

### 3. AYIRMA VE SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

#### 3.1. EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon, çözeltilerden, katı karışımlardan bir maddeyi ayırmak ve çözünen, istenmeyen safsızlıkları karışımlardan uzaklaştırmak için yapılan bir işlemdir. Kelime anlamı, *çekip çıkarma, çekip alma*dır. Dört şekli vardır:

1. Çözeltilerden yapılan ekstraksiyonlar
2. Kimyasal etkileşmeye dayanan ekstraksiyonlar
3. Sürekli çekmeye dayanan sıvı-sıvı ekstraksiyonları
4. Katılardan yapılan ekstraksiyonlar

##### 3.1.1. Çözeltilerden Yapılan Ekstraksiyonlar

Birbiriyle karışmayan iki sıvının çalkalanarak bir sıvıda bulunan maddelerin diğer sıvıya geçirilmesiyle yapılan ekstraksiyon işlemidir. Çözeltilerden yapılan ekstraksiyonların esasını Nerst'in dağılma kanununa dayanır. Buna göre, bir madde birbiriyle karışmayan iki sıvının bulunduğu ortama konup çalkalandıktan sonra dengeye gelmesi beklendiğinde, maddenin iki çözücü arasındaki dağılma oranının sabit bir değer olduğu bulunmuştur. Örneğin bir tüpe eter, su ve her ikisinde de çözünen bir madde konulduğunda, belli bir süre sonra bu iki maddenin, her iki çözücüde de çözünen miktarlarının oranı sabittir. Bu sabiteye K dağılma sabitesi denir.

$$K = \frac{C_{\text{ÜST}}}{C_{\text{ALT}}}$$

$C_{\text{üst}}$  :Üst fazdaki madde  
 $C_{\text{alt}}$  :Alt fazdaki madde

Nerst'in dağılma kanunu bir limit değeri bildirir. Ancak çok seyreltik çözeltilerde bu değer geçerli olabilir. Ortamda disosiyasyon, assosiyasyon, kompleksleşme gibi durumlar varsa aradaki orantı bu kadar basit değildir, daha detaylı incelemek gerekir.

Organik maddeler genellikle organik çözücülerde sudakinden daha çok çözünürler. Bundan yararlanarak organik maddeler sulu çözeltilerden bir organik çözücüye çekilebilir. Sulu çözeltilere elektrolit maddeler ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) ilave edilirse organik maddenin sulu fazdaki çözünürlüğü daha da azalır. Genellikle eter, kloroform, benzen, karbontetraklorür, petrol eteri gibi organik çözücüler kullanılır. Hangi çözücünün kullanılması gerektiği ise ekstraksiyonu yapılacak maddenin çözücüdeki çözünürlüğü ve sonradan yapılacak olan kristalizasyon ya da distilasyona uygun olup olmadığına göre saptanır.

Ekstraksiyonda amaç hem organik maddeyi ayırabilmek hem de fazla çözücü harcamamaktır. Belli miktar çözücünün hepsini bir defa bir ekstraksiyonda mı yoksa aynı miktarı birkaç defa mı kullanmak gerektiğini şu şekilde açıklayabiliriz:

$M_0$  g madde içeren  $V$  ml sulu çözeltilerden  $X$  ml organik çözücü ile yapılan ekstraksiyonda sulu fazda  $M_1$  g madde kalsın. Dağılıma kanununa göre aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

( $X$ : bir ekstraksiyon sırasında kullanılan organik çözücü miktarı)

$$\frac{M_1/V}{(M_0 - M_1) / X} = K \quad \text{veya} \quad M_1 = M_0 \frac{KV}{KV + X}$$

Aynı miktar,  $X$  ml organik çözücü kullanarak ikinci bir ekstraksiyon yapılırsa sulu fazda kalan  $M_2$  g madde için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$\frac{M_2/V}{(M_1 - M_2) / X} = K \quad \text{veya} \quad M_2 = M_1 \frac{KV}{KV + X} = M_0 \left( \frac{KV}{KV + X} \right)^2$$

Aynı işlem  $n$  defa yapılırsa su fazında kalan madde miktarı  $M_n$ :

$$M_n = M_0 \left( \frac{KV}{KV + X} \right)^n$$

**Örnek:** 4 g *n*-Bütirik asidin 15°C de 100 ml deki çözeltisi 100 ml benzen ile çekilirse ve *n*-bütirik asidin benzendeki dağılım katsayısı suya göre 3 ise bir defa tüketme sonunda suda kalan *n*-bütirik asit miktarı;

$$M_n = 4 \left( \frac{1/3 \times 100}{1/3 \times 100 + 100} \right) = 1.0 \text{ g} \quad \begin{array}{l} \text{suda kalan miktar} \\ (4.0 - 1.0 = 3.0 \text{ g benzene geçen miktar}) \end{array}$$

Aynı miktar benzen 3 defada tüketildiğinde ise suda kalan madde miktarı;

$$M_n = 4 \left( \frac{1/3 \times 100}{1/3 \times 100 + 100/3} \right)^3 = 0.5 \text{ g}$$

O halde aynı miktar çözücü ile fazla sayıda ekstraksiyon yapmakla daha fazla madde istenilen çözücü fazına alınır.

#### **Ekstraksiyon İşlemi:**

Laboratuvarda en çok uygulanan işlemlerden biri organik maddeyi çözeltisinden veya süspansiyonundan organik bir çözücü ile çekmektir. Çözelti veya süspansiyon genellikle su fazıdır. Ekstraksiyonda eter, kloroform, benzen, karbontetraklorür, petrol eteri gibi organik çözücüler kullanılır. Hangi çözücünün kullanılması gerektiği ise ekstraksiyonu yapılacak maddenin çözücüdeki çözünürlüğü ve sonradan yapılacak olan kristalizasyon ya da distilasyona uygun olup olmadığına göre saptanır. En çok kullanılan çözücü dietileterdir. Kuvvetli çözücülüğü ve düşük kaynama noktasına karşın yanma tehlikesi vardır. Bunun yerine diizopropil eter kullanılabilir, fakat bu çözücü de pahalıdır.

Belli bir miktar çözücüyu birkaç defa kullanarak yapılan çekmenin daha fazla madde kazandırdığı yukarıda açıklanmıştır. Burada ise, en çok kullanılan çözücülerden biri olan dietileterle sulu bir çözeltiden çekme işlemi anlatılacaktır. Bunun için sulu çözeltinin hacminin yaklaşık iki katına eşit hacimde bir ayırma hunisi seçilir. Ayırma hunisinin musluğu ve kapağı vazelinlenir. İçine ekstre edilecek çözelti ve yaklaşık üçte biri kadar eter konur. Huninin ağzı kapatılır ve kapağı tutularak yavaşça çalkalanır. Bu

sırada eterin buharlaşmasıyla huni içinde artan basınç, huni ters çevirilip musluğu yavaşça açılarak azaltılır. Musluk kapatılır ve huni tekrar çalkalanır. Bu işlem huni içindeki atmosfer, eter buharı ile doyuncaya kadar tekrarlanır, bu halde huni içinde basınç artması geçtiği düşünülünce, fazların ayrılması için beklenir. Alttan sulu faz üstten eterli faz alınır. Sulu faz tekrar ayırma hunisine konur ve yeni çözücüyle ekstraksiyon işlemi tekrarlanır. Çoğunlukla üç ekstraksiyon işlemi yeterlidir. Fakat dağılma katsayısı ve çekilecek çözeltinin miktarı göz önüne alınarak üçten az veya çok ekstraksiyon yapılabilir. Eterli çözücüden madde, eter uçurularak kazanılır ve sonra saflaştırılır. Anlatılan ekstraksiyon işlemi, her çözücü için aynen uygulanabilir.

Ekstraksiyon işleminde fazların birbirinden ayrılmaması ya da emülsiyon halinde kalması gibi istenmeyen durumlarla karşılaşılabilir. Bu durumda, sulu faz:

- Sodyum klorür ile doyurulur.
- Çözücü uygunsa birkaç damla alkol damlatılır.  
veya en iyisi;
- Bir süre beklenir.
- Sulu faza pipetle hava üflenir.
- Isıtılır.

### **3.1.2. Kimyasal Etkileşmeye Dayanan Ekstraksiyonlar**

Bu tür ekstraksiyonda ayrılacak madde ekstraksiyon çözeltisi ile kimyasal bir reaksiyon verir. Bu tür bir işlem, karışımlardan bileşenleri ayırmak veya organik madde içindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Örneğin organik bir çözücü içinde çözülmüş bulunan birkaç madde içindeki organik bir asidin, inorganik bir bazın sulu çözeltisi ile organik bir reaksiyon sonunda tuzunu oluşturarak sulu faza geçmesini sağlayabiliriz. Aynı işlemler tersi için de söz konusu olabilir. Seyreltik asit çözümleri de aynı özelliğe dayanarak organik bazların ve bazik safsızlıkların ekstraksiyon ile uzaklaştırılması için kullanılabilir.

Seyreltik sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat çözeltileri organik asitleri ve asidik safsızlıkları; seyreltik hidroklorik asit veya sülfürik asit çözeltileri de organik bazları ve bazik safsızlıkları organik çözücülerdeki çözeltilerinden ekstraksiyon ile ayırmak için kullanılır. Ekstraksiyon işleminin esası, asit ve bazdan oluşan tuzun organik fazda çözünmemesine ve suda çözünmesine dayanır. Sulu fazdaki tuz yapısındaki madde, asit ise seyreltik asit ile; baz ise seyreltik baz ile muamele edilerek tuz yapısından kurtarılmış olur. Derişik soğuk sülfürik asit, doymamış hidrokarbonları doymuş hidrokarbonlardan, alkol ve eterleri alkil halojenürlerden ekstraksiyon ile ayırmaya yarar.

### 3.1.3. Sürekli Çekmeye Dayanan Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonları

Organik maddeler, suda organik çözücülerden daha fazla çözündüklerinde veya bir katı fazda bulunup organik çözücülerde az çözündüklerinde sürekli ekstraksiyon işlemi uygulanır. Bu yolla az çözücü kullanarak, çözünürlük organik çözücünün aleyhine olduğu halde fazla miktarda madde kazanılabilir.

Ekstraksiyon sıvı-sıvı arasında söz konusu olacaksa yani madde sudan ekstre edilecek ise kullanılacak organik çözücünün sudan hafif veya ağır oluşuna göre farklı ekstraksiyon düzenekleri kullanmak gerekir. Her iki düzenek de,

- soğutucu,
- organik maddeyi içeren sulu fazın ve sudan hafif veya sudan ağır ekstraksiyon çözücüsünün bulunduğu balon ve
- ekstre edilen organik madde çözeltisinin toplandığı balondan oluşur.

Organik maddeyi içeren çözücü sudan farklı bir çözücü de olabilir. Unutulmaması gereken nokta, iki çözücünün birbiri ile karışmamasıdır. Her iki düzenekte de balonda kaynayan ekstraksiyon çözeltisi soğutucuda yoğunlaşarak organik maddeyi içeren faz, içinden damlalar halinde geçer ve tekrar balona döner. Böylece devam eden ekstraksiyon işleminde süre geçtikçe balonda kaynayan organik çözücü içine geçen organik madde miktarı artar.

#### 3.1.4. Katılardan (Droglardan) Yapılan Ekstraksiyonlar

Ham drogun, uygun çözücü içinde belirli şartlarda muamele edilmesi ile yapılan ayırma işlemidir. Burada, droglardan bir sıvı yardımıyla etken madde veya maddelerin çekilip alınması kastedilir. Ekstraksiyonun ilk kullanılışı maserasyon şeklinde olmuştur.

Katı droglarda etken maddeler hücre içinde bulunur. Drog, çözücü içine atıldığında çözücü difüzyon olayı ile hücre içine girer ve içindeki etken maddeyi çözer, hücre gerilir ve çeper patlar. Sıvının hücre içine girmesi çeper parçalanmadan önce yavaştır, olayın hızlanması için çeper parçalanmalıdır.

Uygulama biçimlerine göre droglardan yapılan ekstraksiyon; maserasyon, dijestiyon, infüzyon, dekoksasyon, perkolasyon, soxhelet apareyi ile yapılan sürekli ekstraksiyon olarak belirtilen yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir.

**Maserasyon:** Drogun çözücü sıvı ile 2-14 gün arasında değişen periyotlarla temasta bırakılması ile yapılan ekstraksiyondur. Genellikle işlem 15-20°C de gerçekleştirilir. Çözünmeyen katı kısım süzülerek ayrılır. Süzme işlemi sırasında çözücünün buharlaşmasının önlenmesi gerekir.

**Dijestiyon:** Ekstraksiyon süresince drogun 30-40°C de ısıtılması ile yapılan bir maserasyon işlemidir. Ortam ısısının daha fazla artırılması çözücü etkinliğini artırmadığı gibi yapılan ekstraksiyon işlemi için de uygun değildir.

**İnfüzyon:** Drogun üzerine kaynar su döküp karıştırarak yapılan bir ekstraksiyondur. Her ne kadar, drogun üzerine kaynar su konması ile yapılır olarak bilinse de gerçekte işlem kaynatılmaya bağlı değildir. İnfüzyonda drogun çok ince partiküller halinde olması, süzme sırasında sorun yaratacağından istenmez. Genel olarak infüzyon, bitki çaylarının hazırlanmasında kullanılan bir ekstraksiyon yöntemidir.

**Dekoksiyon:** İnfüzyondan farklı olarak, ufalanmış droglar üzerine soğuk su döküp bunları genellikle ½ saat 90-100°C de kaynatıp sıcakken süzmek suretiyle yapılan bir ekstraksiyondur. İşlem sırasında drog, su içinde iyice dağıtılmalıdır. Ayrıca kesin resmi kayıt olmamakla birlikte dekoksiyonda ne kadar ham drog için ne kadar su konması gerektiği belirtilmiştir. Buna göre 50 gram drog için 1000 ml su kullanılması, kaynatıldıktan sonra 40 °C'ye soğutulup sonra süzme işleminin yapılması gerektiği ifade edilmiştir.

**Perkolasyon:** Drogun ilerleyen bir şekilde tüketilmesi işlemidir. Maserasyon yöntemi ile etken maddenin tümünü tüketmek mümkün değildir. Bu amaçla perkolasyon yöntemi kullanılır. İşlem, perkolatörde gerçekleştirilir. Drog çözücü ile ısıtılır. Çözücü drogdaki hücrelere nüfuz eder. Islak drog perkolatöre yerleştirilir. Üzerine çözücü konup belli bir süre maserasyona bırakılır (süre etken maddeye göre değişebilir). Bu süre sonunda perkolatörün altındaki musluktan ekstre alınır. Etken maddenin tümü tükeninceye kadar perkolasyona devam edilir.

**Soxhelet apareyi ile yapılan sürekli ekstraksiyon:** Katı maddelerin ekstraksiyonunda soxhelet apareyi kullanılarak yapılan işlemdir. Aparey;

- Balon
- Gövde
- Soğutucu olmak üzere 3 kısımdan oluşur.

Katı madde soxhelet apareyi kartuşuna (kalın süzgeç kağıdından yapılmış geniş bir tüp) konarak apareyin gövdesine yerleştirilir. Balonda kaynayan çözücü soğutucuda yoğunlaşarak kartuşun içine damlar ve sonra sifon yaparak balonun içine akar. İşlem bu şekilde istenildiği kadar tekrarlanabilir.

#### **Ekstraksiyon Uygulaması:**

Benzoik asit ve asetanilid'in kloroformdaki çözeltisinden 5 ml alınarak ayırma hunisine konur. Üzerine %10'luk NaOH çözeltisinden 5 ml ilave edilerek ekstraksiyon yapılır. Ayırma hunisi, birkaç defa 8 biçiminde çevirilerek karıştırılır, iki fazın ayrıldığı görülünceye kadar beklenir. İki fazın ayrıldığı çizgi, musluğun ağzına gelinceye kadar bir erlene alınır (alt