

ANKARA ZİRAİ MÜCADELE İLÂÇ VE ALETLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇALIŞMALARINDAN

COTTON DUST'LARIN İHTİCA ETTİĞİ GAMMA BHC VE DDT
MİKTARLARININ KISMÎ KROMATOĞRAFI İLE TAYİNİ.

Cânâ OTACI
Baş Asistan

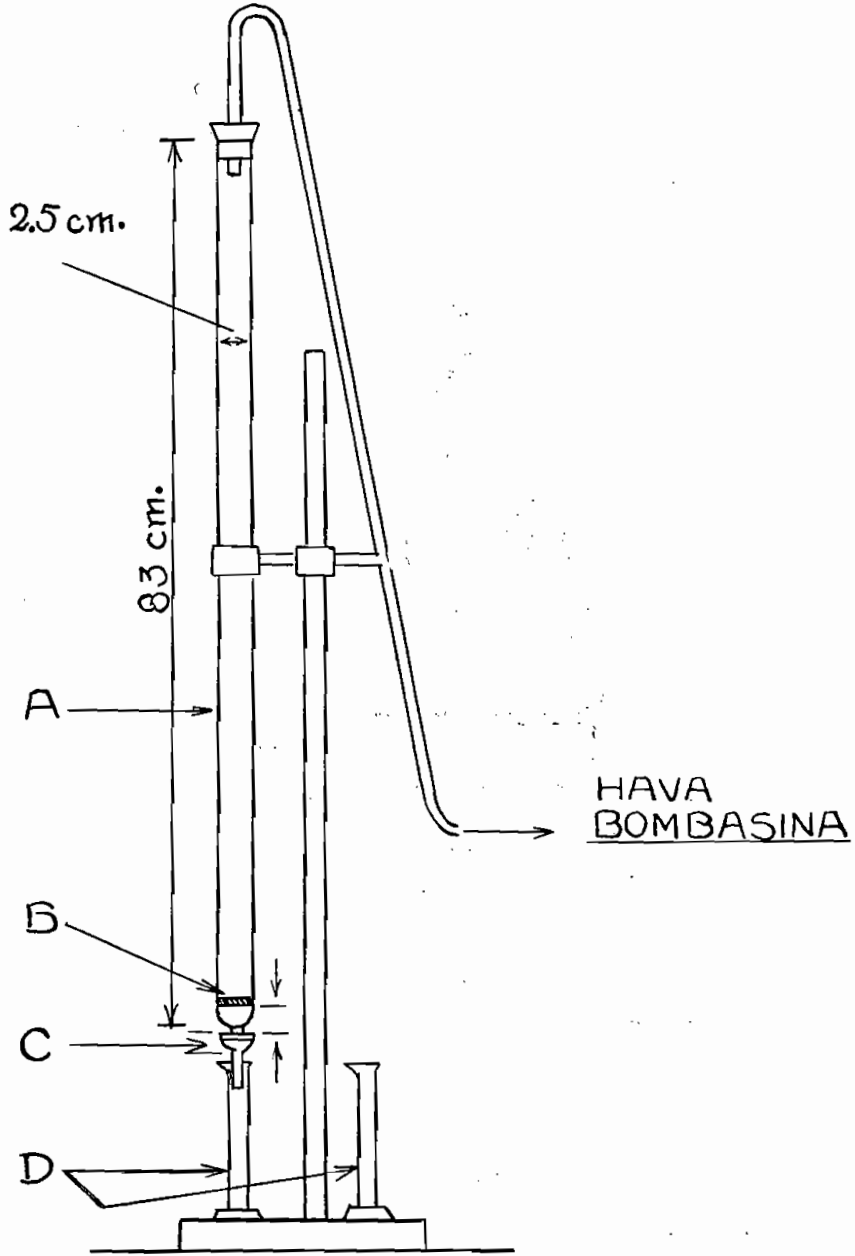
M emleketimizde çok miktarda kıvılcık, süne, bambul ve ekin güvesi vs. mücadelesinde kullanılan 3.10.0 ve 2.10.0 ilâçlarının şartnamelerine uygunluğunu kontrol maksadıyla Enstitümüzde kimyevi tahlilleri ve fiziki tecrübeleri yapılmaktadır.

Bu tip ilâçların, kimyevi tahlili laboratuvarımızda iki şekilde yapılmaktadır.

1 — **G e i g y** metodu, bu metod mecmu ve hidrolize klorür tayini esasına dayanan ve ancak ihtiva ettiği mecmu BHC ve DDT miktarını veren bir metoddur. Preparatın ihtiva ettiği **g a m m a B H C** miktarı formülasyonda kullanılan teknik BHC nin ihtiva ettiği **g a m m a B H C** miktarına göre hesaplanmaktadır.

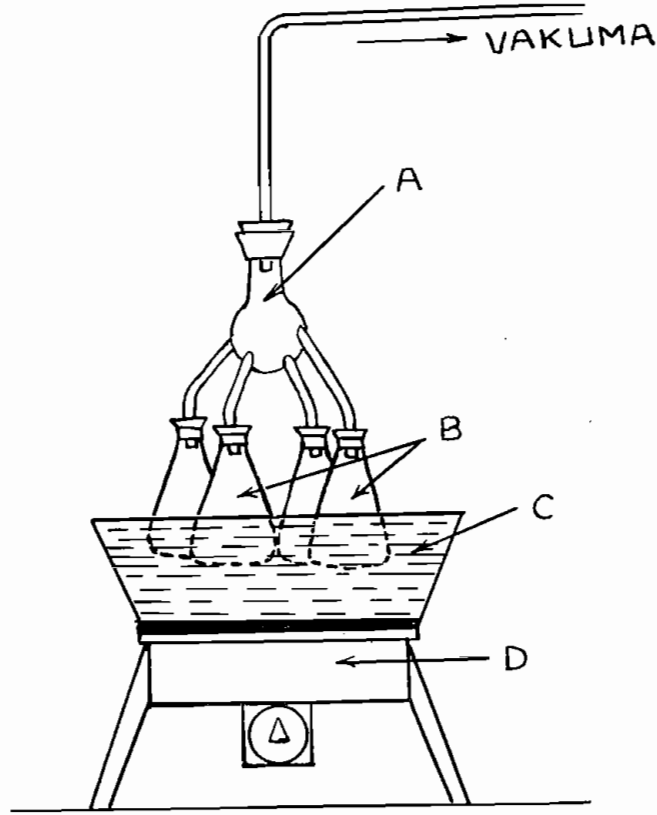
2 — **K ı s m ı k r o m a t o g r a f i** (Kolon kromatografisi): Bu metod sabit bir faz üzerinde hareket eden ikinci bir fazda çözünmüş olan maddelerin sabit faz tarafından absorpsiyon hızlarına göre yayılıp, süzülmelerine dayanır ve **g a m m a B H C** ile DDT doğrudan doğruya bulunur. BHC ve DDT formülasyonları analizi için en hassas metodlardan biri olan kısmi kromatografi metodu şudur:

MARTİN ve **SYNGE** tarafından ilk defa **A m i n o a s i t** türevlerinin ayrılmasında kullanılan kısmi kromatografi **RAMSEY** ve **PATTERSON** tarafından teknik BHC nin izomerlerine ayrılmasına, **AEPLİ**, **MUNTER**, **GALL** tarafından BHC izomerlerinin kantitatif tayinine, **THOMAS. H. HARRİS** tarafından da modifiye edilerek DDT/BHC karışımlarının kantitatif tayinlerine tatbik edilmiştir. Bu modifiye edilmiş metodun esas özelliği kromatografisi yapılacak çözeltiye çok az miktarda boya katarak DDT ve **G a m m a B H C** nin banttaki yerinin kati olarak belirtilmesidir. Kırmızı boya: **D and C red** No: 18 **1 - x y l a z o x y l a z o - 2 - n a p h t o l** DDT nin, mor boya **D and C violet** No: 2 **(1 - h y d r o x y - 4 - p - t o l u i n o a n t h - r o q u i n o n)** **g a m m a B H C** nin endikatörleridir.



Resim: 1

- A — Kromatografi kolonu
- B — Kızdırılmış camdan disk
- C — Bağlantının giriş kısmı
- D — Mezürler (10 ml. lik)



Resim: 2
Solvent evaporatörü (çözücü buharlaştırıcısı)

- A — Vakum çekicisi
- B — Erlenmayerler
- C — Su banyosu
- D — Elektrikli ısıtıcı

Kullanılan Cihazlar:

Kısmi kromatografi kolonu: Scientific glass Apparatus tarafından standart cidarlı; boro-silikat camdan yapılmış bir çubuktur. (Resim 1) üst ucuna 7 numaralı lâstik tıpa uyan 83 cm. uzunluğunda, iç çapı 2,5 cm. dir. Kızdırılmış camdan 4 mm. lik orta porozitede bir diskte kolonun alt ucu kapalıdır, ve bunun takriben 5 cm. alzi da No: 18/7 lik çıkıntılı bir kısım ile kapatılmıştır. Bağlantının dişi kısmı ayrı bir kısım halindedir. Bunlar mafsalardan bir kısaç vasıtası ile birleştirilir.

Hava basıncı ayar valfi: Laboratuvarımızda bu iş için hava veya azot bombası ve manometre kullanılmaktadır. Manometreden basınçlı hava bir lâstik boru ve lâstik tıpa ile kolona verilmektedir.

Solvent evaporatörü: (Çözücü buharlaştırıcısı) Resim 2 de görüldüğü gibi üst kısmından vakuma bağlanan 4 ağızlı, bu ağızları lâstik tıpa vasıtasıyla 125 ml. lik erlenlere bağlanan camdan bir cihazdır. Altındaki su banyosu 60°C ye kadar ısıtılmaktadır. Bu cihaz 4 fraksiyonun bir arada buharlaşmasına imkân vermektedir.

W a r i n g B l e n d o r : Homogen bir karışım elde etmek için kullanılmaktadır.

125 veya 150 ml. lik erlenmayerler.
50 ml. lik bir balon joje
10 ml. lik 2 cam mezur (Silindirik)
10 ml. lik pipet

Reaktifler:

n - H e x a n e : Kromatografide kullanılmak üzere hazırlanmış
N i t r o - m e t h a n e : Kromatografide kullanılmak üzere hazırlanmış
S i l i c i c a c i d : Saf reaktif evsafında

Karışık boya çözeltisi: D and C violet No: 2 ile D and C red No: 18 in her-birinden 25 er mg. mobilsolventte çözülerek 50 ml. ye tamamlanır. Süzülerek cam kapaklı şişede saklanır.

Mobil solvent: **N i t r o - M e t h a n** la doyurulmuş **n - h e x a - n e** 'dir. 2 lt. **n - h e x a n e** içine ayrı bir faz teşkil edecek şekilde **n i t r o - m e t h a n e** konur, cam kapaklı şişede iyice çalkalanır, lâzım olduğu zaman üstteki faz aktarılarak alınır.

E t h y l E t h e r : Saf reaktif evsafında

Çalışma Tarzı:

Numunenin hazırlanması: Kantitatif olarak 0.7500 gram **g a m m a B H C** ve 1.2500 gram DDT ye tekabül eden ilâç numunesi (3.10.0 da 25 gram, 2.10.0 da 37,5 gram; burada yalnız **g a m m a B H C** 0.7500 grama uygundur. Zira metodun tavsiye ettiği 3.5.57 oytetik orandır) tartılır. Soxhlet cihazında **e t h y l - e t h e r** le bir gece ekstrakte edilir. Bu esnada bütün DDT ve bütün izomerleriyle BHC ve varsa az bir kısım **k ü k ü r t** çözülmüş olur. **E t h e r** 'in çoğu su banyosunda buharlaştırılır. Sonra vakumla çekilerek iyice kurutulur. 50 ml. lik balonjoyeye 1 ml karışık boya çözeltisi konur ve kuru rezidu kısım kısım mobilsolventte ısıtılarak çözülür ve çözünen kısım soğutulduktan sonra balon jojeye süzülerek alınır. Böylece 50 ml. ye tamamlanincaya kadar ekstrakte edilir, ağzı kapatılır, iyice çalkalanır. Bu halde numune kromatografi için hazır haldedir.

Kolonun hazırlanması: 100 gram **s i l i c i c a s i d** tartıldıktan sonra **W a r i n g B l e n d o r** a konur 300 ml. Mobil solvent ve 55 ml. **n i t r o - m e t h a n e** ilâve edilir. **B l e n d o r** da 15 saniye karıştırıldıktan sonra geniş bir huni vasıtasıyla kolonun içine çabukça dökülür, uzun bir cam bagetle **s i l i c i c a s i d** iyice karıştırıldıktan sonra takriben 2-3 atmosfer basınç verilir.

Bu silicic asid sütünunun iyice sıkışıp mobil solventin süzülmesini sağlar. Tam solventin son kısımları silicic asid fazına girdiği anda basınç kaldırılır.

Kolonun çalışması: Balon jodede hazırlanmış olan numuneden 10 ml. pipetle çekilir, ve dikkatle silicic asit fazını bozmadan kolona konur. Basınç tatbik edilir, gene boyalı çözelti tam silicic asite girince basınç kaldırılır, kolonun iç cidarı 1-2 ml. mobilsolventle yıkanır, basınç verilir, sonra kolonun üst ucundan takriben 2.5 cm. kalıncaya kadar mobil solventle doldurulur. Bunun koyarken silicic asit fazının bozulmaması için çok dikkat edilmelidir. Lâstik tıpa iyice sıkıştırılır ve basınç verilir. Bir müddet sonra mor ve kırmızı boyanın bantlar halinde ayrıldığı görülür. Kolondan akan damlalar bir dakikada 3-4 ml. olacak şekilde basınç ayarlanır.

Franksiyonların birleştirilmesi: Kırmızı boya cam diskin takriben 5 cm. yukarısına geldiği zaman münavebe ile 2 tane 10 ml. lik mezur kullanılarak franksiyonlar biriktirmeğe başlanır. Bunlar numaralanmış küçük erlenlerin içine n - h e x a n e ' la dikkatle yıkanarak alınır, ve çözücü buharlaştırıcısında buharlaştırılmaya başlanır. Eğer numunede k ü k ü r t varsa ilk erlende bu konsantre olacak ve sonra azalarak kaybolacaktır. İlk DDT porsiyonu, franksiyonların buharlaştırılmasından az sonra yağ gibi bir rezidünün belirmesiyle görülecektir. Bu andan; kolonda eser miktarda kırmızı boya kalıncaya kadar 10 ar ml. lik franksiyonlar biriktirilir. 5 tane de 5 ml.lik franksiyon alınır. Bu arada kolonun çalışması durdurulur, ve tekrar mobilsolventle doldurulur. Kolon çalışırken DDT franksiyonları bu şekilde bir araya toplanır: 5 ml. franksiyonlarda buharlaştırma neticesi hiç rezidü kalmamışsa artık kesim noktasına - cut point - varılmıştır. İlk rezidüden itibaren bütün franksiyonlar az miktarda n - h e x a n e ' la çözülerek tartılmış erlene dikkatle aktırılır. Çözücü buharlaştırıcısında, çözücü uçurulur. Arada soğutup bagetle karıştırmak çabuk kristallenmesine yardım eder, erlen alınır. Kuru bir güderi ile silinir oda suhnetine gelmesi için beklenir ve tartılarak preparatın ihtiva ettiği DDT hesaplanır.

Sabit vezne gelip gelmediği 2 inci defa vakumla çekilerek ve tartılarak kontrol edilir. Rezidü kristal halde olmalıdır. Metodda kayıtlı olduğuna göre mevcut DDT nin ancak % 94-98 ini tayin mümkündür, zira DDT nin bir kısmı kırmızı boyadan önce gayri muntazam olarak gelmektedir.

Bu işler yapılırken çalışmakta olan kolondan mor boya tamamen çıktıktan sonra 10 ar ml.lik franksiyonlar toplanıp buharlaştırılmaya başlanır. G a m - m a B H C nin belirmesinden az evvel 2 veya 3 fraksiyon ya hiç yada çok az n - h e x a n ' da çözünmeyen bir rezidü verecektirki bunlar diğer izomerlerden bir kısmı ve teknik maddede mevcut yabancı maddelerdir İlk g a m - m a B H C fraksiyonu, çözücü buharlaştırıcısında buharlaştırılınca ince bir film halinde görülecektir. Fraksiyonları toplamıya artık daha fazla g a m m a B H C toplanmayınca kadar devam edilir. Sonra fraksiyonlar aynen DDT de olduğu gibi az miktarda n - hexande çözülür ve tartılmış bir erlene aktarılır. Banyonun sıcaklığı 60°C yi geçmemek şartıyla çözücü bu-

harlaştırıcısında buharlaştırılır. 5 dakika kadar oda suhnetinde yüksek vakumda tutulur, sonra alınır. Silinir ve 10 dakika bekletildikten sonra tartularak preparatın ihtiva ettiği g a m m a B H C hesaplanır. İkinci defa 1-2 dakika vakumla çekilir, sabit vezne gelip gelmediği kontrol edilir. Bu esnada erlenin kapalı tutulması adi suhnetinde de buharlaşma baskısı fazla olan g a m m a B H C kaybını önler.

Laboratuvarımızda kısmi kromatografi ile ilk çalışmalara başlarken metodda verilen oytektik oranda bir teknik madde karışımı hazırlanmıştır. Bu formülasyon % 5 DDT ve % 3 G a m m a B H C dir. Buna göre hesaplanan řu maddeler alınarak çalışılmıştır.

Teknik BHC (% 50 g a m m a B H C ihtiva eden) 1.5000 gram

Teknik DDT 1.2500 "

Bunlar doğrudan doğruya mobilsolventte çözülmüş ve aynı numuneden iki çalışma yapılmıştır.

Çalışma	Konan gamma	Bulunan gamma	Recovery	Konan DDT.	Bulunan DDT.	Recovery
1	BHC 0.7500	BHC 0.7240	95	1,2500	1.1793	94
2	0.7500	0.7371	97	1,2500	1.1950	95.5

Ayrıca teknik BHC ve teknik DDT den 3.10.0 formülasyonunda olan bir karışım hazırlanmış ve buna göre hesaplanan řu maddeler alınarak çalışılmıştır.

Teknik BHC (% 14 g a m m a B H C ihtiva eden) 5.3600 gram

Teknik DDT 2.5000 "

Bunlarda doğrudan doğruya mobilsolventte çözülmüş ve aynı numuneden iki çalışma yapılmıştır.

Çalışma	Konan gamma	Bulunan gamma	Recovery	Konan DDT.	Bulunan DDT.	Recovery
1	BHC 0.7500	BHC 0.7321	97	2,5000	2.4195	96
2	0.7500	0.7274	96	2,5000	2.4054	96

Bu çalışmalardan sonra evvelce laboratuvarımıza gelmiş olup G e i g y metoduyla iyi netice alınmış 3.10.0 lardan birinin kromatografisi yapılmış ve řu neticeler alınmıştır.

Geigy metodu ile

Kısmi kromatografi metodu ile

% 10.58 DDT

% 9.74 DDT

% 18.76 total BHC tekabül eden / gamma BHC % 3.08
gamma BHC % 3.43

Böylece tahkik edilen metodla laboratuvarımızda 3.10.0, 2.10.0, % 2.65 gamma BHC ve % 6.5 gamma BHC ihtiva eden preparatların tahlili, kısmi kromatografiye tatbik edilmiye başlanmıştır.

Eğer numuneler kükürt ihtiva ederse, ayrıca kükürt yüzdesi karbon sülfür ekstraksiyonu ile hesaplanacaktır.

THE DETERMINATION OF GAMMA BHC AND DDT CONTENTS OF COTTON DUSTS BY PARTITION CHROMATOGRAPHY.

(Summary):

The cotton dust are applied in large scale for several plant protection purposes in Turkey. Two analytical methods are in use in our laboratory for the determination of gamma BHC and DDT contents of the dusts.

One of them is Geigy's method which is based on the total and hydrolysable chlorine contents. The other one is partition or column chromatography. In this article the column chromatography application method in our laboratory is described. This method is adopted from Thomas H. HARRIS' Method.

For the experiment 3.5.10 and 3.10.0 dusts were formulated from %14 and %50 gamma isomer containing technical BHC and technical DDT. The results are shown in the tables..

The method is proved satisfactory for routine analysis of the cotton dusts.

Literatür:

- Aegli, Munter and Gall, 1948. Analytical chemistry. 20: 61.
Harris T. H., 1950. Advances in chemistry Series. 1: 266.