

ACRİCİDE (MOROCİDE) PÜSKÜRTME TOZUNDA MÜESSİR MADDE TAYİNİ¹

Burcan ERSOY²

G İ R İ Ő

Türk - Hoechst Firmasına ait Acricide (Morocide) Püskürtme toz ilacı-
nın müessir maddesi olan Binapacryl veya kimyasal isimleriyle;

- 4 - 6 - dinitro - 2 - sec - butylphenyl - β - β - dimethyl acrylate
- 2 - 4 - dinitro - 6 - sec - butylphenyl - β - methyl crotonate
- 2 - - sec - buthyl - 4' - 6' - dinitrophenyl - 3' - methyl - 2' - butenoate

tayini için Farbwerke Hoechst AG. Analiz Lâboratuvarından Dr. S. Gorbach ta-
rafından hazırlanan metotta; müessir madde asidik vasatta DNBP ye kadar
sabunlaştırılmakta, bundan sonra su buharı distilasyonu ile fenol distillenmek-
te, 2n - NaOH içinde tutulmakta ve bu gözeltide spektrofotometrik yolla feno-
lat tayini yapılmaktadır.

Neticenin hesaplanabilmesi için de, yalnız Dr. Gorbach'ın Lâboratuvarında-
ki Beckmann DU Spektrofotometresi için câri olduğu bildirilen

$$\begin{aligned} (\text{mg}) \text{ o - DNBP} & \quad x = -155 a + 7.25 b \\ (\text{mg}) \text{ p - DNBP} & \quad y = +7.57 a + 4.29 b \end{aligned}$$

denklemlerinden istifade edilmektedir.

Ayrıca, formülasyonda bulunması muhtemel esterleşmemiş DNBP den ge-
lecek hatayı bertaraf etmek için de, ayrı bir numunede serbest DNBP tayi-
ni yapılarak sabunlaştırmadan sonra tesbit edilen toplam DNBP değerin-
den bu miktar düşülmektedir.

Son olarak, DNBP üzerinden, aktif madde yüzdesinin hesabı

$$\% \text{ Aktif madde} = \% \text{ DNBP} \times \frac{322}{240}$$

formülüyle yapılmaktadır.

Biz çalışmalarımızda metotta bahsedilen Beckman DU spektrofotometre-
sini kullanmadığımız ve lâboratuvar şartlarımızın Dr. Gorbach'inkine tam uy-
gun olmasını sağlayamayacağımız için, kendi şartlarımıza göre hesap için ve-
rilen denklemleri yeniden çıkarma yoluna gittik. o - DNBP ve p - DNBP saf
maddeleri ile standart eğriler çizip bu eğrilere dayanarak Dr. Gorbach'inkine
benzer

1 Bu metod Hoechst AG. Firmasından Dr. Gorbach'ın metodunun değiştirilmiş şeklidir.

2 Ziraat Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü, Kimya Analiz Lâboratuvarı Başasistanı - ANKARA.

$$\begin{aligned} (\text{mg}) \text{ o-DNBP} & \quad x = -1.364 a + 6.999 b \\ (\text{mg}) \text{ p-DNBP} & \quad y = +7.16 a + 3.948 b \end{aligned}$$

eşitliklerini bulduk.

Serbest DNBP tayini için de ayrıca DNBP saf maddesi ile, metodda formülasyon için tavsiye edilen yola uygun olarak çalışıp bir standart eğri elde ettikten sonra, numunenin ihtiva ettiği serbest DNBP miktarını bu eğriden hesapbettik.

MATERYAL VE METOD

1 — a) Reaktifler.

- o-DNBP saf maddesi
- p-DNBP saf maddesi
- Buzlu asetik asit (Analitik safiyette)
- Derişik hidroklorik asit ($d = 1.18$)
- 2N NaOH çözeltisi
- 0.1N NaHCO₃ çözeltisi
- Sikloheksan (Analitik safiyette)

b) Alet ve Malzemeler

- U.V. Spektrofotometre ve 1 cm lik kvartz hücreleri
- Fischer Kolorimetresi ve 420 m μ dalga boyunda ışık temin eden filtresi.

2 — Çalışma tarzı

- a) o-DNBP ve p-DNBP ile standart eğrilerin çizilmesi ve denklemlerin çıkarılması.

o-DNBP ve p-DNBP saf maddelerinin herbirinden hassas olarak 0.8 gr civarında tartım alınır. 250 ml lik balon - jøjede sikloheksan ile çözülür. Sikloheksan ile iblağ edilir ve iyice çalkalanır (Çözelti 1).

(Çözelti 1) den 5 ml pipetle alınıp ikinci bir 100 ml lik balon - jøjeye aktarılır, sikloheksan ile markaya tamamlanır, iyice çalkalanır (Çözelti 2).

Şimdi (Çözelti 2) den sırayla 5; 10; 15; 20 ve 25 ml pipetle alınıp 100 ml lik balon - jøjeye aktarılır, sikloheksan ile iblağ edilir, çalkalanır (Çözelti 2-a, 2-b, 2-c, 2-d ve 2-e).

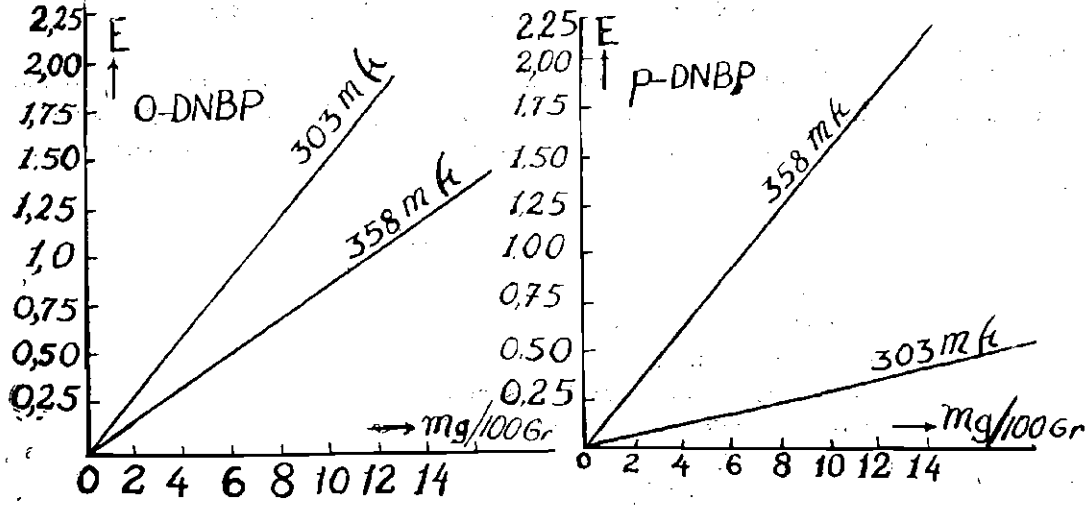
Bu çözeltilerin ekstinksiyonları U.V. spektrofotometresinde

- a) 358.0 m μ da
- b) 303.0 m μ da

1 cm lik kvartz hücrelerde saf sikloheksan'a karşı ölçülür. Okunan değerler 100 gr çözeltinin ihtiva ettiği mg madde miktarına karşı grafiğe geçirilir.

mg madde/100 gr çözelti değerlerini hesaplayabilmek için de şöyle bir yol taklibedilir :

(Çözelti 2-a) : (çözelti 2-b) : çözeltilerinin hazırlanacağı balon - jøjeler boş iken tartılır. Belli miktar (çözelti 2) den konup tartılır, sikloheksan ile iblağ edilip yine tartılır. Tartı farklarından kolaylıkla - saf madde ile çalışıldığından - mg madde/100 gr çözelti değerleri hesaplanabilir.



$x = Aa + Bb$ ve $y = A'a + B'b$ denklemlerinin çıkarılması
Bu denklemlerde :

$$x = (\text{mg}) \text{ o-DNBP}$$

$$y = (\text{mg}) \text{ p-DNBP}$$

$$a = 368.0 \text{ m}\mu \text{ da ölçülen ekstinksiyon}$$

$$b = 303.0 \text{ m}\mu \text{ da ölçülen ekstinksiyon}$$

$$A, A', B, B' = \text{Bizim hesaplayacağımız sabiteler.}$$

Formülasyonda o-DNBP ve p-DNBP bir arada bulunduğundan, bir dalga boyundaki absorpsiyon, herbirinin ayrı ayrı iken yapacağı absorpsiyonlar toplamına eşittir.

Yani :

$$(1) a = Cx + Dy \quad (358.0 \text{ m}\mu \text{ da})$$

$$(2) b = C'x + D'y \quad (303.0 \text{ m}\mu \text{ da})$$

(Bu eşitliklerde C, D, C', D' değerleri için o dalga boylarındaki «spesifik absorpsiyon» (1 mg saf madde/10 gr çözelti) tábiri kullanılacaktır).

Grafikten spesifik absorpsiyon, herhangi uygun bir değer okunup basit bir orantı ile, bulunabilir. Bu değerler (1) ve (2) de yerine konup x ve y değerleri a ve b cinsinden çözülür. Böylece ;

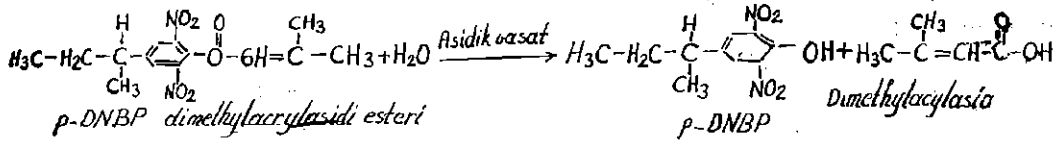
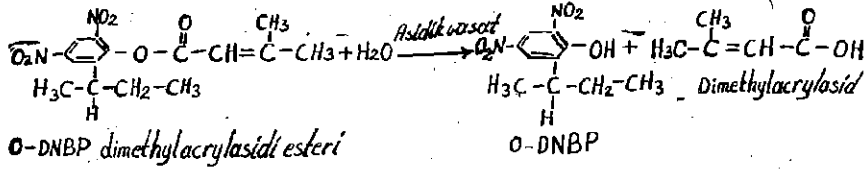
$$\text{mg. o-DNBP} \quad x = \frac{C'}{CxD' - C'xD} a + \frac{C}{CxD' - C'xD} b \quad (i)$$

$$\text{mg. p-DNBP} \quad y = \frac{D'}{CxD' - C'xD} a - \frac{D}{CxD' - C'xD} b \quad (ii)$$

denklemleri elde edilir.

b) Toplam DNBP'nin tayini.

Püskürtme tozunun takriben 1 grı hassas olarak 10 ml lik ağız tıraşlı bir erlene tartılır. 25 ml buzlu asetik asit ve 5 ml kesif hidroklorik asit ilâve edilip soğutucu altında 30 dakika sabunlaştırılır.



Sabunlaşma ürünü su ile yıkayarak su buharı distilasyonu yapılacak balona aktarılır. Su buharı distilasyonu yapılır. Su buharı ile birlikte distillenen DNBP 50 ml 2N NaOH ihtiva eden, dıştan buz ile soğutulan bir erlene toplanır. Bu tarzda arka arkaya dört ayrı erlene, dört ayrı distilat alınır. (Erlenlerdeki çözeltilerin son hacmi yani distilasyondan sonraki hacim 150-200 ml olmalıdır.)

Distilatlar kesif hidroklorik asit ile asidlendirilir. Su ile yıkayarak litrelilik ayırma hunisine aktarılır. 75 ml lik porşiyonlar halinde ayrı ayrı ve arka arkaya dört defa sikloheksan ile ekstrakte edilir. Sikloheksan fazları tartısı belli 500 ml lik bir balon - jøjeye süzülerek alınır, iblağ edilir ve tekrar tartılır. Bu çözeltilerden 2 ml pipetle çekilip yine tartısı belli 50 ml lik balon jøjeye aktarılır, tartılır. Sikloheksan ile iblağ edilip bir kere daha tartısı alınır. Bu değerler (i) ve (ii) denklemlerinde yerine konur, ve tartı yardımıyla püskürtme tozundaki % o-DNBP ve % p-DNBP miktarları bulunur. Yüzdelemin toplamından serbest DNBP yüzdesi düşülür ve aşağıdaki formülle % DNBP - dimethyl acryl asidi esteri hesaplanır.

$$\frac{\% \text{ DNBP} \times 322}{240} = \% \text{ Acricolde müessir maddesi}$$

c) Serbest DNBP Tayini.

Püskürtme tozunun takriben 1 grı 50 ml sikloheksanda çözülür, süzüntü 250 ml lik ayırma hunisine alınır. 50 ml lik porşiyonlar halinde 0.1N NaCO₃ çözeltisi ile süratle yedi defa çalkalanır. NaHCO₃ fazları 500 ml lik balon - jøjeye süzülerek alınır ve iblağ edilir. Bu çözeltilerden 5 ml pipetle alınıp 50 ml ye iblağ edilir. Kolorimetrede 420 mμ da ekstinksiyon ölçülür.

d) Serbest DNBP tayini için saf DNBP ile standart eğri çizilmesi.

o-DNBP den (numunenin analizinde p-DNBP yüzdesi fazla bulunmuş ise, bu yüzdeye uygun o-DNBP ve p-DNBP karışımından) 0.05 gr civarında tartım alınır. (c) deki gibi NaHCO₃ çözeltisiyle ekstrakte edilir. NaHCO₃ fazları 500 ml lik balon - jøjeye alınır. İblağ edilir. Bu çözeltilerden sırayla 0.5; 1; 1.5

ve 2 ml pipetle çekilip 50 ml lik balon -jojelere aktarılır ve NaHCO_3 çözeltisiyle iblağ edilir. Bu çözeltilerin herbiriyle kolorimetrede 420 m μ da okuma yapılır. Tesbit edilen sapmalar mg madde/50 ml çözelti değerlerine karşı grafiğe geçirilir.

c) de püskürtme tozu için okunan sapmaya tekabül eden madde miktarı grafikten bulunur ve tartım yardımıyla % serbest DNBP hesaplanır.

S O N U Ç

Materyal ve metod kısmında yer alan, tarafımızdan değiştirilmiş bu metodla yapılan çalışmalarda laboratuvarımızda bulunan Hilger and Whatts U.V. Spektrofotometresi için yeni sabitler elde edilmiştir. Bu sabitlerle kurulan denklemler ;

mg. o - DNBP	$x = -1.55 a + 7.25 b$
mg. p - DNBP	$y = +7.57 a + 4.29 b$
yerine	
mg. o - DNBP	$x = -1.364 a + 6.999 b$
mg. p - DNBP	$y = +7.16 a + 3.948 b$

olmuştur ve bu yeni eşitliklere dayanarak püskürtme tozundaki aktif madde miktarı tayin edilebilmiştir.

MÜNAKAŞA VE KANAAT

Spektrofotometrik metodlar, umumiyetle, tayin edilecek madde miktarı bakımından meçhül numunenin bilinen bir numuneye mukayesesi esasına dayanır. Ya bilinen ve bilinmeyen numunenin aynı şartlarla tartım ve ölçülen ekstinksiyonları arasında bir orantı kurularak bilinmeyenin aktif madde miktarı bu orantı vasıtasıyla hesaplanır veya bilinen numune ile bir seri çalışma yapıp bir standart eğri çizilir ve meçhül numunenin analiz neticesinin hesaplanmasında bu eğriden istifade edilir.

Birinci şıkın tatbiki daha önce üzerinde çalışma yapılmış, bilinen madde ile bir standart eğri çizildiğinde bu eğrinin koordinatlar sisteminin orijiminden geçen bir doğru olduğu tahkik edilmiş haller için mevzubahistir.

Eğer böyle bir mukayese metodunu ilk defa tatbik edeceksek, bilinmeyen kadar bilinen de vereceği standart eğri bakımından bizce meçhül olacağından, bir seri çalışma yapıp bu eğriyi çizmek gerekli olacaktır. Nitekim Acricide püskürtme toz ilâcının müessir madde tayini bu yoldan yürüyerek yapılmış ve elde edilen standart eğrilerin Materyal ve Metod kısmında görüldüğü gibi, orijinden geçen muhtelif eğimli doğrular olduğu müşahede edilmiştir. Eğrilerin bu özelliği ondan sonraki çalışmalarımızda da bize yön vermiştir.

Şöyle ki : Hesap için kullanacağımız denklemlerin çıkarılması bahsinde «spesifik absorbsiyon, herhangi uygun bir değer okunup basit bir orantı ile bulunabilir» düşüncesinin doğru olabilmesi yani, meselâ grafikten 5 mg'a tekabül eden absorbsiyon şuyse ki - bu seçim hatanın en az olacağı bir kısımdan yapılabilir - bir orantı kurarak 1 mg için de şudur denebilmesi, ancak orijinden geçen, sabit bir eğimle seyreden bir doğru üzerinde mümkündür.

Tatbik ettiğimiz metodda üzerinde durulacak ikinci husus da şudur : Standardizasyonu yaparken meçhül numune ile aynı şartları muhafaza edebilmek için sabunlaşma ürünleri olan o - DNBP veya p - DNBP yi kullanmak-

tansa bu fenollerin formülasyonu iştirak eden esterlerinden yani o - DNBP - dimethyl acrylasidi esteri ve p - DNBP dimethyl acrylasidi esterinden hareket edip sabunlaştırma ve su buharı distilasyonumundan sonra elde edilen fenollerini tayin etmek daha doğru olur diye düşünülebilir. Eğer sabunlaşma ürünü başka bir ayırmaya tâbi tutulmadan fotometri yapılacak olsaydı DNBP yanında teşekkül eden diğer yan ürünlerin de herhangi bir tesiri olup olmayacağı tereddütü belirecek, dolayısıyla esterlerin kendileriyle çalışmak lâzım gelecekti. Ancak metotta, sabunlaşma ürününden fenol su buharı distilasyonu ile ayrılmakta, doğrudan doğruya fenolü ihtiva eden bir çözeltinin fotometrisi yapılmaktadır. Binaenalyh standart madde olarak DNBP'yi kullanmak hatalı değildir.

Yalnız bütün analiz süresince ve bilhassa su buharı distilasyonunda muhakkak ki, o - DNBP ve p - DNBY'yi hassas olarak tartıp solventinde çözüp bazı seyretmeler yapmaktan ileri gelecek hatadan fazla hata yapılır. Safiyetleri belli ester aktif maddelerini kullanarak bu hata tesbit edilebilir ve neticede buna göre bir tashih yapılabildi. Ayrıca bir çalışma isteyen bu işe şimdilik zaman ayıramadığımızdan, bundan gelecek hata bizim çalışmalarımızda esasen kabul ettiğimiz + % 5'in içine girer mülâhazasıyla nazari itibare almadık.

Ö Z E T

Türk - Hoechst Firmasına ait Acricide püskürtme toz ilacını aktif maddesinin tayini için Dr. Gorbach tarafından hazırlanan metotta kullanılan denklemlerin bizim laboratuvar şartlarımızda yeniden çıkarılması gerekmiş ve bu yoldan bir takım çalışmalar yapılmıştır.

Esas olarak analiz gidişi şudur:

Acricide Püskürtme Toz ilacının aktif maddesi Binapacryl (4 - 6 dinitro - 2 - sec - buthyl phenyl - β - β - dimethyl acrylate) asidik vasatta sabunlaştırılır. Teşekkül eden fenol su buharı ile distillenerek derişik NaOH çözeltisi içinde tutulur ve bu çözeltide spektrofotometrik yolla total DNBP tayini yapılır.

Başka bir numunede de, yine fotometrik yolla serbest DNBP tayin edilir ve bu serbest % DNBP, total DNBP den çıkarılarak müessir madde miktarı hesaplanır.

S U M M A R Y

THE DETERMINATION OF ACRICIDE (MOROCIDE) IN THE WETTABLE POWDER FORMULATIONS

Method described by Dr. Gorbach for the determination of active ingredient of Acricide WP, which belongs to Türk - Hoechst firm, is not suitable for our laboratory conditions and it was necessary to make new calculation equations for our laboratory equipments.

The procedure is given below :

Active ingredient of Acricide WP (4 - 6 dinitro - 2 - sec - buthyl phenyl - β - β - dimethyl acrylate) is saponificated in acidic medium. Phenol formed by saponification is steam distilled and DNBP is caught in concentrated NaOH solution then measured by spectrophotometer.

From another sample free DNBP is found by spectrophotometric metod. Active ingredient is calculated from the difference between total and free DNBP.