

INDIRECT DETERMINATION OF MANEB (MANGANESE ETHYLENEBISDITHIOCARBAMATE) IN SOME FOODS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

A. Rehber TÜRKER*, Burçin SEZER
Gazi University, Science and Art faculty, Department of Chemistry, TR-06500
Ankara, TURKEY,
e-mail: aturker@gazi.edu.tr

ABSTRACT

A simple, sensitive and rapid flame atomic absorption spectrometric (FAAS) method for the indirect determination of maneb in foods was described. Manganese liberated by the decomposition of maneb has been determined by FAAS and the maneb content has been calculated by using stoichiometric relationship between manganese and maneb. The method has been successfully applied to the analysis of water, tomato, wheat grain and commercial drug samples for the determination of maneb. Relative standard deviation and relative error were lower than 4% and the limit of detection was about 2 µg/mL for maneb.

Key Words: Maneb, indirect determination, atomic absorption spectrometry, tomato, wheat grain

BAZI GIDALARDA MANEBİN (MANGAN ETİLENBİSDİTİYOKARBAMAT) ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPETROMETRİ İLE DOLAYLI TAYİNİ

ÖZET

Gıdalarda manebin dolaylı tayini için basit, duyarlı ve hızlı bir alevli atomik absorpsiyon spektrometrik (FAAS) yöntem açıklanmıştır. Manebin bozunmasıyla açığa çıkan mangan FAAS ile tayin edilmiş ve mangan ve maneb arasındaki stokiyometrik ilişkiden yararlanarak maneb içeriği hesaplanmıştır. Önerilen yöntem, maneb tayini için su, domates, buğday ve ticari ilaç numunelerine başarıyla uygulanmıştır. Bağıl standart sapma ve bağıl hata %4'ten daha küçük ve maneb için gözlenebilme sınırı yaklaşık 2 µg/mL'dir.

Anahtar Kelimeler: Maneb, dolaylı tayin, atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem, domates, buğday

1. GİRİŞ

Su, toprak ve gıda kirlenmesi küresel bir çevre kirlenmesi haline gelmektedir. Başlıca su, toprak ve gıda kirlenmeleri, tarımda yaygın olarak kullanılan karbamat ve organofosfat ailesine aittir. Pestisitler çevrede oldukça kalıcı maddeler olup, su kaynaklarına ve gıda zincirine bulaşabilirler (1). Pestisit kalıntısı terimi, gıdada, tarım ürünlerinde veya hayvan yemlerinde, pestisit kullanımından kaynaklanan herhangi bir belirli madde anlamına gelir. Bu nedenle, pestisit kalıntılarının doğru tayinleri için birçok çalışma yapılmıştır.

Ditiyokarbamatlar tarımda pestisit olarak ve kauçuk sanayinde vulkanizasyonu hızlandırıcı ve antioksidan olarak kullanılmaktadır. Maneb ditiyokarbamat pestisitlerinden biridir ve tarımda fungusit olarak kullanılan mangan ethilenbisditiyokarbamatın yaygın adıdır (2). Ditiyokarbamat (DTC) komplekslerinin

1. INTRODUCTION

Water, soil and food contamination has become a global environmental pollution problem. The major water, soil and food contaminants belong to the family of carbamate and organophosphate pesticides, which are ubiquitously used in agriculture. Pesticides are highly persistent in the environment, thus polluting the water supply and food chains (1). The term pesticide residue means any specified substances in food, agricultural commodities, or animal feed resulting from the use of pesticide. Therefore, many studies have been performed for the accurate determination of pesticide residues.

Dithiocarbamates are applied in agriculture as pesticide and in the rubber industry as vulcanization accelerators and anti-oxidants. Maneb is one of the dithiocarbamate pesticides and is a common name for manganese ethylenebisdithiocarbamate which is used as

toksikolojik ve yapı değiştirme (mutasyonel) etkileri olduğundan dolayı (3), DTC komplekslerini hızlı ve doğru bir yöntemle ayırmak, belirlemek ve tayin etmek gereklidir.

Ditiyokarbamatlar sistemik fungusitlerden değildir fakat mantar enfeksiyonundan önce uygulanan koruyucu fungusittir. Bu nedenle, bu maddeler esas olarak yüzeyde birikerek mantarları hasara uğrattırır. Bu kalıntıların bu özelliği, başlıca rutubetten, sıcaklıktan ve atmosferik nemden etkilenir.

Bazı iki değerli metal iyonlarının alkilenbisditiyokarbamatlarının analizi, düşük çözünürlükleri, düşük kararlılıkları ve polimerik yapıları nedeniyle zordur (4). Ditiyokarbamatlar başlıca, sıcak mineral asitlerle parçalama sonucu amin ve karbon disülfürün (CS_2) açığa çıktığı tepkime ürünlerinin ölçülmesine dayanan spektrofotometri, gaz kromatografi veya ince tabaka kromatografisini de içeren dolaylı yöntemlerle tayin edilir (5, 6). Ditiyokarbamatların çoğu karbon disülfüre parçalandıkları için, bu yöntemlerin çeşitli ditiyokarbamatlar arasında tipik olarak ayırım yapamaması önemlidir. Ditiyokarbamatlar, UV-GB spektrofotometri (7, 8), voltametri (9), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (10), florimetri (11), titrimetri (12), gaz kromatografi (13), sıvı kromatografi (14) ve kılcak elektroforez (15) yöntemleriyle de tayin edilebilir. Ditiyokarbamatların tayini için kullanılan diğer yöntemler bileşiğin metalik kısmının ölçülmesine dayanır (1, 8, 16). Yukarıda sözü edilen yöntemlerin çoğu, zaman alıcı yöntemlerdir ve özütleme ve zenginleştirme gibi numunenin ön işlemlere tabi tutulmasını gerektirir. Bu yöntemler aynı zamanda standart maneb çözeltisi ile bir kalibrasyon yapmayı gerektirir.

Son yıllarda, bazı organik maddelerin AAS ile dolaylı tayinleri ile ilgili çok sayıda çalışma yayınlanmıştır. Alpdoğan bazı analjezik uyarıcı ilaçları FAAS ile tayin etmiştir (17). Jiang ve arkadaşları C vitamininde ve bazı meyve sularında askorbik asit tayin etmişlerdir (18).

Bu çalışmada, maneb tayini için mangan ölçülmesine dayanan dolaylı bir atomik absorpsiyon spektrometrik yöntem açıklıyoruz. Bu yöntemde, manebin parçalanması dışında herhangi bir ön işleme gerek yoktur. Ayrıca, numuneyi tamamen çözmeye de gerek yoktur. Meyve veya sebze numunesinin yüzeyinde bulunan manebin parçalanması yeterlidir. Bu yöntem, domates, buğday ve ticari ilaçta maneb tayinine başarıyla uygulanmıştır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Cihazlar

Mangan tayini için, döteryum lamba zemin düzeltmeli, mangan oyuk katot lambalı (OKL) ve hava-asetilen alev başlıklı bir Philips PU 9285 Model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Cihaz değişkenleri aşağıdaki gibidir: Dalga boyu, 279.5 nm, lamba akımı, 6 mA, yarı genişliği, 0.5 nm, yakıt akış hızı, 1.0 L/min.

fungicide in agriculture (2). As dithiocarbamate (DTC) complexes are known to have toxicological and mutational effects (3), it is necessary to separate, identify and determine the DTC complexes by a rapid and accurate method.

Dithiocarbamates do not belong to systemic fungicides but are protectant fungicide applied prior to fungus infection. Therefore, they act upon damaging fungi chiefly by surface deposits. The behaviour of these residues is mainly influenced by moisture, temperature and atmospheric humidity.

The analysis of alkylenebisdithiocarbamates of some bivalent metal ions is hampered by their low solubility, low stability and polymeric structure (4). Dithiocarbamates are mainly determined by indirect methods including spectrophotometry, gas chromatography or thin layer chromatography based on the reaction products, liberated after decomposition by hot mineral acids to amine and carbon disulphide (CS_2) (5, 6). It is important that these methods are typically unable to distinguish among various dithiocarbamates since most can be decomposed to carbon disulphide. Dithiocarbamates have also been determined by UV-visible spectrophotometry (7, 8), voltammetry (9), high performance liquid chromatography (10), fluorimetry (11), titrimetry (12), gas chromatography (13), liquid chromatography (14) and capillary electrophoresis (15). Other methods for the determination of dithiocarbamates rely on the measurement of the metallic portion of the compounds (1, 8, 16). Most of the methods mentioned above are time consuming and require pretreatment of samples such as extraction and preconcentration procedures. They also require a calibration with standard maneb solution.

In recent years, a number of studies about indirect determination of some organic substances by AAS have been published. Alpdoğan has determined some analgesic inflammatory drugs by FAAS (17). Jiang et al. have determined ascorbic acid in vitamin C and in some fruit juices (18).

In this study, we describe an indirect flame atomic absorption spectrometric method based on the measurement of the manganese for the determination of maneb. In this method, no pretreatment procedure is required, except the decomposing of maneb. Moreover, it is not necessary to dissolve the sample completely. It is sufficient to decompose the maneb present on the surface of the sample of fruit or vegetable. The method has been successfully applied to the determination of maneb in tomato, wheat grain and commercial drugs.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Apparatus

A Philips PU 9285 Model flame atomic absorption spectrometer equipped with deuterium lamp background correction, manganese hollow cathode lamp (HCL) and air-acetylene burner was used for the determination of the manganese. The instrumental parameters were as follows: Wavelength, 279.5 nm, lamp current, 6 mA, bandpass, 0.5

Spektrofotometrik ölçmeler için, 10 mm x10 mm kuvaris hücreli bir Unicam UV2-100 Model UV-GB spektrofotometresi kullanıldı. Maneb için en yüksek absorpsiyon dalga boyu 257 nm idi.

2.2 Reaktifler

Aksi belirtilmedikçe çift damıtık, iyonları giderilmiş su ve analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanıldı. Mangan stok çözeltisi (1000 µg/mL), uygun miktarda mangan sülfat çözülerek hazırlandı. Çalışma çözeltileri seyreltme ile stok çözeltilerden hazırlandı. Maneb [Riedel de Haén, %95.5(m/m)] alındığı haliyle kullanıldı. Spektrofotometrik analizde, 100 µg/mL'lik maneb çözeltisi manebin dimetilsülfoksit (DMSO) içinde çözülmesiyle hazırlandı. Daha düşük derişimdeki çalışma çözeltileri DMSO ile uygun seyreltmeler yapılarak hazırlandı. Sonuçlar üzerine manebnin olası bozunmasından kaynaklanacak etkileri önlemek için, çalışma çözeltileri stok çözeltinin uygun hacimlerinin seyreltilmesiyle her gün taze olarak hazırlandı.

2.3 Genel işlem

Katkılı numunelerin hazırlanması için manebnin bilinen bir miktarı suya, domatese ve buğday danesine ilave edildi. Bu amaçla, 15.3 mg maneb, sırasıyla 20 mL suya, 50 g domatese ve 1 g buğday danesine ilave edildi. Katkılı buğday danesi numunesi, 15.3 mg maneb içeren 20 mL suyun 1 g buğday danesine ilave edilmesiyle ve en az 30 min süreyle iyice karıştırılmasıyla hazırlandı. Katkılı domates numunesini hazırlamak için, 50 g domates blenderde küçük parçalara ayrıldı ve karışıma 15.3 mg maneb ilave edilerek en az 30 min süreyle iyice karıştırıldı. Katkılı numunelere 20 mL derişik HCl ilave edildi ve manebnin tamamen çözülmesi için karışım ısıtıldı. Elde edilen karışım, maneb içeren çözeltiyi gıda kalıntısından ayırmak için bir süzgeç kağıdından süzöldü. Kalıntı, manebnin tamamen çözeltiyeye geçmesini sağlamak için iki kez 10 mL 1 M HCl ile yıkandı. Süzöntü ve yıkama suları 100 mL'lik ölçölü balonda toplandı ve işaret çizgisine kadar su ile seyreltildi. Bu çözeltinin 1 mL'si, mangan derişiminin, alevli atomik absorpsiyon tayini için elde edilen bir kalibrasyon grafiğinin çalışma aralığına (0.5 µg/mL -5 µg/mL) düşmesi için 10 mL'ye seyreltildi. Sonra, mangan, mangan standart çözeltileriyle elde edilen bir kalibrasyon grafiği kullanılarak FAAS ile tayin edildi. Kalibrasyon çözeltileri, bu çözeltilere uygun miktarda HCl ilave edilerek numune çözeltileri ile benzeştirildi. Bu son seyreltme ve FAAS ile tayin işlemi beş kez tekrarlandı. Maneb derişimi stokiyometrik ilişki (Manebnin (C₄H₆N₂S₄Mn) mol kütlesi 265.29 ve manganın atom kütlesi 54.94. Böylece, 1 g mangan 4.829 g manebe eşdeğerdir) kullanılarak hesaplandı.

Atomik absorpsiyon yönteminin doğruluğunu kontrol etmek için maneb spektrofotometrik olarak da tayin edildi. UV-GB spektrumu maneb standart çözeltisi (10 µg/mL) ile 1 cm'lik kuvars hücrede DMSO'ye karşı elde edildi. Buğday danesindeki manebnin spektrofotometrik tayini için, katkılı buğday danesi numunesi, manebnin çözülmesi için 30 mL DMSO ile muamele edildi. Manebin tam çözünmesini sağlamak için karışım 30 min süreyle

nm, fuel flow rate, 1.0 L/min. For spectrophotometric measurement a Unicam UV2-100 Model UV-visible spectrophotometer with a 10 mm x10 mm quartz cell was used. The wavelength of maximum absorption used for maneb was 257 nm.

2.2 Reagents

Doubly distilled deionized water and analytical reagent grade chemicals were used unless otherwise indicated. Manganese stock solution (1000 µg/mL) was prepared by dissolving the appropriate amounts of manganese sulphate. The working solutions were prepared by dilution from the stock solution. Maneb [Riedel de Haén, 95.5%(m/m)] was used as received. In the spectrophotometric analysis a 100 µg/mL solution of maneb was prepared by dissolving it in dimethylsulphoxide (DMSO). Working solutions of lower concentrations were prepared by appropriate dilutions with DMSO. In order to avoid the influence on the results from the possible degradation of maneb, the working solutions were freshly prepared every day by diluting the stock solutions to the appropriate volumes.

2.3 General procedure

A known amount of maneb has been added to water, tomato and wheat grain to prepare spiked samples. For this purpose, 15.3 mg of maneb was added to 20 mL of water, 50 g of tomato and 1 g of wheat grain, respectively. Spiked wheat grain sample was prepared by adding 20 mL of water, containing 15.3 mg of maneb to 1 g of wheat grain and mixing thoroughly for at least 30 min. For preparing the spiked tomato sample, 50 g of tomato have been broken into pieces in a blender, 15.3 mg of maneb has been added and the mixture has been mixed thoroughly for at least 30 min. 20 mL of concentrated HCl has been added to the spiked samples and the mixtures have been heated to decompose the maneb completely. The mixture obtained has been filtered with a filter paper to separate the food residue from the solution containing maneb. The residue has been washed with two 10 mL portions of 1 M HCl to provide the complete extraction of maneb to the solution. Filtrate and washings have been collected together into a 100 mL volumetric flask and diluted to the mark with water. 1 mL of this solution has been diluted to 10 mL to obtain a manganese concentration fall in to the working range of a calibration graph (0.5 µg/mL -5 µg/mL) for flame atomic absorption determination. Then, manganese has been determined by FAAS using a calibration graph obtained with manganese standard solutions. Calibration solutions have been simulated to the sample solution by adding appropriate amount of HCl to the calibration solutions. This last dilution and FAAS determination procedure have been repeated five times. Maneb concentration has been calculated by using stoichiometric relationship (Molecular mass of maneb (C₄H₆N₂S₄Mn) is 265.29 and atomic mass of manganese is 54.94. Thus, 1 g of manganese is equivalent to 4.829 g of maneb).

To check the accuracy of the atomic absorption method, maneb has also been determined spectrophotometrically. UV-visible spectrum was obtained with maneb standard solution (10 µg/mL)

manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonra, karışım bir süzgeç kağıdından süzüldü ve kalıntı maneb'in tam çözünmesini sağlamak için 10 mL DMSO ile yıkandı. Süzüntü DMSO ile 100 mL'ye seyreltildi ve bu çözeltinin 1 mL'si tekrar 10 mL'ye seyreltildi ve maneb tayini için spektrofotometrik olarak analiz edildi. Bu son seyreltme ve ölçme işlemi beş kez tekrarlandı.

İlaç analizi için, 0.0181 g ilaç numunesi tozu 10 mL derişik HCl ile muamele edildi ve numuneyi tamamen çözmek için karışım ısıtıldı. Soğuduktan sonra, çözelti bir ölçülü balonda su ile 100 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltideki, ilacın belirtilen saflığı göz önüne alınarak hesaplanan maneb derişimi 14.48 µg/mL'dir. Bu çözelti numune çözeltisi olarak kullanıldı ve mangan tayini bu çözeltide yapıldı. Doğruluğu kontrol etmek için standart ekleme tekniği de uygulandı. Standart ekleme yöntemi için 0.0604 g ilaç tozu çözüldü ve 100 mL'ye seyreltildi. Bu çözeltinin 5 mL'si bir kez daha 100 mL'ye seyreltildi. Ticari ilacın belirtilen saflığı %80 olarak dikkate alınarak, bu çözeltideki maneb derişimi 24.16 µg/mL olarak hesaplandı. Bu çözelti numune çözeltisi olarak kullanıldı. Numune çözeltisinden 5 mL'lik dört kısım, 25 mL'lik ölçülü balonlara alındı. Birinci kısım su ile 25 mL'ye seyreltildi. Diğer üç ölçülü balona sırasıyla 5 mL, 10 mL ve 15 mL standart mangan çözeltisi (5 µg/mL) ilave edildi ve hepsi de 25 mL'ye seyreltildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Su numunesinde maneb tayini

Katkılı su numunesi yukarıda bahsedilen genel işlem uygulanarak analiz edildi. Sonuçlar Çizelge 1'de gösterilmiştir. Çizelge 1'den görülebileceği gibi, spektrofotometrik olarak bulunan maneb derişimi FAAS ile elde edilen sonuçlarla uyum içindedir.

against DMSO with 1 cm quartz cell. For spectrophotometric determination of maneb in wheat grain, the spiked wheat grain sample was treated with 30 mL of DMSO in order to dissolve the maneb. The mixture was mixed with a magnetic stirrer for 30 min to provide complete dissolution of the maneb. Then, the mixture was filtered with a filter paper and the residue was washed with 10 mL of DMSO to provide the complete separation of maneb. The filtrate was diluted to 100 mL with DMSO and 1 mL of this solution was diluted again to 10 mL and analyzed spectrophotometrically for maneb determination. This last dilution and measurement procedure was repeated five times.

For drug analysis, 0.0181 g of a drug sample powder was treated with 10 mL of concentrated HCl and the mixture was heated to decompose the sample completely. After cooling, the solution was diluted to 100 mL with water in a volumetric flask. Maneb concentration of this solution calculated by considering the specified purity of the drug is 14.48 µg/mL. This solution was used as sample solution and manganese was determined in this solution. In order to check the accuracy, standard addition technique was also applied. For the standard addition method, 0.0604 g of a drug powder was dissolved and diluted to 100 mL. 5 mL of this solution was further diluted to 100 mL. Maneb concentration of this solution was calculated as to be 24.16 µg/mL by considering the specified purity of commercial drug is 80 %. This solution was used as sample solution. Four 5 mL aliquots of the sample solution were taken in 25 mL volumetric flasks. One aliquot was diluted with water to 25 mL. 5 mL, 10 mL and 15 mL of standard manganese solution (5 µg/mL) were added to the other three flasks, respectively and diluted to 25 mL.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Determination of maneb in water sample

The spiked water sample has been analyzed by applying the general procedure mentioned above. The results have been shown in Table 1. As can be seen in Table 1, the maneb concentration found by spectrophotometrically is in accordance with the result obtained with FAAS.

Table 1. Determination of mane b in water
Çizelge 1. Suda mane b tayini

Method/ Yöntem	Added/ İlave edilen µg/mL	Mean manganese content found/ Bulunan ortalama mangan içeriği			Calculated mane b content ^{a)} / Hesaplanan mane b içeriği µg/mL	RSD/ BSS %	Recovery/ Geri kazanım %
		Spiked Sample/ Katkılı numune	µg/mL Unspiked Sample/ Katkısız numune	Corrected/ Düzeltilmiş			
FAAS	14.46	2.98	-	2.98	14.1 ± 0.7	1.1	97.5
UV-Vis	14.46				14.4 ± 0.8	4.5	99.6

a) Mean $\pm ts / \sqrt{N}$ (95% confidence level), N=5.

Ortalama $\pm ts / \sqrt{N}$ (%95 güven düzeyi), N=5

3.2 Buğday numunesinde mane b tayini

Katkılı buğday danesi numunelerinde mane b tayini için genel işlem uygulandı. Mane b yerine aynı miktarda su aynı miktarda buğday danesi numunesine ilave edilerek, mane b ilave edilmemiş numune için de bir deney yapıldı. Katkılı numune için elde edilen değerden mane b katılmamış numune için elde edilen değer çıkarılarak düzeltilmiş mangan derişimi hesaplandı. Çizelge 2'den görüldüğü gibi, mane b tayini için doğruluk ve kesinlik oldukça tatminkârdır. Mane b genel işlem bölümünde anlatılan spektrofotometrik yöntemle de tayin edildi. Her iki yöntemle elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içindedir.

3.2 Determination of mane b in wheat grain

The general procedure has been applied for the determination of mane b in spiked wheat grain sample. A test with an untreated sample has also been carried out by adding the same amount of water instead of mane b to the same amount of wheat grain. The corrected manganese concentration has been calculated by subtracting the untreated sample value from the spiked sample value. As shown in Table 2, the accuracy and precision for the determination of mane b was quite satisfactory. Mane b was also determined spectrophotometrically by the method given in general procedure section. The results obtained by each method were in accordance with each other.

Table 2. Determination of mane b in wheat grain
Çizelge 2. Buğday danesinde mane b tayini

Method/ Yöntem	Added/ İlave edilen µg/mL	Mean manganese content found/ Bulunan ortalama mangan içeriği			Calculated mane b content ^{a)} / Hesaplanan mane b içeriği µg/mL	RSD/ BSS %	Recovery/ Geri kazanım %
		Spiked Sample/ Katkılı numune	µg/mL Unspiked Sample/ Katkısız numune	Corrected/ Düzeltilmiş			
FAAS	14.46	2.95	0.04	2.91	13.81 ± 0.05	0.3	95.5
UV-Vis	14.46				13.97 ± 0.30	1.7	96.6

a) Mean $\pm ts / \sqrt{N}$ (95% confidence level), N=5.

Ortalama $\pm ts / \sqrt{N}$ (%95 güven düzeyi), N=5

3.3 Domates numunesinde maneb tayini

Katkılı domates numunesinde maneb tayini için genel işlem uygulandı. Maneb yerine aynı miktarda su aynı miktarda domates numunesine ilave edilerek ve genel işlem uygulanarak, maneb ilave edilmemiş numune için de bir deney yapıldı. Katkılı numune için elde edilen değerden maneb katılmamış numune için elde edilen değer çıkarılarak düzeltilmiş mangan derişimi hesaplandı. Çizelge 3'ten görülebileceği gibi, bağıl standart sapma %2'den daha düşük ve yüzde bağıl hata %4'ten daha küçüktür. Katkılı domates için elde edilen maneb geri kazanımı %96'nın üzerindedir. İşlem görmemiş (maneb katılmamış) domateste çok düşük maneb geri kazanımına karşılık gelen çok düşük mangan geri kazanımı elde edilmiştir. DMSO ilavesiyle domatesten açığa çıkan renkli maddeler manebnin absorpsiyon pikine girişim yaptıklarından dolayı, domates numunesinde manebnin spektrofotometrik tayini yapılamadı.

Table 3. Determination of maneb in tomato

Çizelge 3. Domateste maneb tayini

Method/ Yöntem	Added/ İlave edilen µg/mL	Mean manganese content found/ Bulunan ortalama mangan içeriği			Calculated maneb content ^{a)} / Hesaplanan maneb içeriği µg/mL	RSD/ BSS %	Recovery/ Geri kazanım %
		Spiked Sample/ Katkılı numune	Unspiked Sample/ Katkısız numune	Corrected/ Düzeltilmiş			
FAAS	14.46	3.20	0.28	2.92	13.9 ± 0.2	1.1	96.1

^{a)} Mean $\pm ts / \sqrt{N}$ (95% confidence level), N=5./ Ortalama $\pm ts / \sqrt{N}$ (%95 güven düzeyi), N=5

3.4 Ticari ilaç numunesinde maneb tayini

Bu yöntem, ilaç formülasyonunun belirtilen değeri sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bir ticari ilaç numunesinde maneb tayini için de uygulandı. Ticari ilacın belirtilen saflığı %80 idi. Tayin sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir. Bu analiz, önerilen yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için standart ekleme tekniği ile de yapıldı. Standart ekleme yönteminde, standartlar gerçek numuneden hazırlandıkları için, numuneler ve standartlar arasındaki fiziksel ve kimyasal uyumsuzluklar en aza indirilir. Bu yöntemde, birden fazla numune çözeltisi kısmı alınır ve her bir kısma tayin edilecek elementin farklı miktarları ilave edilir. Birinci kısım tayin edilecek element ilave edilmeksizin seyreltilir. Analitik sonuç, absorpsiyon eklenen derişimlere karşı grafiğe geçirilerek ve grafik doğrusu sıfır absorpsiyonla uzatılarak elde edilebilir. Numune çözeltisinin mangan derişimi, standart ekleme kalibrasyon grafiğinden 1.025 µg/mL olarak bulunmuştur. Numune çözeltisindeki maneb derişimi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır: 1.025 µg/mL x 4.829 x 25 mL/5 mL = 24.75 µg/mL. İlaç numunesinin saflığı, standart ekleme tekniği kullanılarak ve seyreltmeler göz önüne alınarak %81.9 olarak bulunmuştur. Analizde elde edilen sonuçlar birbiriyle ve imalatçının verdiği değerle uyum içindedir.

3.3 Determination of maneb in tomato

The general procedure has been applied for the determination of maneb in spiked tomato sample. A test with untreated sample has been carried out by adding the same amount of water instead of maneb to the same amount of tomato and applying general procedure. The corrected manganese concentration has been calculated by subtracting the untreated sample value from the spiked sample value. As can be seen in Table 3, the relative standard deviation is less than 2 % and percent relative error is less than 4 %. Recovery of maneb from treated tomato is above 96 %. Untreated sample of tomato showed very low recovery of manganese corresponding to a very low recovery of maneb. Spectrophotometric determination of maneb could not be performed in the tomato sample, because colored substances liberated from the tomato by adding DMSO, interfere the absorption peak of maneb.

3.4 Determination of maneb in a commercial drug sample

The present method has been also applied for the determination of maneb in a commercial drug sample in order to control whether the drug formulation conform the specified value. The specified purity of commercial drug was 80 %. Results of the determination are given in Table 4. This analysis was also carried out by the standard addition technique to control the accuracy of the proposed method. In the standard addition method, physical and chemical mismatch between samples and standards is minimized because the standards are prepared from the actual samples. In this method, several aliquots of sample are taken and different amount of analyte element is added to each aliquot. One aliquot is diluted without any addition of analyte element. The analytical result can be obtained by plotting absorbances against added concentrations and extrapolating the graph to zero absorbance. Manganese concentration of the sample solution was found from the standard addition calibration graph as 1.025 µg/mL. Maneb concentration of sample solution was calculated as follows: 1.025 µg/mL x 4.829 x 25 mL/5 mL = 24.75 µg/mL. The purity of the drug sample was found to be 81.9 % by the standard addition technique by considering dilutions. The results obtained in the analysis agreed well with each other and that provided by the manufacturer.

Table 4. Determination of mane b in commercial drug formulation
Çizelge 4. Ticari ilaç formülasyonunda mane b tayini

	Specified value/Belirtilen değer		Found/Bulunan	
	In original drug / Orijinal ilaçta % (m/m)	In sample solution/ Numune çözeltisinde µg/mL	In original drug / Orijinal ilaçta % (m/m)	In sample solution/ Numune çözeltisinde µg/mL
Calibration graph method/ Kalibrasyon grafiği yöntemi	80	14.5	85.1	15.4 ± 0.8
Standard addition method/ Standart ekleme yöntemi	80	24.2	81.9	24.8

^{a)} Mean $\pm ts / \sqrt{N}$ N=5 (95% confidence level) (for calibration graph method).

Ortalama $\pm ts / \sqrt{N}$ N=5 (%95 güven düzeyi) (kalibrasyon grafiği yöntemi için)

3.5 Yöntemin duyarlılığı, seçiciliği, kesinliği ve doğruluğu

Sunulan yöntemin duyarlılığı, açığa çıkan CS₂'nin tayinine ve UV-GB spektrofotometriye dayanan yöntemlerinki ile hemen hemen aynı veya çok az düşüktür[2]. Sunulan yöntemin duyarlılığı asidik sulu ortamda mangan tayininin duyarlılığına bağlıdır. Asidik ortamda mangan tayini için uygun olan koşullar altında, kalibrasyon grafiği, 2.4 µg/mL – 24 µg/mL'lik mane b derişimine karşılık gelen 0.5 µg/mL – 5 µg/mL'lik mangan derişimleri aralığında doğrusaldır.

Sunulan yöntem mangan tayinine dayandığından ve diğer ditiyokarbamatlar bu yönteme girişim yapmadığı için, bu yöntem diğer ditiyokarbamatlar varlığında mane b tayini için bağıl olarak seçicidir. Bu yöntemin başlıca yetersizliği, pestisit formülasyonunda ve gıdalarda doğal olarak bulunabilecek diğer mangan bileşiklerinin girişimidir. Fakat, bu sorun tanık numuneler analiz edilerek kolaylıkla çözülebilir. Yöntemin kesinliği çok iyidir. Çizelge 1, 2 ve 3'ten görülebileceği gibi, bağıl standart sapma %2'den daha düşüktür.

Atomik absorpsiyon yönteminin doğruluğunu kontrol etmek için mane b, spektrofotometrik olarak da tayin edildi. En yüksek absorbansın elde edildiği dalga boyunda (257 nm) mane b stok çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin absorbansları ölçüldü ve kalibrasyon grafiği [A= 0.043 C + 0.0121, r²=0.9925] elde edildi. FAAS ile elde edilen değerler UV-GB spektrofotometri ile elde edilenlerle uyum içindeydi. Yöntemin doğruluğu da tatminkârdır. Bütün numuneler için geri kazanımlar %95'in üzerindedir.

3.5 Sensitivity, selectivity, precision and accuracy of the method

The sensitivity of the present method is almost the same or slightly less than those of the methods based on the determination of liberated CS₂ and UV-visible spectrophotometry [2]. The sensitivity of the present method depends on the sensitivity of manganese determination in acidic aqueous medium. Under the optimum conditions for manganese determination in acidic medium, the calibration graph was linear over the concentration range 0.5 µg/mL – 5 µg/mL manganese which correspond the concentration range 2.4 µg/mL – 24 µg/mL mane b.

The present method is relatively selective for the determination of mane b in the presence of other dithiocarbamates since it is based on the manganese determination, other dithiocarbamates do not interfere with this method. The main disadvantage of the method is the interference of other manganese compounds may be present naturally in pesticide formulation and in foods. But, it could be solved easily by analyzing the blank samples.

The precision of the method is very good. As can be seen in Tables 1, 2 and 3, relative standard deviations are less than 2 %.

To check the accuracy of the atomic absorption method, mane b has also been determined spectrophotometrically. At the maximum absorption wavelength (257 nm), the absorbances of calibration solutions prepared by diluting the mane b stock solution have been measured and the calibration graph [A= 0.043 C + 0.0121, r²=0.9925] was obtained. The results obtained by FAAS agreed with those obtained by UV-Visible spectrophotometry. The accuracy of the method is satisfactory. Recoveries are above 95 % for all samples.

4. SONUÇ

Alevli atomik absorpsiyon yöntemi, bazı gıdalarda %4'ün altında bağlı hata ile maneb tayininin yapılmasını sağladı. Bu dolaylı yöntem, hızlı, basit, duyarlı ve doğrudur. Kalibrasyon için maneb standartlarına gereksinim yoktur. Herhangi bir mangan tuzu çözeltisi kalibrasyon çözeltisi olarak kullanılabilir. Numune ön işlemleri de oldukça basittir. Süzme dışında özütleme ve ayırma işlemine gereksinim duyulmaz. Maneb numunelerden yüksek kesinlik ve duyarlılıkla nicel olarak geri kazanılmıştır. Ayrıca, bu yöntemin, CS₂'nin oluşumu, özütlenmesi ve tayinini kapsayan gaz kromatografisi ile tayinine göre bazı belirgin üstünlükleri vardır. Parçalanma sonucu bütün ditiyokarbamatların CS₂ açığa çıkarması düşük seçiciliğe yol açar. Bu yöntem ayrıca, bazı diğer yöntemlerde kullanılan piridin gibi tehlikeli kimyasal maddelerin kullanımını da gerektirmez.

Bu yöntem, formülasyonlardaki dolgu maddeleri genellikle mangan içermediğinden dolayı, mangan içeren ticari pestisitler için sık yapılan formülasyon denetimlerinde başarıyla uygulanabilir.

Teşekkür

Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Fonunun desteğine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR/ REFERENCES

1. D. Barceló, *Environmental Analysis: Techniques, Applications and Quality Assurance*, Elsevier, Amsterdam (1993).
2. Kapoor, J., Kumar, A., Gupta U. and Rao, A.L.J., "Spectrophotometric determination of maneb by ternary complex formation with PAR and CTAB", *Talanta*, 41: 2061-2065 (1994).
3. Committee for Analytical Methods for Residues of Pesticides and Veterinary Products in Foodstuffs of the Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, "Determination of residue of dithiocarbamate pesticides in foodstuffs by a headspace method", *Analyst*, 106: 782-787 (1981).
4. Bardarov, V. and Zaikov, C., "Application of high-performance liquid chromatography with spectrophotometric and electrochemical detection to the analysis of alkylenebis(dithiocarbamates) and their metabolites", *J. Chromatogr.*, 479: 97-105 (1989).
5. Rao, A.L.J., Malik, A.K. and Kapoor J., "Extraction spectrophotometric determination of maneb with 1-(2'-pyridylazo)-2-naphthol (PAN)", *Talanta*, 40: 201-203 (1993).
6. Malik, A.K. and Rao, A.L.J., "Spectrophotometric determination of iron (III) dimethyldithiocarbamate (ferbam)", *Talanta*, 44: 177-183 (1997).
7. Kesari, R. and Gupta, V. K., "A sensitive spectrophotometric method for the determination of dithiocarbamate fungicide and its application in environmental samples", *Talanta*, 45: 1097-1102 (1998).
8. Mathew, L., Rao, T.P., Iyer C.S.P. and Damodaran, A.D., "Spectrophotometric determination of ziram (dithiocarbamate fungicide) by thiocyanate and rhodamine 6G method", *Talanta*, 42: 41-43 (1995).
9. Ulakhovich, N.A., Medyantseva, E.D., Froleva, V.F. and Romanova, O.N., "Application of catalytic currents of hydrogen for complexes of metals with sulphur -containing ligands in extraction voltammetry", *Zh. Anal. Khim.* 38: 1963-1968 (1983).

4. CONCLUSION

The flame atomic absorption spectrometric method allowed the determination of maneb in some foods by a relative error below 4 %. This indirect method is rapid, simple, precise and accurate. No maneb standards are needed for the calibration. Any solution of manganese salt may be used as a calibration solution. The sample pretreatment procedure is also very simple. No extraction and separation are needed, except filtration. Maneb was quantitatively recovered from the samples with a high precision and accuracy. In addition, this method possesses some distinct advantages over determination of dithiocarbamates by gas chromatography involving formation, extraction and determination of CS₂. All dithiocarbamates evolve CS₂ on acid digestion result poor selectivity. The method also avoids the use of hazardous chemicals such as pyridine etc. used in the certain methods.

This method can be applied successfully in routine formulation controls for commercial pesticides containing manganese, because the filling materials present in the formulations generally do not contain manganese.

Acknowledgements

The support of Gazi University Scientific Research Project Fund is gratefully acknowledged.

10. Gustafsson, K.H. and Fallgren, C.H., "Determination of dithiocarbamate fungicides in vegetable foodstuffs by high- performance liquid chromatography", *Agric. Food Chem.*, 31: 461-463 (1983).
11. Ruiz, T. P., Martinez, L. C., Thomas, V. and Casajus, R., "Flow injection fluorimetric determination of nabam and metham", *Talanta*, 43: 193-198 (1996).
12. Verna, B. C., Sidhu, H.S. and Sord, R.K., "Determination of thiuram disulphide and analysis of thiuram disulphide-dithiocarbamate mixtures", *Talanta*, 29: 703-705 (1982).
13. Ponomarev A.S. and Shtykov S.N., "Determination of pesticides and other physiologically active compounds by capillary gas chromatography with an atomic detector using standard reference materials", *J. Anal. Chem.*, 55: 47-51 (2000).
14. Irth, H., De Song, D.L., Brinkman, U.A.Th., and Frei, R.W., "Metallic copper -containing post-column reactor for the detection of thiram and disulfiram in liquid", *J. Chromatogr.*, 370: 439-447 (1986).
15. Malik, A.K. and Faubel, F., "Capillary electrophoretic determination of dithiocarbamates and ethyl xanthate", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367: 211-214 (2000).
16. Malik, A.K. and Rao, A.L.J., "Spectrophotometric determination of ziram, ferbam and zineb with diphenylcarbazone", *Talanta*, 38: 941-944 (1991).
17. Alpdoğan, C. and Sungur, S., "Indirect determination of some analgesic-inflammatory drugs by AAS", *Anal. Lett.* 32: 2799-2808 (1999).
18. Jiang, Y. C., Zhang, Z.Q. and Zhang, J., "Flow-injection on-line concentrating and flame atomic absorption spectrometry for indirect determination of ascorbic acid based on the reduction of iron (III)", *Anal. Chim. Acta*, 435: 351-355 (2001).

Received/ Geliş Tarihi: 19.04.2004 Accepted/Kabul Tarihi: 05.08.2004