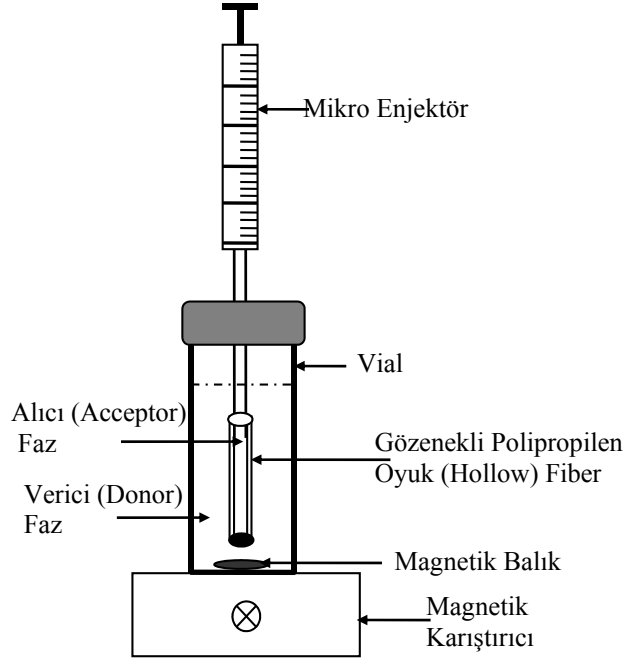
2. OYUK (HOLLOW) FİBER SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON (HF-LPME)

Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (HF-LPME) yöntemi 1999 yılında Pedersen-Bjergaard and Rasmussen tarafından geliştirilmiştir [25]. Yöntemde sulu çözelti içerisindeki hedef maddeler, gözenekli polipropilen hollow fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrakte edilir. Ekstraksiyon çözeltisi fiber içersine hapsedilerek ekstraksiyon süresince ekstraksiyon sıvısının kararlılığı artırılmıştır. Ekstraksiyon işlemlerinde fiber olarak büyük çoğunlukla polipropilen hollow fiber kullanılır. Literatürde fiber olarak poliviniliden diflorürün de (PVDF) kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır[26-28]. Şekil 1'de polipropilen fiberin duvar kesiti görülmektedir. Fiberin çapı 600 µm, duvar kalınlığı 200 µm dir. % 70 oranında gözenekli olan fiberin gözenek çapı 200µm dir.



Şekil 1. Polipropilen Hollow Fiberin Duvar Kesiti [29].

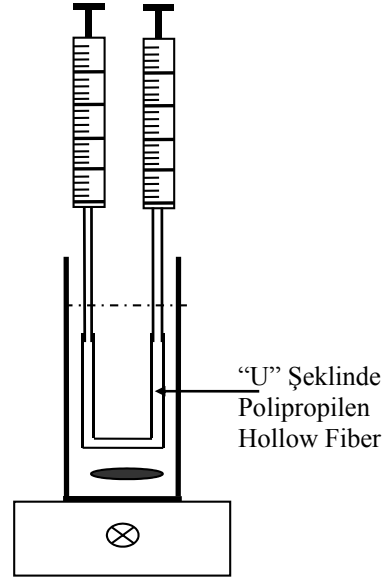
Ekstraksiyonda kullanılan fiber, ya çubuk şeklinde (Şekil 2) bir ucu kapalı, diğer ucu mikro enjektöre takılı ya da her iki ucu mikro enjektör ile bağlantılı "U" şeklinde (Şekil 3) hazırlanarak örnek içerisine yerleştirilebilir [25,26].



Şekil 2. Oyuk (Hollow) Fiber Sıvı Faz

Mikroekstraksiyon (HF-LPME) Sistemi

Kapiler etki ile fiberin gözenekleri düşük polariteli (toluen, oktanol, diheksileter vb.) organik çözücünün içerisine 30 saniye kadar daldırılarak doldurulur. Gözeneklerdeki organik çözücü fiber duvarlarında ince bir film tabakası oluşturarak, fiber içerisindeki alıcı fazın verici faz ile karışmasını engeller. Fiber, alıcı faz çekilmiş mikro enjektörün ucuna takılır. Ardından alıcı faz, mikro enjektörden fiberin içersine doldurulur ve hedef maddelerin analizi için sulu örnek çözeltisine daldırılır. Ekstraksiyon sonrasında maddeler fiberin içerisinde hapsolan alıcı faza ekstrakte edilir. Ardından alıcı fazdaki maddeler doğrudan HPLC, GC, CE gibi analitik cihazlarla tayin edilir. Alıcı faz organik çözücünün kendisi ile doldurulduğunda ikili faz sistem, asidik veya bazik sulu çözelti ile doldurulduğunda üçlü faz sistem olarak isimlendirilir. Alıcı faz hacmi 2–30 µL arasında değişirken, verici faz hacmi 50 µL ile 1 L arasında değişir [2,22,29].



Şekil 3. "U" Şeklinde HF-LPME Sistemi

2.1. İkili Faz HF-LPME

İkili faz sistemde gözenekli hollow fiberin hem gözenekleri hem de içerisi organik çözücü (alıcı faz) ile doldurulur. Böylelikle, maddeler fiberin hem gözeneklerinde hem de içerisinde bulunan organik çözücüye ekstrakte edilir [2,29]. Maddeler verici fazdan alıcı faza transfer olur. Fazlar arasında dağılıma uğrayan, örneğin bir "A" maddesi aşağıdaki dengeyi oluşturur [13,22].



A'nın dengede alıcı faz ve verici faz arasındaki dağılım katsayısı, $K_{d(a/v)}$;

$$K_{d(a/v)} = (C_d)_a / (C_d)_v \quad \text{şeklinde dir.} \quad (2)$$

$(C_d)_a$: A'nın dengede alıcı fazdaki (organik faz) derişimi

$(C_d)_v$: A'nın dengede verici fazdaki derişimidir.

İkili faz sistemde geri alınabilirlik (R) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [30].

$$\% R = \frac{K_{d(a/v)} \times V_{\text{org}}}{K_{d(a/v)} \times V_{\text{org}} + V_v} \times 100 \quad (3)$$

V_{org} , fiberin içerisinde ve gözeneklerindeki toplam alıcı faz hacmi, V_v ise verici faz hacmini göstermektedir.

Eşitlik 3'den de görüldüğü gibi geri alınabilirlik dağılım katsayısı (K), verici faz hacmi ve alıcı faz hacmine bağlıdır. Yüksek dağılım katsayısı ile yüksek geri alınabilirlik elde edilebilir.

İkili faz sistemin ekstraksiyon kinetiği aşağıdaki gibi tanımlanabilir [14].

$$C_{alıcı} = C_{d,alıcı}(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

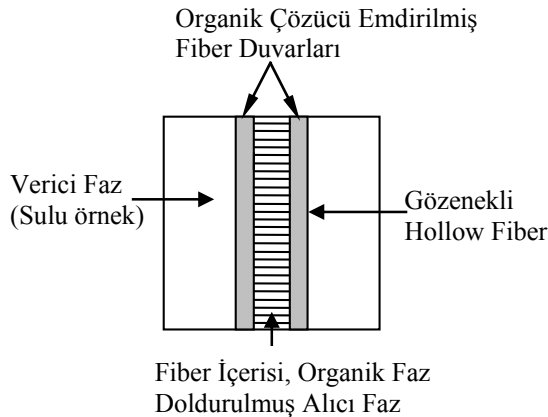
k (s^{-1}) sabit bir oran olarak tanımlanır.

$$k = \frac{A_i}{V_{organik}} \beta_o (K_{alıcı/verici} \times V_{org}/V_{verici} + 1) \quad (5)$$

$C_{alıcı}$: t zamanda A'nın alıcı fazdaki konsantrasyonu;
 $C_{d,alıcı}$: Dengedeki konsantrasyon
 A_i : Arayüzey alanı
 β_o : Organik fazla ilgili kütle transfer katsayısı

Burada hızlı bir ekstraksiyon için A_i , β_o , maksimum V_{verici} ise minimum olmalıdır. Ayrıca hızlı bir karıştırma işlemi ile kütle transfer katsayısı maksimum yapılmalıdır [29,31]

İkili faz LPME'de alıcı faz olarak n-oktanol, toluen, gibi organik çözücüler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [14,22,29]. Organik faz fiber ile uyumlu olmalıdır. Ayrıca hedef maddelere karşı duyarlı olmalı, su ile karışmamalı ve uçuculuğu düşük olmalıdır [22]. İkili faz sistemlerde, sudaki çözünürlükleri çok az, organik çözücüde (ekstraksiyon çözücüsü) çözünen bileşikler tayin edilebilir. Örneğin, sulu örneklerden insektisitlerin [32], PAH'ların [33,34], pestisitlerin [35,36] tayininde kullanılmaktadır.



Şekil 4. İkili Faz HF-LPME Sistemi

2.2. Üçlü Faz HF-LPME

Üçlü faz sistemde, fiberin gözenekleri organik sıvı ile doldurulurken, içerisi asidik veya bazik sulu çözelti ile doldurulur. Örneğin "A" maddesinin transferi, sulu örnekten fiberin gözeneklerindeki organik sıvıya, oradan da fiberin içerisindeki sulu alıcı faza olur. Denge, eşitlik 6'da gösterilmiştir [13,22].



Geri alınabilirlikler hesaplanırken, denge kurulduktan sonra verici faz ile organik faz arasında ($K_{d(org/v)}$) ve alıcı faz ile organik faz arasındaki ($K_{d(a/org)}$) dağılım katsayıları dikkate alınır.

$$K_{d(org/v)} = (C_d)_{org} / (C_d)_v \quad (7)$$

$$K_{d(a/org)} = (C_d)_a / (C_d)_{org} \quad (8)$$

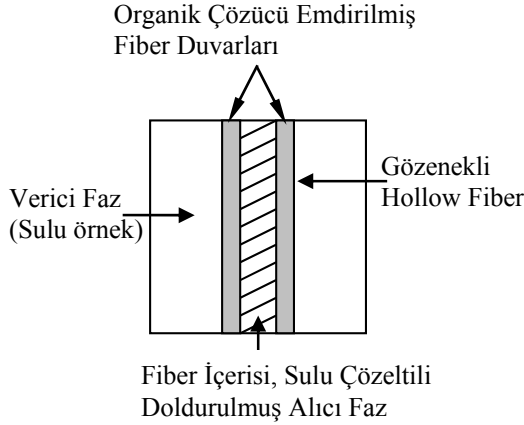
$(C_d)_{org}$: A'nın dengede organik fazdaki derişimini gösterir.

Üçlü faz sistemde toplam kütle dengesi dikkate alınarak geri alınabilirlik aşağıdaki gibi hesaplanır [30].

$$\%R = \frac{K_{d(org/v)} \times K_{d(a/org)} \times V_a}{(K_{d(org/v)} \times K_{d(a/org)} \times V_a) + (K_{d(org/v)} \times V_{org}) + V_v} \times 100 \quad (9)$$

V_a , fiber içerisindeki sulu alıcı faz miktarını, V_{org} ise fiberin gözeneklerindeki organik çözücü miktarını gösterir.

Üçlü faz LPME'de fiberin gözeneklerini doldurmak için n-oktanol, diheksiletter yaygın bir şekilde kullanılırken, heksan, oktan, diklorometan, nonan gibi çözücüler de kullanılmaktadır [13,22,29]. Üçlü faz sistem, iyonlaşabilir asidik ve bazik bileşikler ile sınırlıdır. Bazik bileşiklerin ekstraksiyonunda, analitlerin çözünürlüğünü artırmak için alıcı fazın pH'ı düşük tutulurken, sulu örnek çözeltisinde çözünürlüğü baskılamak için, pH alkali olarak ayarlanır. Bu şekilde organik fazdan geri ekstrakte olmadan bileşikler organik faza oradan da alıcı faza ekstrakte edilir. Asidik bileşik analizlerinde ise, alıcı faz alkali yapılırken örnek çözeltisi asidik olarak ayarlanır. Ekstraksiyon sonrası alıcı faz HPLC, CE gibi cihazlar ile doğrudan kullanılabilir [13,22]. Üçlü faz HF-LPME yöntemi ile biyolojik örneklerden alkaloidlerin [37], ilaçların [38,39,40], florokinolonların [41], çevresel örneklerden sülfonamidlerin [42], ilaçların [43,44], meyve sularından fenolik asitlerin [45] ve fungusidlerin [46] tayini yapılabilmektedir.



Şekil 5. Üçlü Faz HF-LPME Sistemi

Hidrofobik analitler, organik çözücülerde çok iyi çözünürler. Hidrofobik iyonlaşabilen analitler ise sulu çözeltilerde farklı pH' larda yüksek çözünürlüğe sahip olurlar. Ancak metal iyonları gibi hidrofilik bileşiklerin organik çözücülerde çözünürlüğü çok azdır ve sulu çözeltinin farklı pH'larında da çözünürlük değişimleri çok düşüktür. Bu bileşiklerin analizinde örnek çözeltilisine taşıyıcı eklenerek aktif taşıyıcı metot kullanılır. Taşıyıcı kısmen hidrofobik, su ile karışabilen ve hedef madde ile iyon çifti oluşturabilen bir reaktiftir. Maddeler taşıyıcı ile iyon çifti veya kompleks oluşturarak hidrofobik hale gelirler ve fiberin gözeneklerindeki organik faza ekstrakte edilirler. [22,23]. Yöntem, çevresel ve biyolojik örneklerdeki metalik bileşiklerin tayininde kullanılmaktadır [47-49].

2.3. Statik ve Dinamik HF-LPME

HF-LPME statik ve dinamik metot olmak üzere iki şekilde de uygulanabilir [35,50]. Statik metotta örnek karıştırılarak maddelerin mikro enjektörün ucunda takılı fiber içerisindeki alıcı faza difüzyonu sağlanır. Statik metotta karıştırma hızı ve zaman ekstraksiyon veriminde önemli etkiye sahiptir. Dinamik metotta ise mikro sıranın pistonu da maddelerin ekstraksiyonunda etkilidir. Ekstraksiyon boyunca mikro enjektörün pistonu hareket ettirilerek fiber içerisindeki alıcı faz enjektöre geri çekilip tekrar fibere aktarılır. Böylece fiber içersine giren verici fazdaki maddeler hızlı bir şekilde fiberin yüzeyinde tabaka oluşturan alıcı faza ekstrakte olur. Dinamik HF-LPME ikili faz ve üçlü faz sistemin her ikisine de uygulanabilmektedir [13,33,35,51-54]. Statik yöntem ile karşılaştırıldığında dinamik yöntem, daha iyi ekstraksiyon etkinliği ve yinelenebilirlik sağlar [13,29,51].

HF-LPME yönteminde fiber ekstraksiyon için doğrudan örnek çözeltilisine daldırılabilirdiği gibi örnek çözeltilisi üzerinde asılı tutularak uçucu bileşiklerin analizi yapılabilir. Bu uygulama tepede asılı hollow fiber sıvı faz mikroekstraksiyon (HS-HF-LPME) olarak isimlendirilir [34,55,56].

HF-LPME yöntemi ile genellikle sulu örneklerden maddelerin ekstraksiyonu yapılmaktadır. Ancak bazı matris ortamlarda, verici faz ortamının sadece su olması yeterli olmamaktadır. Örneğin S. King vd. (2002) toprakta PAH'ların analizinde [57], N. Ratola vd. (2008) ise çam iğnelerinde PAH'ların analizinde [58] verici faz olarak, aseton/su karışımını kullanmışlardır.

Çizelge1. HF-LPME İle Yapılan Çalışmalar

Madde	Matriks Ortam	HF-LPME Sistemi	Analitik Cihaz	Kaynaklar
Pestisit	Su	İkili Faz	GC-MS ¹	[35]
Pestisit	Deniz suyu	İkili Faz	GC-MS	[36]
Pestisit	Sebze	Üçlü Faz	LC-MS ²	[68]
İnsektisit	Su	İkili Sistem	GC-FTD ³	[32]
PAH	Su	İkili Faz	GC-MS	[33]
PAH	Su	Tepe Boşluklu	GC-MS	[34]
PAH	Su, Toprak	Üçlü Faz	GC-FID ⁴	[51]
PAH	Toprak	İkili Faz	GC-FID	[57]
PAH	Çam İğnesi	İkili Faz	GC-MS	[58]
PAH	Atık Su	İkili faz	GC-MS	[66]
Fenoksi Herbisit	İnek Sütü	Üçlü Faz	HPLC-UV ⁵	[61]
Triazin Herbisit	Toprak	İkili faz	GC-MS	[67]
Fungusit	Portakal Suyu	Üçlü Faz	LC-MS	[46]
Fenolik Asit	Meyve Suyu	Üçlü Faz	HPLC-DAD ⁶	[45]
Nitrofenol	Deniz Suyu	Üçlü Faz	LC-UV	[60]
Fenol	Su	Üçlü Faz	CE(MEKC) ⁷	[59]
Fenol	Deniz suyu	İkili faz	GC-MS	[65]
Aromatik amin	Su	Üçlü Faz	CE	[53]
Aromatik amin	Su	Üçlü Faz	HPLC	[64]
Florokinolon	Su, Hayvan İdrarı	Üçlü Faz	HPLC-DAD/FD ⁸	[41]
Sülfonamid	Su	Üçlü Faz	HPLC-DAD/FD	[42]
İlaç	İdrar, Plazma	Üçlü Faz	HPLC-UV	[38]
İlaç	İdrar, Plazma	Üçlü Faz	ESI-IMS ⁹	[39]
İlaç	Kan	Üçlü Faz	LC-MS	[40]
İlaç	Aritma Çamuru	Üçlü Faz	LC-MS	[43]
İlaç	Atık Su	Üçlü Faz	LC-MS-MS	[44]
İlaç	Su, Plazma	Üçlü Faz	CE	[62]
İlaç	İdrar, Plazma	Üçlü Faz	CE	[63]
İlaç	İdrar, Su	Üçlü Faz	CE-DAD/UV ¹⁰	[70]
Pb, Ni	Su	İkili Faz	ETAAS ¹¹	[47]
Cu, Zn, Pd, Cd,	Nehir Suyu, Göl Suyu,	İkili Faz	ETV-ICP-MS ¹²	[48]
Hg, Pb, Bi	Serum			
As(III), As(V)	İçme Suyu, Saç	İkili Faz	ETAAS	[49]
Uçuşu Selenyum	Süt, yoğurt, meyve suyu,			
Bileşikleri	Su, toprak	Tepe Boşluklu	GC-MS	[55]
Metil-Hg	Saç, Çamur	İkili Faz	GFAAS ¹³	[69]

- 1) GC-MS: Gaz Kromatograf- Kütle Spektrometresi
- 2) LC-MS: Sıvı Kromatograf- Kütle Spektrometresi
- 3) GC-FTD: Gaz Kromatograf-Termiyonik Detektör (Nitrojen-Fosfor Detektör, NPD)
- 4) GC-FID: Gaz Kromatograf-Alev İyonlaşma Detektörü
- 5) HPLC-UV: Yüksek Basınç Sıvı Kromatograf-UV Detektör
- 6) HPLC-DAD: Yüksek Basınç Sıvı Kromatograf-Diode Array Detektör
- 7) MEKC: Misel Elektrokinetik Kromatografi
- 8) HPLC-DAD/FD: Yüksek Basınç Sıvı Kromatograf-Diode Array/Floresan Detektör
- 9) ESI-IMS: Elektrosprey İyonizasyon-İyon Mobilite Spektrometresi
- 10) CE-DAD/Kapiler Elektroferez- Diode Array/UV Detektör
- 11) ETAAS: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
- 12) ETV-ICP/MS: Elektrotermal Buharlaşma-İndüktif Optik Plazma Kütle Spektrometresi
- 13) GFAAS: Grafit Fınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

3. SONUÇ

HF-LPME basit, hızlı, ucuz ve yüksek oranda seçici ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip bir yöntemdir. Oyuk fiber mikroekstraksiyon yöntemi çevresel, biyolojik, gıda örneklerinde ve asidik ve bazik ilaç analizlerinde zenginleştirmenin yanı sıra ön temizleme işlemini de aynı anda yaparak kullanılabilir. Fiber, alıcı fazın örnek çözelti ile doğrudan temasını kestiğinden dolayı, şiddetli karıştırma hızlarında ekstraksiyon çözücüsü kaybını en az düzeylere indirir. Polipropilen fiber çok ucuz bir maliyete sahiptir. Bu nedenle, her analizde bir kez kullanılır. Fiberin her analizde bir kez kullanılması, önceki analizlerden kirlilik gelmesini engeller. Polipropilen hollow fiber küçük gözeneklere sahip olduğu için, matriks ortamdaki büyük molekül ağırlıklı kirliliklerin alıcı faza girmesini engelleyerek iyi bir ön temizleme işlemi yapar [2,13,22,29,67,71].

Yöntem, alıcı faz ile verici faz arasındaki membran bariyerin ekstraksiyon etkinliğini azaltması ve ekstraksiyon süresini uzatması, fiberin yüzeyinde hava kabarcıklarının oluşması ile ekstraksiyon etkinliği ve yinelenebilirliğin azaltması, gerçek örnek analizlerinde matriksin (kan, plazma, atık su) fiber üzerindeki gözenekleri tıkayabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir [22,72,73].

KAYNAKLAR

- [1] Krylov, V.A., Krylov, A.V, Mosyagin, P.V., Matkivskaya, Y.O., “Liquid-Phase Microextraction Preconcentration of Impurities”, *Journal of Analytical Chemistry*, 66, 331–350, (2011).
- [2] Psillakis, E., Kalogerakis, N., “Developments in liquid-phase microextraction”, *Trends Anal. Chem.*, 22, 565–574, (2003).
- [3] 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).
- [4] Mahugo-Santana, C., Sosa-Ferrera, Z., Torres-Padrón, M.E., Santana-Rodríguez, J.J., “Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants”, *Trends Anal. Chem*, 30, 731–748, 2011.
- [5] C.F. Poole, “New trends in solid-phase extraction”, *Trends Anal. Chem.* 22, 362–373, (2003).
- [6] Arthur, C.L., Pawliszyn, J., “Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers”, *Anal. Chem.*, 62, 2145–2148, (1990).
- [7] Malik, A. K., Kaur, V., Verma, N., “A review on solid phase microextraction—High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions”, *Talanta*, 68, 842–849, (2006).
- [8] Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C., “Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods”, *J. Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33, 1174–1207, (2010).
- [9] Dietz, C., Sanz, J., C’amara C., “Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques”, *J. Chromatogr. A*, 1103, 183–192, (2006).
- [10] Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary, D.K., Singh, . B., “A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications” *Anal. Chim. Acta*, 610, 1–14 (2008).
- [11] Psillakis, E., Kalogerakis, N., “Solid-phase microextraction versus single-drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples”, *J. Chromatogr. A*, 938, 113–120, (2001).
- [12] H. Liu, P.K. Dasgupta, “Analytical Chemistry in a Drop. Solvent Extraction in a Microdrop”, *Anal. Chem.*, 68, 1817-1826, (1996).
- [13] Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S., “Developments in hollow fibre based, liquid-phase microextraction”, *Trends Anal. Chem.*, 23, 1–10, (2004).
- [14] Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., “Solvent microextraction into a single drop”, *Anal. Chem.*, 68, 2236-2240, (1996).
- [15] He, Y., Lee, H.K., “Liquid phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe”, *Anal. Chem.*, 69, 4634–4640, (1997).
- [16] L. Zhao, H.K. Lee, “Application of static liquid-phase microextraction to the analysis of organochlorine pesticides in water”, *J. Chromatogr. A*, 919, 381–388, (2001).
- [17] 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).
- [18] Jeannot, M.A., Cantwell, F.F., “Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle”, *Anal. Chem.*, 69, 235–239, (1997).
- [19] Theis, A.L., Waldack, A.J., Hansen, S.M., Jeannot, M.A., “Headspace solvent microextraction”, *Anal. Chem.* 73, 5651–5654, (2001).
- [20] Ma, M.H., Cantwell, F.F., “Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: Preconcentration into a single microdrop”, *Anal. Chem.*, 71, 388–393, (1999).

- [21] Liu, W.P., Lee, H.K., "Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes", *Anal. Chem.*, 72, 4462–4467, (2000).
- [22] Sarafraz-Yazdi, A., Amiri, A., "Liquid-phase microextraction", *Trends Anal. Chem.*, 29, 1–14, (2010).
- [23] Dadfarnia, 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).
- [24] K.E. Kramer, A.R.J. Andrews, "Screening method for 11-nor- Δ^9 -tetrahydrocannabinol-9-carboxylic acid in urine using hollow fiber membrane solvent microextraction with in-tube derivatization", *J. Chromatogr. B*, 760, 27-36, (2001).
- [25] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., "Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis", *Anal. Chem.* 71, 2650–2656, (1999).
- [26] De Jager, L.S., Andrews, A.R.J., "Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME)", *Analyst*, 126, 1298–1303, (2001).
- [27] Cuia, S., Tanb, S., Ouyang, G., Pawliszyn, J., "Automated polyvinylidene difluoride hollow fiber liquid-phase microextraction of flunitrazepam in plasma and urine samples for gas chromatography/tandem mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 1216, 2241–2247, (2009).
- [28] Li, Y., Xiong, Y., Fang, J., Wang, L., Liang, Q., "Application of hollow fiber liquid-phase microextraction in identification of oil spill sources", *J. Chromatogr. A*, 1216, 6155–6161, (2009).
- [29] 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).
- [30] Ho, T.S., Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., "Recovery, enrichment and selectivity in liquid-phase microextraction - Comparison with conventional liquid-liquid extraction", *J. Chromatogr. A*, 963, 3-17, (2002).
- [31] Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C., "Liquid-phase microextraction approaches combined with atomic detection", *Anal. Chim. Acta*, 669, 1–16, (2010).
- [32] Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., "Application of hollow fiber liquid phase microextraction for the determination of insecticides in water", *J. Chromatogr. A*, 1072, 55–61, (2005).
- [33] Zhao, L., Lee, H.K., "Liquid-Phase Microextraction Combined with Hollow Fiber as a Sample Preparation Technique Prior to Gas Chromatography/Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, 74, 2486-2492, (2002).
- [34] Jiang, X., Basheer, C., Zhang, J., Lee, H.K., "Dynamic hollow fiber-supported headspace liquid-phase microextraction", *J. Chromatogr. A*, 1087, 289–294, (2005).
- [35] Hou, L., Shen, G., Lee, H.K., "Automated hollow fiber-protected dynamic liquid-phase microextraction of pesticides for gas chromatography - Mass spectrometric analysis", *J. Chromatogr. A*, 985, 107–116, (2003).
- [36] Basheer, C., Lee, H.K., Obbard, J.P., "Determination of organochlorine pesticides in seawater using liquid-phase hollow fibre membrane microextraction and gas chromatography-mass spectrometry", *J. Chromatogr. A*, 968, 191-199, (2002).
- [37] Yanga, Y., Chena, J., Shia, Y.P., "Determination of aconitine, hypaconitine and mesaconitine in urine using hollow fiber liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. B*, 878, 2811–2816, (2010).
- [38] Ebrahimzadeh, H., Yamini, Y., Firozjaei, H.A., Kamarei, F., Tavassoli, N., Rouini, M.R., "Hollow fiber-based liquid phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the analysis of gabapentin in biological samples", *Anal. Chim. Acta* 665, 221–226, (2010).
- [39] Saraji, M., Jafari, M.T., Sherafatmand, H., "Hollow fiber-based liquid-liquid-liquid microextraction combined with electrospray ionization-ion mobility spectrometry for the determination of pentazocine in biological samples", *J. Chromatogr. A*, 1217, 5173–5178, (2010).
- [40] Ugland, H.G., Krogh, M., Reubsaet, L., "Three-phase liquid-phase microextraction of weakly basic drugs from whole blood", *J. Chromatogr. B*, 798, 127–135, (2003).
- [41] Payán, M.R., López, M.A.B., Fernández-Torres, R., González, J.A.O., Mochón, M.C., "Hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) as a new approach for the HPLC determination of fluoroquinolones in biological and environmental matrices", *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 55, 332–341, (2011).
- [42] Payán, M.R., López, M.A.B., Fernández-Torres, R., Navarro, M.V., Mochón, M.C., "Hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) for a highly sensitive HPLC determination of sulfonamides and their main metabolites", *J. Chromatogr. B*, 879, 197–204, (2011).
- [43] Saleh, A., Larsson, E., Yamini, Y., Jonsson, J.A.,

- “Hollow fiber liquid phase microextraction as a preconcentration and clean-up step after pressurized hot water extraction for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in sewage sludge”, *J. Chromatogr. A*, 1218, 1331–1339, (2011).
- [44] Payán, M.R., López, M.A.B., Fernández-Torres, R., Mochón, M.C., Ariza, J.L.G., “Application of hollow fiber-based liquid-phase microextraction (HF-LPME) for the determination of acidic pharmaceuticals in wastewaters”, *Talanta*, 82, 854–858, (2010).
- [45] Saraji, M., Mousavi, F., “Use of hollow fibre-based liquid–liquid–liquid microextraction and high-performance liquid chromatography–diode array detection for the determination of phenolic acids in fruit juices”, *Food Chemistry* 123, 1310–1317, (2010).
- [46] Barahona, F., Gjelstad, A., Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., “Hollow fiber-liquid-phase microextraction of fungicides from orange juices”, *J. Chromatogr. A*, 1217, 1989–1994, (2010).
- [47] Abulhassani, J., Manzoori, J.L., Amjadi, M., “Hollow fiber based-liquid phase microextraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *J. Hazardous Materials*, 176, 481–486, (2010).
- [48] Xia, L., Wu, Y., Hu, B., “Hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to low-temperature electrothermal vaporization ICP-MS for trace element analysis in environmental and biological samples”, *J. Mass Spectrom.*, 42, 803–810, (2007).
- [49] Jiang, H., Hu, B., Chen, B., Xia, L., “Hollow fiber liquid phase microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of arsenic (III) and arsenic (V) in fresh waters and human hair extracts”, *Anal. Chim. Acta*, 634, 15–21, (2009).
- [49] Li, G., Zhang, L., Zhang, Z., “Determination of polychlorinated biphenyls in water using dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry” *J. Chromatogr. A* 1204, 119–122, (2008).
- [50] Esrafilı, A., Yamini, Y., Ghambarian, M., Moradi, M., “Dynamic three-phase hollow fiber microextraction based on two immiscible organic solvents with automated movement of the acceptor phase”, *J. Sep. Sci.*, 34, 98–106, (2011).
- [51] Hou, L., Wen, X., Tu, C., Lee, H.K., “Combination of liquid-phase microextraction and on-column stacking for trace analysis of amino alcohols by capillary electrophoresis”, *J. Chromatogr. A*, 979, 163–169, (2002).
- [52] Hou, L., Lee, H.K., “Dynamic Three-Phase Microextraction as a Sample Preparation Technique Prior to Capillary Electrophoresis”, *Anal. Chem.*, 75, 2784–2789, (2003).
- [53] Hansson, H., Nilsson, U., “Assessment of a dynamic hollow-fibre liquid phase microextraction system for human blood plasma samples”, *Talanta*, 77, 1309–1314, (2009).
- [54] Ghasemi, E., Sillanpää, M., Najafi, N.M., “Headspace hollow fiber protected liquid-phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectroscopy for speciation and determination of volatile organic compounds of selenium in environmental and biological samples”, *J. Chromatogr. A*, 1218, 380–386, (2011).
- [55] Huang, S.P., Huang, S.D., “Determination of organochlorine pesticides in water using solvent cooling assisted dynamic hollow-fiber-supported headspace liquid-phase microextraction”, *J. Chromatogr. A*, 1176, 19–25, (2007).
- [56] King, S., Meyer, S.J., Andrews, A.R.J., “Screening method for polycyclic aromatic hydrocarbons in soil using hollow fiber membrane solvent microextraction”, *J. Chromatogr. A*, 982, 201–208, (2002).
- [57] Ratola, N., Alvesa, A., Kalogerakis, N., Psillakis, E., “Hollow-fibre liquid-phase microextraction: A simple and fast cleanup step used for PAHs determination in pine needles”, *Anal. Chim. Acta*, 618, 70–78, (2008).
- [58] Zhu, L., Tu, C., Lee, H.K. “Liquid-Phase Microextraction of Phenolic Compounds Combined with On-Line Preconcentration by Field-Amplified Sample Injection at Low pH in Micellar Electrokinetic Chromatography”, *Anal. Chem.*, 73, 5655–5660, (2001).
- [59] Zhu, L., Zhu, L., Lee, H.K., “Liquid–liquid–liquid microextraction of nitrophenols with a hollow fiber membrane prior to capillary liquid chromatography”, *J. Chromatogr. A*, 924, 407–417, (2001).
- [60] Zhu, L., Ee, K.H., Zhao, L., Lee, H.K., “Analysis of phenoxy herbicides in bovine milk by means of liquid–liquid–liquid microextraction with a hollow-fiber membrane”, *J. Chromatogr. A*, 963, 335–343, (2002).
- [61] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., Brekke, A., Ho, T.S., Halvorsen, T.G., “Liquid-phase microextraction of basic drugs – Selection of extraction mode based on computer calculated solubility data”, *J. Sep. Sci.*, 28, 1195–1203, (2005).
- [62] Ho, T.S., Halvorsen, T.G., Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., “Liquid-phase microextraction of hydrophilic drugs by carrier-mediated transport”, *J. Chromatogr. A*, 998, 61–72, (2003).
- [63] Yazdi, A.S., Es’haghi, Z., “Two-step hollow fiber-based, liquid-phase microextraction combined with

- high-performance liquid chromatography: A new approach to determination of aromatic amines in water”, *J. Chromatogr. A*, 1082, 136–142, (2005).
- [64] Basheer, C., Lee, H.K., “Analysis of endocrine disrupting alkylphenols, chlorophenols and bisphenol-A using hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with injection port-derivatization gas chromatography–mass spectrometry”, *J. Chromatogr. A*, 1057, 163–169, (2004).
- [65] Charalabaki, M., Psillakis, E., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., “Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment plant effluents using hollow fibre liquid-phase microextraction”, *Chemosphere*, 60, 690–698, (2005).
- [66] Shen, G., Lee, H.K., “Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of triazine herbicides”, *Anal. Chem.*, 74, 648–654, (2002).
- [67] Romero-González, R., Pastor-Montoro, E., Martínez-Vidal, J.L., Garrido-Frenich, A., “Application of hollow fiber supported liquid membrane extraction to the simultaneous determination of pesticide residues in vegetables by liquid chromatography/mass spectrometry”, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 2701–2708, (2006).
- [68] Jiang, H., Hu, B., Chen, B., Zu, W., “Hollow fiber liquid phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of methylmercury in human hair and sludge samples”, *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 770–776, (2008).
- [69] Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E., “Liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis of acidic drugs”, *Electrophoresis*, 21, 579–585, (2000).
- [70] Psillakis, E., Kalogerakis, N., “Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water”, *J. Chromatogr. A*, 999, 145–153, (2003).
- [71] Zanjani, M.R.K., Yamini, Y., Shariati, S., Jönsson, J.A., “A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop”, *Anal. Chim. Acta*, 585, 286–293, (2007).
- [72] Alver, E., Demirci, A., Özçimder., Mikroekstraksiyon Yöntemleri, *Sigma*, 30, 75-90, (2012)