

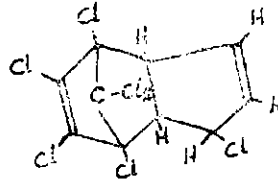
# TOZ VE SUDA ISLANABİLİR HEPTACHLOR PREPARATLARINDA INFRA - RED SPEKTROFOTOMETRİ İLE AKTİF MADDE TAYİNİ

Jülide DÜVENÇİ<sup>1</sup>

Burcan ERSOY<sup>2</sup>

## G İ R İ Ő

Heptachlor Klorlandırılmış hidrokarbonlar karışımı olup Frear (1955) in kitabında bahsedildiği gibi, esas itibariyle % 72 oranında «1,4,5,6,7,8,8 heptachlor-3a, 4,7,7a tetrahydro-4,7-endomethanoidene»



ihativa eder. **Klor** tayinine dayanan Mitchell ve Borthell (1962) in yazıları ile Hortwitz et al, (1965) ve Bowery (1964) in yazılarında izah edilen klorür tayinine dayanan metodun spesipik olmaması sebebiyle aşağıda anlatılan Infra-red Spektrofotometrik metod üzerinde çalıŐılmıŐtır.

Teknik heptachlor'dan çıkararak alkolden billürlandırma yoluyla saf heptachlor elde edilmiştir. Bu saf heptachlor'un (erime noktası : 95-96 °C) konsantrasyonu, uygun yükseklikte birpik verecek Őekilde bir kaç deneme ile tesbit edilmiş, karbontetraklorürdeki çözeltisi hazırlanmıŐ, 1800-700 cm<sup>-1</sup> (bu dalga sayılarına tekabül eden dalga boyları 5,55-14μ) sahasında Szymanski (1964) spektrumu alınmış ve uygun pikin bulunduğu 1500-1000 cm<sup>-1</sup> (6,63-10μ) sahası çalışma sahası olarak seçilmiŐtir.

Bundan sonra deđiŐik menŐeli (% 73 ve % 72 safiyette) teknik heptachlorların doğrudan doğruya ve Dunn (1964)'ün yazısı Toxaphene analizinde anlatılan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinden temizleme iŐleminden sonra karbon tetraklorürdeki çözeltileri hazırlanmıŐtır. Bu özeltilerin 1500-1000 cm<sup>-1</sup> arasındaki spektrumlarında her seferinde aynı Őekilde kalan, takriben 1170 cm<sup>-1</sup> (8,55μ) da maksimum yapan pik, absorbans hesaplamaları için seçilmiŐtir.

Daha sonra yine muhtelif menŐeli toz ve suda ıslanabilir heptachlor preparatları ile çalıŐmalar yapılmış, klorür tayini esasına dayanan metodla alınan neticelerle bu yeni metodla alınan neticelerin birbirini doğruladığı görülmüŐtür.

1 Ziraf Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kimya Analiz Lâboratuvarı  
Őefi — ANKARA.

2 Ziraf Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitüsü Kimya Analiz Lâboratuvarı  
BaŐasistanı — ANKARA.

Aşağıda metodun tatbik şekli izah edilmiştir.

### M A T E R Y A L V E M E T O D

1 — a) Reaktifler.

Teknik Heptachlor.

Karbon tetraklorür (IR spektrofotometri için uygun)

b) Alet ve Malzemeler.

Infrared Spektrofotometre (Hilger and Watts)

0,2 mm lik NaCl plâkalı hücreler

Soxhlet Eksraktörü

2 — Çalışma tarzı.

a) Saf Heptachlor ile standart eğrinin çizilmesi.

Teknik heptachlor'dan alkolden billurlandırma ile elde edilmiş ve erime noktası kontrol edilmiş, (95 - 96 °C) saf heptachlor'dan 0,73 gr civarında 0,1 mg. hassasiyetle tartım alınır ve 10 ml lik balon jöjeye karbon tetraklorür ile aktarılır, karıştırılarak tamamen çözülmesi sağlanır ve karbon tetraklorür ile markaya tamamlanır ve iyice çalkalanır. Bu çözülden sırayla 1; 1,5; 2; 2,5 ml pipetle alınarak 5 ml lik balon jöjelere konur, karbon tetraklorür ile tamamlanarak iyice çalkalanır.

Bu çözümlerin herbirinin karbon tetraklorür referansına karşı (denkleştirilmiş bir çift 0,2 mm. lik NaCl plâkalı hücre kullanarak) 1500 - 1000 cm<sup>-1</sup> (6,63 - 10μ) arasında spektrumları alınır. Bu ameliye herbir çözülti için üç defa tekrarlanır.

Spektrumlarda takriben 1170 cm<sup>-1</sup> de maksimum gösteren pik'lerden «base-line» metoduna göre absorbans hesaplanır. Şöyle ki pik'in minimum noktalarından geçen «alt noktalar hattı» çizilir. Bu hattı maksimum noktasından inilen dikin kestiği noktanın sıfır çizgisine olan uzaklığı (P<sub>0</sub>) nın, maksimum

noktasının sıfır çizgisine olan uzaklığı (P) na oranının logaritması ( $\log \frac{P_0}{P}$ )

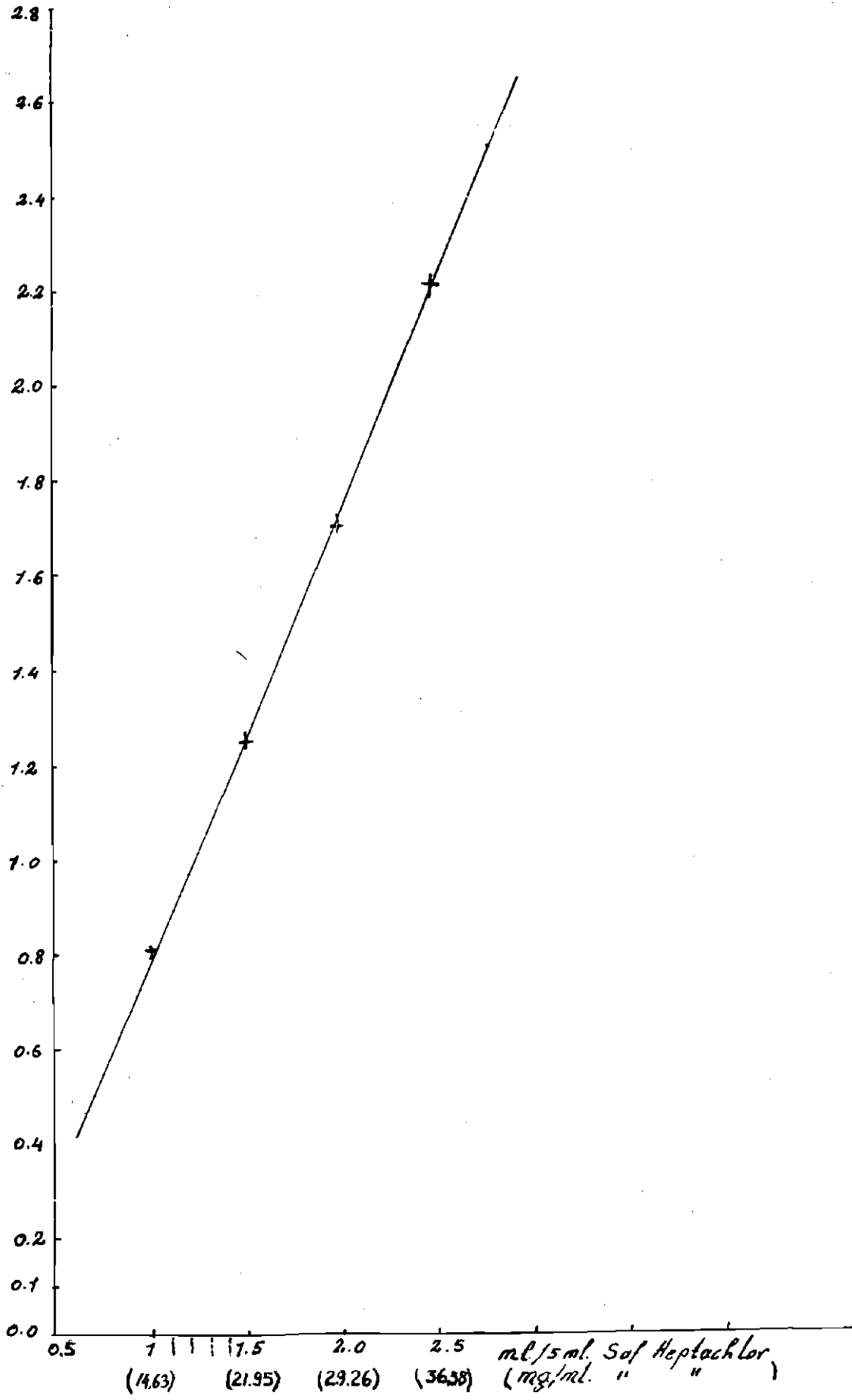
bulunur. Bu değer «absorbans» olarak ifade edilir.

Bir milimetrik kâğıt üzerinde ordinatta absorbanslar ve absiste de bu absorbanslara tekabül eden konsantrasyonlar (mg/ml olarak) işaretlenerek standart eğri çizilir.

b) Heptachlor toz ve suda ıslanabilir preparatlarının analizi.

0,75 gr civarında teknik madde ihtiva edecek miktarda, 0,1 mg hassasiyetle, tartım alınır. Bir soxhlet ekstraktöründe karbon tetra klorür ile ekstraksiyona tabi tutulur. Ekstraksiyondan sonra solventin büyük kısmı buharlaştırılır, geri kalan kısım 25 ml lik balon jöjeye kantitatif olarak aktarılır. Karbon tetraklorür ile tamamlanır ve iyice çalkalanır. Bu çözültinin saf heptachlor ile aynı şartlarda spektrumu alınır.

Aktif maddë ile çizilen standart eğride formülasyon için hesap edilen absorbans bulunur ve bu değer tekabül ettiği konsantrasyon okunur. Formülasyon için alınan tartım, total hacim nazarı itibare alınarak aktif madde yüzdesi hesaplanır.



Şekil 1. Heptachlor standart eğrisi

$$\% \text{ Aktif madde} = \frac{A (\text{bulunan absorbas}) \times C (\text{mg/ml. standard çiriden}) \times 500}{W (\text{mg. formülasyon tartımı})}$$

## S O N U Ç L A R

Materyal ve Metod kısmında anlattığımız bu infrared spektrofotometrik metotla, klorür tayini esasına dayanan metodu teyit eden ve tekrarlanabilir neticeler alınmış, gerek toz gerek suda ıslanabilir preparatlara aynı tarzda tatbik edilebileceği neticesine varılmıştır.

## M Ü N A K A Ş A V E K A N A A T

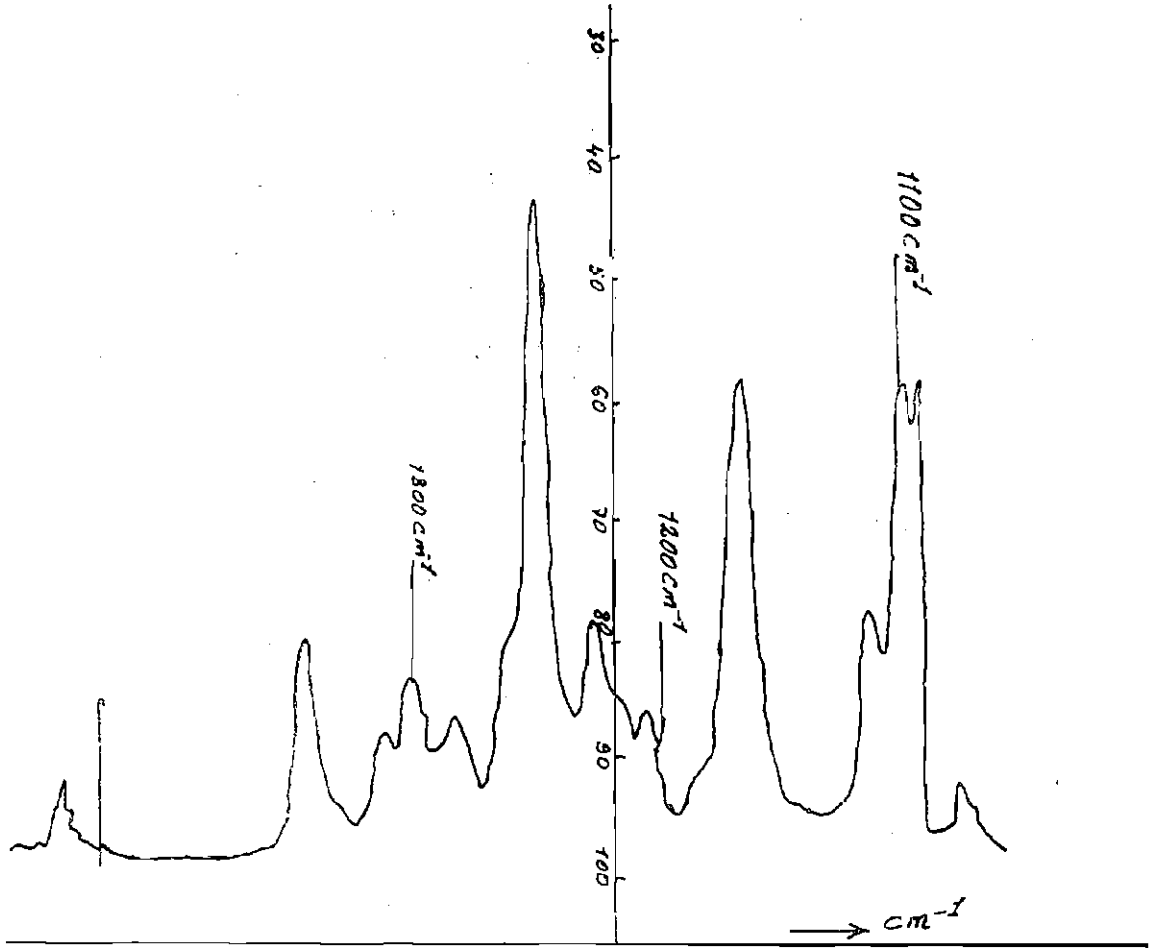
Heptachlor formülasyonları için tavsiye edilen ve bu güne kadar tarafımızdan da tatbik edilmekte olan, heptachlor molekülündeki oynak (labile) klor atomunun kuvvetli asidik vasatta gümüş asetatla gümüş klorür teşkil etmesi ve ya gramivetrik, ya da volumetrik yolla bu gümüş klorür miktarı tayininden giderek heptachlor miktarının hesaplanması esasına dayanan metot, gerek spesifik görülmemesi, gerek analiz gidişi esnasında bazı güçlükler - meselâ kolloidal hal dolayısıyla süzme güçlüğü veya gümüş klorürün ışığa fazla hassasiyeti dolayısıyla çökeleğin renginin esmerleşmesi gibi güçlükler - yönünden yerine spesifik ve tatbiki daha kolay başka bir metodun konması ihtiyacını doğurmuştur. Ve bir seri çalışma ile yukarıda anlattığımız metot geliştirilmiştir.

Bu yeni metotla saf heptachlor ile uygun pik bulunup çalışma sahası tesbit edildikten sonra, asıl önemli mesele teknik maddedeki gayri safiyetlerin veya daha doğru deyimle heptachlor olmayan diğer bileşiklerin ve suda ıslanabilen formülasyonlardaki, preparatın vasfını temin eden, yardımcı organik maddelerin metodu ne derece etkiliyeceğiydi. Spektrumlardaki bir farklılık belki asıl işlemde önce bir temizleme ameliyesini gerektirecekti. Ve bu kademeden geçmeden doğacak belli bir hatanın bir geri kazanma çalışması ile tesbiti problemi ortaya çıkacaktı.

Bu hususun incelenmesi için önce teknik heptachlor'un hiçbir temizlemeye tabi tutulmadan yapılmış karbon tetraklorür çözeltisi ile,  $Al_2O_3$  üzerinden temizlendikten sonraki karbontetraklorürlü çözeltisinin spektrumları karşılaştırılmış, bir farklılık görülmemiştir. Ekstraksiyon yoluyla dolgu maddelerinden ayrılan toz preparatlarda da bir karışıklık olmaması gerekirdi. Nitekim çalışma neticeleri de bunu doğrulayan nitelikteydi.

Bir değişiklik beklenebilen, suda ıslanabilen preparatların da sadece ekstraksiyon ameliyesine tâbi tutulduktan sonraki spektrumları bir farklılık göstermemiştir.

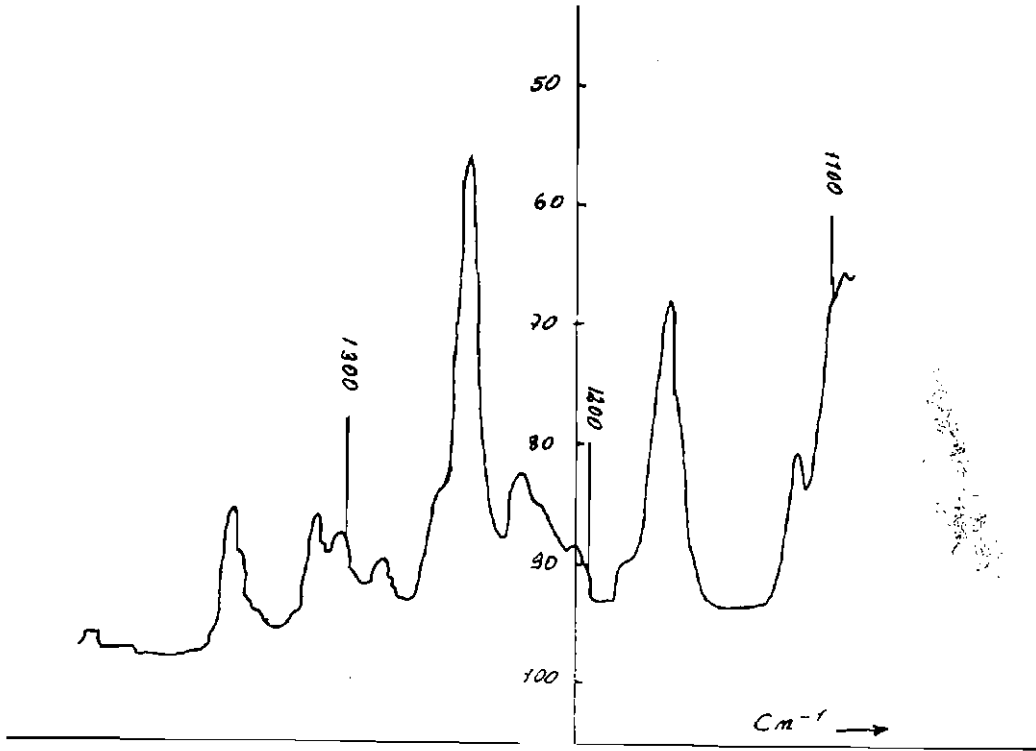
Aşağıda saf heptachlor, toz ve suda ıslanabilir heptachlor formülasyonları ile alınan spektrumlardan örnekler gösterilmiştir.



*Saf heptachlor*

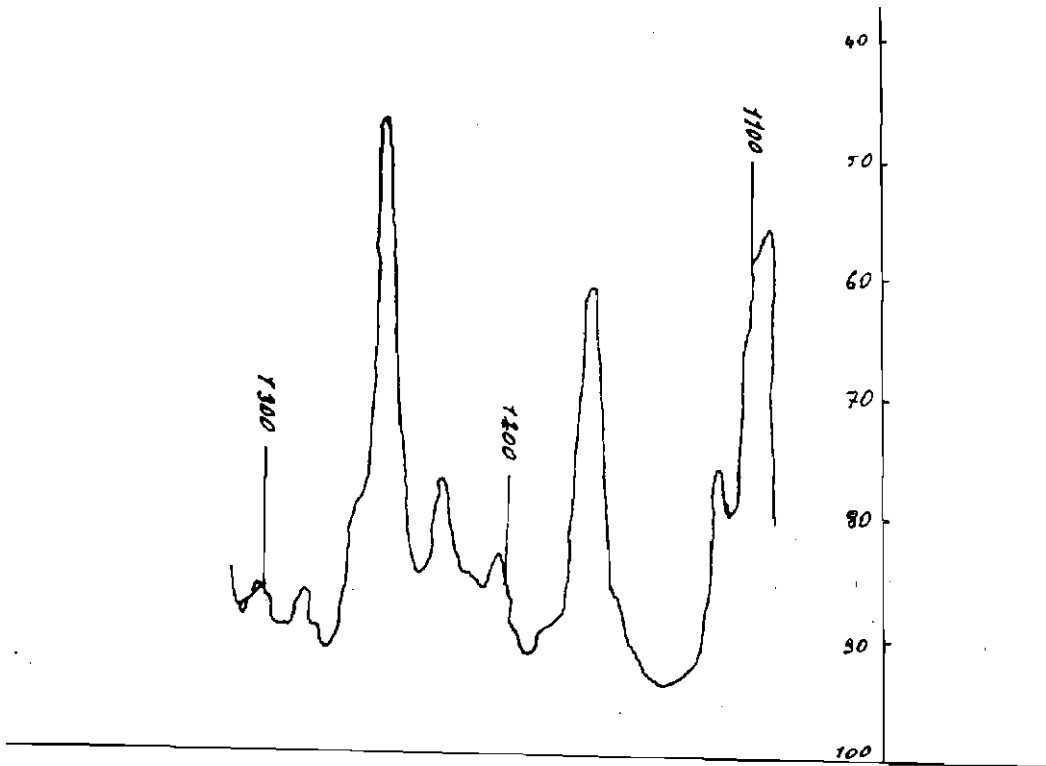
Şekil 2. Saf Heptachlorla elde edilen spektrum

Çalışma yolu tesbit edildikten, neticeler diğer metolla alınan neticelerle mukayese edildikten sonra, standardizasyonu saf heptachlor yerine teknik heptachlor ile yapmak, teknik maddenin safiyeti verilmiş olduğuna göre, gerekirse basit bir aritmetik işlem ile saf maddeye geçmek düşünülmüştür. Menşeleri farklı muhtelif teknik maddelerin spektrumlarında fark olmamıştır. Saf aktif madde ile standardizasyondaki yolla saf madde grafiğine paralel bir doğru elde ediliyordu. Ancak teknik maddede homogen bir görünüş yoktu ve gerek safiyetinin tesbiti, gerek, metodu tahkik yönünden, bilinen numunelere belli miktarlarda ilâvesiyle bunu tekrar elde edilebilme yolunda yapılan çalışmaların neticesi birbirini tutmuyordu. Daha sağlam ve emin bir mukayese olması dolayısıyla tekrar saf heptachlora döndük ve değerlendirmeleri saf aktif madde cinsinden yaptık.



*Heptachlor WP*

Şekil 3. Heptachlor WP ile elde edilen spektrum



*Heptachlor Dust*

Şekil 4. Heptachlor Dust la elde edilen spektrum

Ö Z E T

Toz ve suda ıslanabilir heptachlor preparatlarında genellikle kullanılan klorür tayinine dayanan metod yerine, laboratuvarımızda, İR spektrofotometre ile heptachlor tayini için daha spesifik bir metod geliştirilmiştir.

Bu metotla saf heptachlor'un bir seri uygun konsantrasyondaki karbon tetraklorürlü gözeltisiyle standart eğri çizilir. Toz ve suda ıslanabilir preparatlar karbon tetraklorür ile ekstraksiyona tâbi tutulur. Sonra bunların alınan spektrum ve hesaplanan apsorbanslarından, standart eğri yardımıyla, aktif madde yüzdeleri hesaplanır.

S U M M A R Y

INFRA - RED SPEKTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ACTIVE INGREDIENT IN HEPTACHLOR DUST AND WETTABLE POWDER FORMULATIONS

As the recommended method for the heptachlor formulations analysis which is based on the determination of the labile chloride present in the heptachlor molecule is not a specific one, we have described an infra - red spectrophotometric method for the analysis of these formulations.

Principle of the procedure is :

The sample is dissolved in carbon tetrachloride and absorption at wavelength approximately  $8.55\mu$  is measured in an infra - red spectrophotometer. And percentage of active ingredient is calculated with a standart curve which is prepared with pure heptachlor.

L İ T E R A T Ü R

- BOWERY, T.G., 1964. (Heptachlor) Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, (Editor : G. Zweig) Insecticides - Academic Press New York, 2, 245 - 256.
- DUNN, C.L. 1964. (Toxaphen) Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives, (Editor : G. Zweig) Insecticides, Academic Press New York, 2, 532.
- FREAR DONALD, E.H., 1955. Chemistry of the Pesticides Third edition - D. Van Nostrand Company, Inc. New York.
- HORTWITZ, W., P. CHICHILO, P.A. CLIFFORD and H. REYNOLDS, 1965. Tenth edition. (Heptachlor) Official Methods of Analysis of The Association of Official Agricultural Chemists, Washington, 67.
- MICHELL, W.F. BORTHEL, 1962. J.A.O.A.C., 45, 1113.
- SZYMASKI HERMAH, A., 1964. IR Teori and Practice of Infra - red Spectroscopy Plenum Press, New York.