

BİTKİLERDE CIVA BAKİYESİ TAYİNLERİ

Cânâ OTACI

Birçok ağır metal tuzlarının olduğu gibi, cıva tuzlarında mantar ve bakteri öldürme hassaları vardır. Bu sebepten cıvalı ilaçlar uzun zamandan beri fungusid olarak kullanılmaktadırlar. Fakat aynı zamanda diğer canlılara da zararlı olduğundan; gerek imali, gerek kullanması, ayrıca bakiye bakımından değerlendirilmesi çok dikkat ister. Çok az miktarlarının istenilen fungusid ve bakterisid tesirini göstermesi toksisitesini azaltmak bakımından iyidir. Mahsulde, fungusid olarak kullanıldığı topraklarda ve ayrıca böyle topraklarda yetişen patates, havuç v.s. gibi toprakta kalan kısımları yenen bitkilerde bakiye tayinleri yapmak muhakkak lâzımdır.

Bunun için birçok metotlar vardır: Gage (3) kesif hidroklorik asid ve benzenle ekstrakte ettikten sonra sodyum sülfite alıp, permanganatla yükseltgeyerek kolorimetrik olarak, Heyrovsky (4) herhangi yolla ayırdıktan sonra tetra phenylboron ile gravimetrik olarak, Drew ve King (2) permanganat ve sulfirik asid oksidasyonu ile kolorimetrik olarak Sergeant (6) iyot absorbe edilmiş aktif kömür ve madeni talaşla malgamasyonla, Abbott ve Johnson (1) sulfirik ve nitrik asid oksidasyonu ile kolorimetrik olarak tayin metotları vermişlerdir. Pickard ve Martin (5) in metodu ise sulfirik ve nitrik asid oksidasyonu ile organik kısım tahrip edildikten sonra tekrar hidrojen peroksitle yükseltgenmesine dayanır. Burada açığa çıkan cıva, selenyum ile tutulur ve muayyen şartlarda dithizone ile ekstrakte edilir. Dithizonun fazlası amonyum hidroksitle ayrılarak kolorimetrik olarak tayin edilir.

Vasak ve Sedivec'in (7) işaret ettiği gibi PH in dikkatle kontrolü cıvayı saf ekstrakte etmeye yarar. EDTA tampon çözeltisi kullanıldığı zaman ekstrakta eğer mevcutsa tek değerli altın ve gümüş iki değerli cıva ile muhtemelen iki değerli plâtin geçer. Fakat kızdırma esnasında zaten altın ve plâtin daha yüksek değere çıktıkları için ekstrakte geçemezler. Problem yalnız gümüşün mevcudiyetine tabidir. Buda potasyum rodanür kullanarak kolayca bertaraf edilir. Böylece Pickard ve Martin'in metodu PHı 5 civarında sabit tutarak yalnız cıvayı saf halde ekstrakte aldığı için diğerlerinden üstündür.

Ayrıca organik maddenin tahribinde en büyük güçlük bitkide mevcut sudan olabilir. Martin ve Pickard metodunda ise kullanılan musluklu ayr-

ma hunisi - trap - ise asidin kesifleşmesine imkân vermektedir. Bu suretle organik maddenin tamamıyla suda çözünür hale gelmesi kolaylaşır. Bu bakımdan bu metod diğerlerine nazaran üstündür.

KULLANILAN REAKTİFLER

- Amonium hydroxide : % 5 lik spesifik gravitesi 0.880 olan çözeltiden çözeltisi 1 hacim 10 hacim suyla seyreltilir
- Tampon - Büffer - çözelti : 50 ml N-Sodium Acetate çözeltisi, 13 ml N-HCl çözeltisi 250 ml ye suyla seyreltilir
- Dithizone stok çözeltisi : 50-60 mg dithizone (Diphenylthio carbazone) 20 ml CCl₄ te çözülüp, süzülür, 100 ml % 5 lik NH₄OH la yıkanır ve bazik faz 2 defa, 5 er ml. lik CCl₄ le yıkandıktan sonra HCl le hafif asit hale getirilir ve 5 ml hydroxylaminehydrochloride çözeltisi ilâve edilir. Tekrar 100 ml CCl₄ le ekstrakte edilir. Sonra iki kere 15 ml lik su ile yıkanır ve buz dolabında saklanır.
- Dithizone çalışma çözeltisi: Yukardaki çözelti 10 defa seyreltilir.
- EDTA çözeltisi : Ethylenediaminetetra acetic acidin sodyum tuzunun sudaki % 4 lük çözeltisi.
- Hydroxylaminehydrochloride çözeltisi : % 20 w/v bu şekilde hazırlanan çözelti az miktarlarda seyreltik dithizone la çalkalanır, bu çalkalamaya ekstrakte edilen dithizone tabakası % 5 lik NH₄OH çözeltisi ile renksiz oluncaya kadar devam edilir.
- Sodium metabisulphite çözeltisi : % 20 w/v aynen hydroxylaminehydrochloride gibi hazırlanır. Fakat ekstraksiyon yavaş olduğu için çalkalayıcı makine kullanmak faydalıdır. CCl₄ ü tam ayırmak için whatman N. 54 den süzerek ayırmak lâzımdır.
- Sodiumhypochlorite çözeltisi : Ticari olarak elde edilen % 15 lik çözeltisi titre edilerek % 5 Chlor ihtiva edecek şekilde seyreltilir. Buz dolabında saklanır.
- Sodium Thiosulphate çözeltisi : % 1,5 luk daima taze hazırlanmalıdır.
- Carbon tetra Chloride : Redistilled olmalıdır.
- Selenium : Toz halde saf reaktif evsafında.
- Sulphuric acid : S. G — 1.84
- Hydrogen peroxide : % 30 w/v saf reaktif evsafında.
- Nitric acid : S.G. 1.42
- 0.1 N. HCl
- Cihazlar : Resimde görülen ebatları muayyen olan cihaz Loughborough Glass Company Limited'ten temin edilebilir. Otomatik kontrollü elektrik ısıtıcısı, Spectrophotometre, Muhtelif ayırma hunileri.

METOD

Bakiye tayini yapılacak madde 25 - 100 gram olarak reaksiyon balonuna boğazını kirletmeyecek şekilde konur. 0,1 gram selenyum ve birkaç cam boncuk ilâve edilir. Yandaki ayırma hunisine 15 ml sulfirik asid ve 10 ml Nitrik asid konur. (Çok tahlil yapılacaksa selenyumun homojen dağılmasını temin etmek üzere önceden sulfirik asid de çözümlenerek hazırlanması daha iyidir). A da görülen musluk açıkken yavaş yavaş ısıtılmaya başlanır. Bu arada köpürme olur, eğer ani kömürleşme olursa dikkatle biraz daha Nitrik asid ilâve edilir. Köpürme dindikten sonra musluk kapatılır ve daha fazla ısıtılmaya devam edilir; bu yukarda seviye yükseldikçe daha artırılır. Organik madde kömürleşmeye başlayınca yandan yavaş yavaş nitrik asid ilâve edilir. Bunu çok dikkatle yapmak lazımdır. Zira ani çıkan buharlar cıvayı da sürükleyebilirler. Bu arada çözelti kesifleştiği için daha fazla ısıtılmaya ihtiyaç gösterir. Buna çözelti tamamen berrak oluncaya kadar devam edilir. Soğutulur, musluk açılır ve dikkatle toplanmış olan asit çözeltisi reaksiyon kabına boşaltılır. Tekrar soğutulur 20 ml. Hydrogenperoxide ilâve edilir tekrar geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılır. Soğutulur, soğutucu 50 ml su ile yıkanır. Oda ısısına gelince alınır. Whatman No. 541 filitre kâğıdından süzülür ve filtrat 200 ml oluncaya kadar yıkanır. Tahmin edilen cıva miktarına göre ya hepsi veya 100 ml. si alınır. Turnusol kâğıdına göre S.G. - 0.880 olan NH_4OH ile buz banyosunda soğutarak damla damla nötralleştirilir. Birkaç damla HCl ile hafif asidik yapılır. 10 ml sodium metabisulphite çözeltisi, 25 ml EDTA çözeltisi ilâve edilir. Burada PH = 5 olmalıdır. Bu kontrol edilir (kâğıtla). 250 ml. lik ayırma hunisine alınır, 10,5 ve 5 ml. lik seyreltik dithizone çözeltisi ile ekstrakte edilir. Dithizone ekstraktı 50 ml. 0,1 N HCl ihtiva eden ayırma hunisine alınır. 2 ml sodiumthio sulphate çözeltisi ilâve edilir, ve bir dakika çalkalanır. CCl_4 tabakası atılır ve kalan 2 defa 3 er ml. lik CCl_4 le yıkanır gene atılır. 3 ml. sodiumhypochloride çözeltisi ilâve edilir, tekrar bir dakika çalkalanır. 5 ml. hydroxylaminehydrochloride çözeltisi ilâve edilir ve bir dakika çok kuvvetli çalkalanır. Çıkan chlor gazı dikkatle üflenir, tekrar çalkalanır. 2 defa 3 er ml. lik CCl_4 ile yıkanır ve atılır.

20 ml Buffer çözeltisi, 2 ml EDTA çözeltisi konur. PH=5 olması kontrol edilir. 8 ml seyreltik dithizone çözeltisi konur ve iyice çalkalanır. Eğer icap ederse birkaç damla fazlası konur. Dithizone tabakası 25 er ml % 5 lik NH_4OH ihtiva eden 100 ml. lik ayırma hunisine alınır. İlk huni tekrar dithizone la çalkalanır ve bu tabakada diğerine ilâve edilir. İkinci ayırma hunisi çalkalanır. İcap ediyorsa 2 nci defa NH_4OH la çalkalanır. Rengi kırmızıya dönmüş olan CCl_4 tabakası susuz sodium sulphate ihtiva eden bir huniden «low actinic» camdan yapılmış 20 ml. lik balon jöjeye süzülür ve hacim CCl_4 le 20 ml ye tamamlanır. Optik yoğunluk 490 $\text{m}\mu$ da spectrophotometrede ölçülür.

Bakiye tayini yapmak için önce bilinen cıva miktarı ile meselâ mercuric chloride'in 1 ml. de 5 mg. ihtiva eden çözeltisi ile standart hazırlanır. 50 ml. lik 0,1 N HCl ihtiva eden ayırma hunilerine standart, 5 ml. Hydroxylaminehydrochloride, 20 ml. Buffer ve 2 ml EDTA çözeltileri konur, dithizone la yukarda anlatıldığı gibi çalışarak optical density okunur.

Pickard ve Martin tarafından yapılan muhtelif recovery tecrübelerince elmalara kabuk, et ve çekirdek kısımlarını, domateslere ve kavrulup öğütül-

müş kahveye ilâve edilmiş 50 gram nümunedede 0,5 ppm e kadar hassas neticeler elde edilmiştir. Cıva ilâve edilmemiş nümuneler ise 0,01 - 0,004 ppm arasında olduğu için metod kâfi derecede hassastır.

Long Ashton Agricultural Research Station'da Mr. Pickard ve Dr. Martin'in yanında yaptığım çalışmalarda reaktifler aynı şekilde hazırlanarak standart elde edilmiş, Şekil : 1, patateslerde kabuk ve et, elmalarda kabuk, et ve çekirdek kısımlarında aşağıdaki neticeler elde edilmiştir.

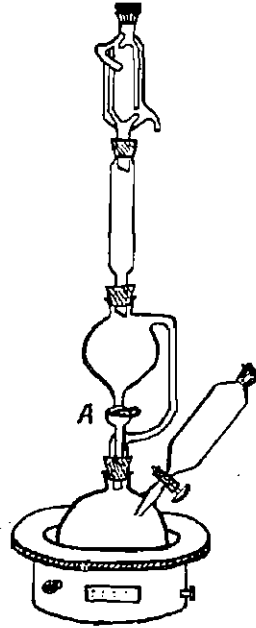
d - 490 mm. 1 - 2.0 Cm.	V - 20.0 ml.	O.D.	Gram
Patates nümune I	Kabuk	0.017	100
	Et	0.016	100
	Blank	0.012	
Patates nümune II	Kabuk	0.014	100
	Et	0.020	100
	Blank	0.013	

Bu numunelerin cıva ihtiva etmediği anlaşılmıştır.

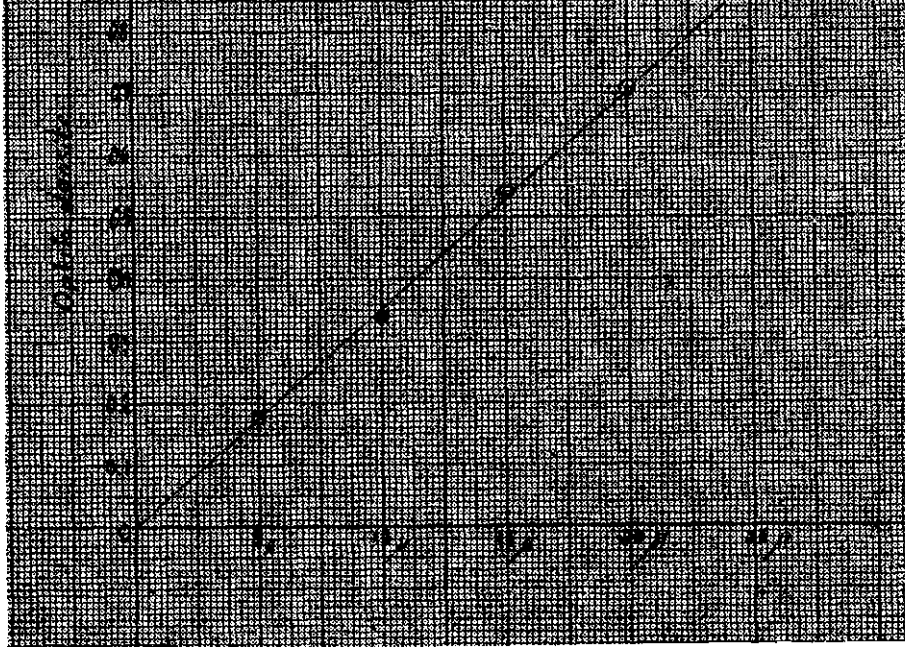
Elma nümune I		O.D. (*)	Gram	ppm
Elma nümune I	Kabuk	0.456	49.5	0.263
	Et	0.447	100	0.121
	Çekirdek	0.100	148.5	0.019
Elma nümune II (Korunarak ilâçlanmış)	Kabuk	0.568	45	0.353
	Et	0.102	100	0.028
	Çekirdek	0.368	144	0.073

(*) Bu değerler ortalama alındığı için Blank hepsinden daha evvel çıkarılmıştır.

Teşekkürler: Bu çalışmalarında bana her türlü yardımı yapan ve bilgiyi veren Mr. Pickard ve Dr. Martine bilhassa müteşekkirim.



Resim : 1



S U M M A R Y

Over hundred years Mercuric Compounds have been used as fungicide and bactericide. But; they are highly toxic to other living bodies. For this reason it is necessary to determine residue amounts after used as a fungicide. There are many methods to determine trace amounts of Mercury. One of them is J.A. Pickard and J.T. Martin's method: named «Determination of Mercury in plant Materials :

This article gives the details of this method and some results an apples and potatoes which done in «Long Ashton Agricultural Research Station'at Dr. Martin's department, I am indepted to Mr. Pickard and Dr. Martin for their kind helps and advices learning this technique.

L I T E R A T Ů R

- 1 — **Abbott, D.C., Johnson, E.İ.** 1957 — The Determination of traces of Mercury in apples. *The analyst*, 82, 206.
- 2 — **Drew, R.G. King, E.** 1957 — Determination of mercury. *The analyst*, 461.
- 3 — **Gage, J.C.** 1961 — The trace determination of phenyl - and methyl mercury salts in biological material. *The analyst*, 86, 457.
- 4 — **Heyrocsky, A.** 1960 — The gravimetric determination of mercury by precipitation with sodium tetra phenyl boran. *The analyst*, 85 482.
- 5 — **Pickard, J.A. and Martin, J.T.** 1960 — Determination of mercury in plant materials. *J. Sci. food Agric.* 11, 374.
- 6 — **Sergeant, G.A. Dixon, B.E. and Lidzey, R.G.** 1957 — The determination of mercury in air. *The analyst*, 82, 27.
- 7 — **Vasak, V. and Sedivec, V.** 1950 — *Coll Czech. Chem. Commun.* 15, 1076.