

Polipirolün Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografide Potansiyometrik Dedektör Olarak Kullanımı

Sabriye Perçin Özkorucuklu^{1,*}, Yücel Şahin², Güleren Alsancak¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

²Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

*Yazışılan yazar e-posta: sabriyeozkorucuklu@sdu.edu.tr

Alınış: 13 Eylül 2011, Kabul: 18 Ekim 2011

Özet: Bu çalışmada 4 adet sülfonamid grubu bileşiğin (sülfonilamid, sülfodiazin, sülfometazin, sülfomonometoksin) kromatografik davranışları, polipirolün potansiyometrik dedektör olarak kullanıldığı HPLC yöntemi ile incelenmiştir. %15, 30, 40 ve 50 (v/v) asetonitril-su ikili karışımlarında pH 1,5-7,0 aralığında hazırlanan Britton-Robinson tampon çözeltileri kullanılarak asetonitril-su oranı ve pH etkisi belirlenmiştir. Polipirol potansiyometrik dedektör, camı karbon yüzeyinde pirolün elektropolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Bileşiklerin tayin limitleri sülfonilamid için $1,92 \cdot 10^{-6}$ M; sülfodiazin için $2,12 \cdot 10^{-6}$ M; sülfomerazin için $1,83 \cdot 10^{-6}$ M; sülfomonometoksin için $1,25 \cdot 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sülfonamid, Polipirol, Potansiyometrik dedektör, HPLC

Use of Polypyrrole as a Potentiometric Detector in High Performance Liquid Chromatography

Abstract: In this study, the chromatographic behaviors of four sulfonamides (sulfanilamide, sulfadiazine, sulfamerazine, sulfamonomethoxine) were investigated by a HPLC using polypyrrole as a potentiometric detector. The effect of acetonitrile-water ratio and pH were determined for %15, 30, 40 and 50 (v/v) acetonitrile/water binary mixture between pH 1.5 and 7.0 prepared Britton-Robinson buffers,. The polypyrrole potentiometric detector was prepared by electropolymerization on the surface of glassy carbon. Detection limits of these compounds were calculated as: $1.92 \cdot 10^{-6}$ M for sulfanilamide; $2.12 \cdot 10^{-6}$ M for sulfadiazine; $1.83 \cdot 10^{-6}$ M for sulfamerazine; $1.25 \cdot 10^{-6}$ M for sulfamonomethoxine.

Key words: Sulfonamide, Polypyrrole, Potentiometric detector, HPLC

1. Giriş

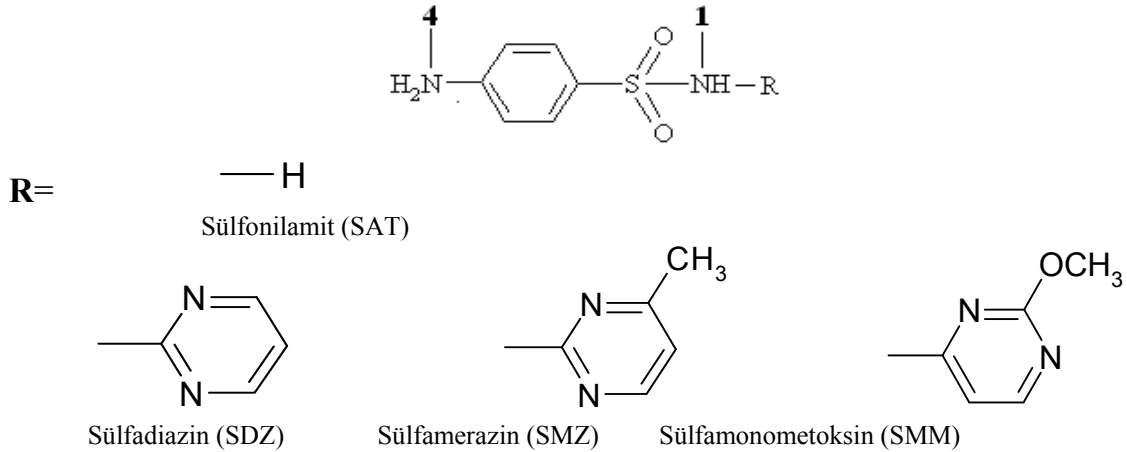
İletken polimerlerin kromatografik uygulamaları, sıvı kromatografisi (LC) dedektörlerinin yanı sıra gaz ve sıvı kromatografi için kolon dolgu malzemesi (sabit faz) hazırlanması ve son yıllarda kapiler elektroforez ile elektromigrasyon ayırmalardaki kullanımlarını kapsamaktadır [1-4].

İletken polimerlerin sıvı kromatografide elektrokimyasal dedektör olarak kullanılması bazı avantajlar sunmaktadır. Dedektörlerin hazırlanmasında polimerlerin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesi büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Polimerlerin çeşitli maddeler ile katkılanması ile bileşiklere karşı hassasiyet ve seçicilikleri artırılabilir. En yaygın uygulamalar iletken polimerler ile modifiye edilmiş elektrotlara

sahip amperometrik dedeksiyondur. Klorür iyonları içeren polipirol filmleri ile elektroaktif anorganik anyonların amperometrik tayinleri iyon kromatografi yönteminde kullanılmış ve farklı gerilim dalga formu ve farklı akım örnekleme uygulanarak seçicilikte değişiklikler elde edilmiştir. Ayırmanın seçiciliği uygulanan gerilimin dalga formuna, puls üzerinde akım örnekleme noktasına ve polimer bileşimine bağlı olarak değişmektedir [5-8]. Çeşitli polipirol modifiye elektrotlara sahip puls amperometri yöntemi, halo-asetik asitlerin anyon kromatografisindeki tayinlerinde; altın elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak biriktirilen poli(o-fenilendiamin)'in kullanıldığı amperometrik tayin ise tek kolonlu iyon-exclusion kromatografisi yönteminde elektroaktif anyonların ayırımı için kullanılmıştır [9,10].

İletken polimerler ile modifiye edilmiş potansiyometrik dedektörler sıvı kromatografi yönteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Potansiyometrik dedektörde kullanılan elektrot, polikarbonat ve fenilen vinilen trimerinin karışımı ile iyodür iyonunu içeren iletken materyalin camı karbon elektrot üzerine kaplanması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu sensör organik asitlerin ayrılmasında dedektör olarak kullanılmıştır [11]. Polipirol ve aşırı yükseltgenmiş polipirol, iyon kromatografisinde anyonlar ve katyonlar için potansiyometrik dedektör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada hem tek yüklü ve de iki yüklü katyonlar aynı zamanda saptanmıştır [12].

Sülfonamidler, çok uzun yıllardan beri gerek insan sağlığı gerekse veterinerlik uygulamalarında yaygın şekilde kullanılan antibakteriyel ilaçlardır. Sağlık açısından hayvansal kaynaklı gıda ürünlerinde sülfonamid kalıntılarının tayini günümüzde büyük önem arz etmektedir. UV, DAD ve florometrik dedektörlerin kullanıldığı HPLC yöntemi, sülfonamid grubu ilaçların belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [13-16]. Sülfonamid grubu ilaçların tayini için elektrokimyasal dedektörlü (ECD-HPLC) yüksek performanslı sıvı kromatografisinin kullanıldığı az sayıda çalışma vardır. Elektrokimyasal dedektör sistemlerinde genellikle amperometrik yöntemler kullanılmıştır [17,18].



Şekil 1. Çalışılan sülfonamidlerin yapıları.

Bu çalışmada sülfonilamid, sülfodiazin, sülfomerazin ve sülfomonometoksinin tayini için potansiyometrik dedektörlü HPLC yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla dedektörün camı karbon çalışma elektrodu, polipirol ile modifiye edilmiştir. Bileşiklerin

kromatografik davranışları, % 15-30-40-50 (v/v) asetonitril-su karışımlarında pH 1,5 ve 7,0 aralığındaki Britton-Robinson tampon çözeltilerinde incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik veya HPLC saflıktadır ve ticari olarak temin edilmiştir. Pirel kullanılmadan önce vakum altında distillenmiştir. Çalışmada direnci 18 MΩ cm olan deiyonize su kullanılmıştır.

Kromatografik ölçümler Dionex P680 pompa, YMC Pack ODS-AM (5µm, 250 mm x 4,6 mm ID) end-capped kolon ve BAS CC-5E akış hücresinin bulunduğu sıvı kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Akış hızı 1 mL/dakika ve enjeksiyon hacmi 20 µL'dir. Tüm ölçümler boyunca akış hücresinin sıcaklığı 25±1 °C olarak sabit tutulmuştur. Elektrokimyasal çalışmalarda Autolab PGSTAT 100 Potentiostat/Galvanostat cihazı, çalışma elektrodu olarak camsı karbon, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt telden oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Tampon çözeltilerin pH ölçümleri Mettler Toledo MA 235 pH / iyon analiz cihazı ve Mettler Toledo InLab 416 Ag/AgCl kombine cam elektrodu ile yapılmıştır. Tampon çözeltilerin pH ayarlamalarında IUPAC kurallarına göre potasyum asit fitalatın çalışılan ortamlara özgü referans pH değerleri kullanılmıştır. pH elektrodu, okunan değerlerin kararlı olabilmesi için çalışılan asetonitril-su karışımında bekletilmiştir. Her bir ortam için hazırlanan potasyum asit fitalat çözeltisinin başlangıç potansiyel değeri belirlenmiştir. Takiben her bir tampon çözeltinin pH değeri 1,5-7,0 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır.

2.1. Polipirol Potansiyometrik Dedektörün Hazırlanması

Polipirol potansiyometrik dedektör, 0,1 M pirol monomeri ve 0,1 M TBAP destek elektroliti içeren 10 mL'lik asetonitril çözeltisinde hazırlanmıştır. Dedektörün camsı karbon elektrot yüzeyi -0,6 V ile +1,4 V gerilim aralığında ve 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemi ile 5 döngü alınarak polipirol ile kaplanmıştır. Modifiye edilen potansiyometrik dedektör 12 saat asetonitrilde bekletildikten sonra cihaza takılmıştır

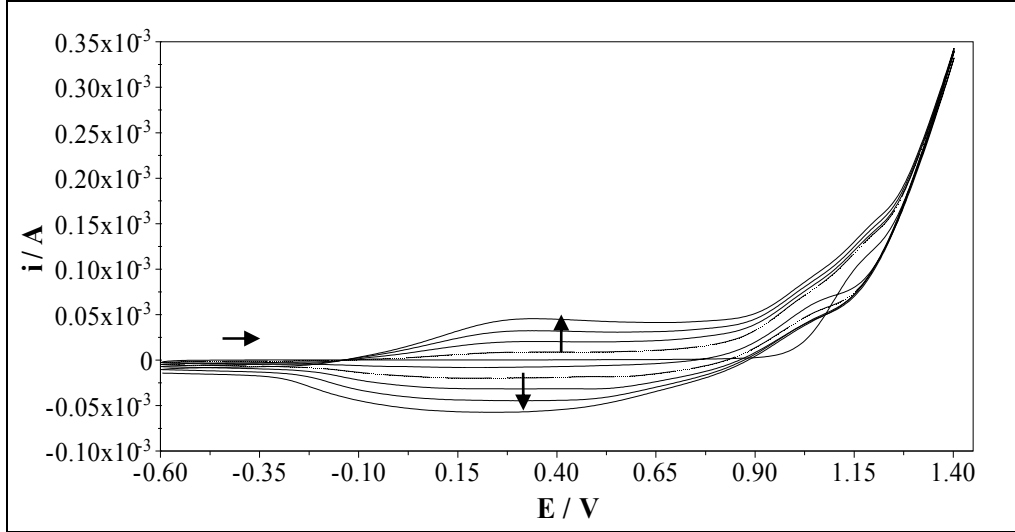
2.2. Kullanılan Çözeltiler

Sülfonamidlerin kromatografik davranışları 4 farklı asetonitril- su ikili karışımında (%15, 30, 40 ve 50 (v/v)) ve 8 farklı pH değerinde (1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 7,0) hazırlanan Britton-Robinson tamponlarında incelenmiştir.

Çalışılan asetonitril-su ikili karışımında 0,04 M borik asit, 0,04 M asetik asit ve 0,04 M fosforik asit içeren stok Britton-Robinson çözeltileri hazırlanmış ve yine çalışılan asetonitril-su ikili karışımında hazırlanan 1,0 M NaOH çözeltisi ile tampon çözeltilerin pH'sı ayarlanmıştır. Mobil faz 0,45 µm çaplı filtreden geçirildikten sonra 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Potasyum asit fitalat, çalışılan asetonitril-su ortamında 0,05 molal derişimde hazırlanarak primer standart pH referans çözeltisi olarak kullanılmıştır [19]. Tüm sülfonamid stok çözeltileri 1000 ppm olarak hazırlanmış ve +4 °C'da saklanmıştır. Bu çözeltiler enjeksiyondan önce mobil faz ile seyreltilmiştir.

3. Bulgular

Sülfonamidlerin kromatografik davranışları, polipirol potansiyometrik dedektörlü sıvı kromatografi yöntemi ile incelenmiştir. Dedektörün camı karbon çalışma elektrodu, polipirol ile modifiye edilmiştir. Bu amaçla 0,1 M pirol ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -0,6 V ile +1,40 V arasında 5 döngülü gerilim taraması uygulanarak camı karbon yüzeyi polipirol filmi ile kaplanmıştır (Şekil 2).

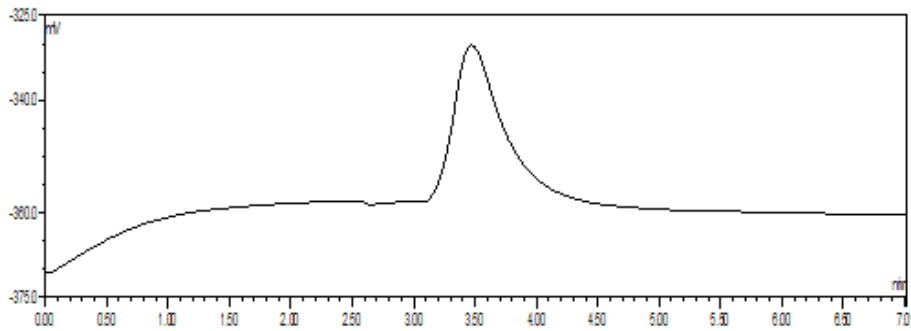


Şekil 2. Dedektörün GC yüzeyinde (0,1 M TBAP+0,1 M pirol/ ACN) gerilim taramalı elektroliz ile biriktirilen filmin çoklu döngü voltamogramı. Tarama hızı 100mV/s.

Polipirolün oluşum ve büyüme voltamogramları incelendiğinde, +0,35 V civarında geniş bir yükseltgenme piki ile +0,20 V civarında geniş bir indirgenme piki gözlemlenmektedir.

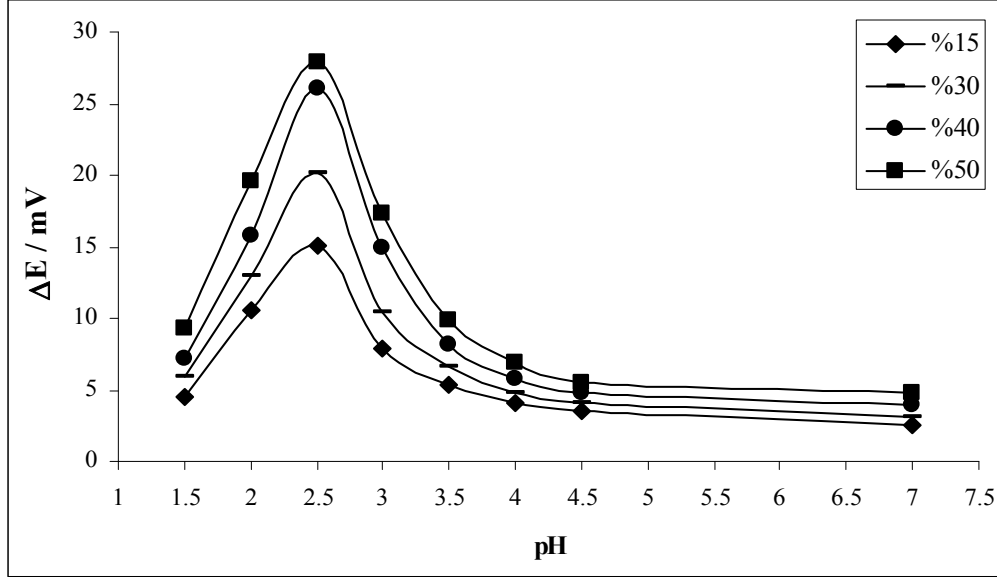
3.1. Sülfonilamidin Kromatografik Davranışı

Polipirolün potansiyometrik dedektör olarak kullanıldığı HPLC yöntemiyle elde edilen 1000 ppm sülfonilamide ait kromatogram Şekil 3'de verilmiştir. Sülfonilamidin alıkonma zamanı 3,5 dakika olarak belirlenmiştir.



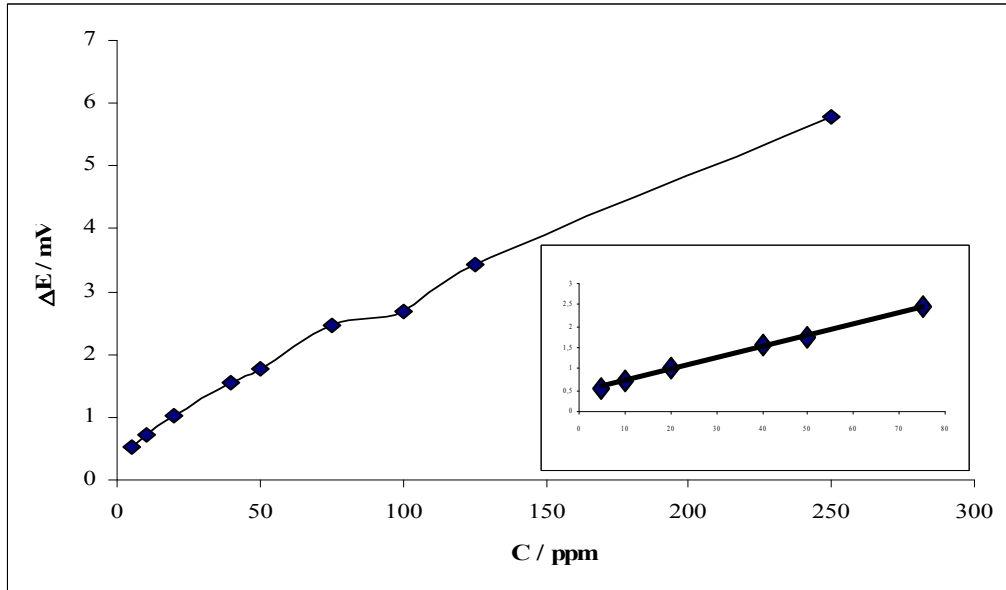
Şekil 3. 1000 ppm sülfonilamidin kromatogramı. Hareketli faz: Akış hızı 1mL/dakika olan %50 ACN-su (v/v) Britton-Robinson tampon çözeltisi (pH=2,5).

Sülfonilamidin kromatografik davranışı 4 farklı asetonitril derişiminde ve 8 farklı pH değerinde hazırlanan Britton-Robinson tamponlarında incelenmiş ve kromatogramlardan pik yüksekliğinin (gerilim farkının) maksimum olduğu tampon çözelti belirlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. 1000 ppm sülfonilamidin pH- gerilim farkı grafiği.

Sülfonilamid için maksimum gerilim farkı % 50 (v/v) asetonitril-su ikili karışımında hazırlanan (pH 2,5) Britton-Robinson tampon çözeltisinde saptanmıştır. Bu çözeltide 5-250 ppm aralığındaki sülfonamid derişimlerine karşı kromatogramlardaki pik gerilim farkları grafiğe geçirilerek derişim ile gerilim farkları arasında ilişki incelenmiştir (Şekil 5).

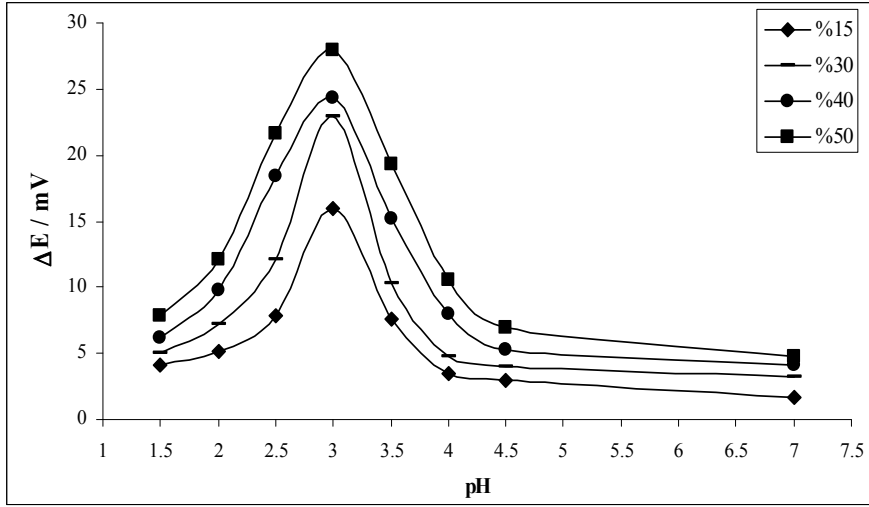


Şekil 5. 5-250 ppm arasında değişen sülfonilamid derişimlerine karşı ECD-HPLC ile elde edilen gerilim farklarının grafiği.

Yukarıdaki grafik incelendiğinde 5-75 ppm arasındaki sülfonilamit derişimleri ile ECD-HPLC yöntemiyle elde edilen kromatogramlardaki pik yükseklikleri (gerilim farkı) arasında lineer bir değişimin olduğu görülmektedir ($R^2=0,9982$).

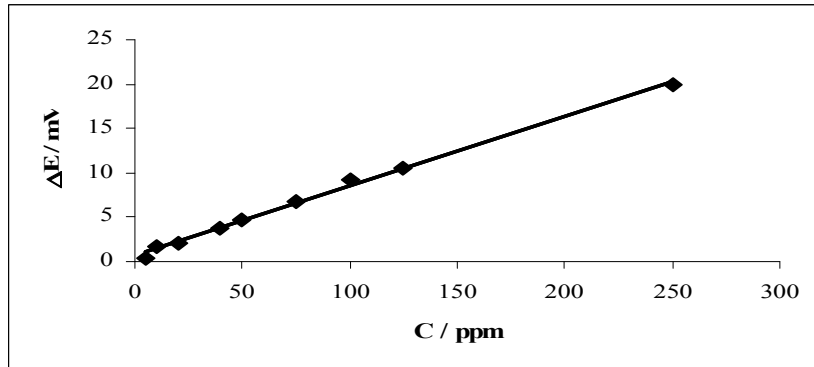
3.2. Sülfodiazinin Kromatografik Davranışı

Sülfodiazinin kromatografik davranışı farklı asetonitril derişimlerinde ve farklı pH değerlerinde hazırlanan Britton-Robinson tamponlarında incelenmiş ve kromatogramlardan pik gerilim farkının maksimum olduğu tampon çözelti belirlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. 1000 ppm sülfodiazinin pH- gerilim farkı grafiği.

Sülfodiazin için maksimum gerilim farkı % 50 (v/v) asetonitril-su karışımında pH 3,0'de hazırlanan Britton-Robinson tampon çözeltisinde saptanmıştır (Şekil 6). Bu çözeltide 5-250 ppm aralığındaki sülfodiazin derişimlerine karşı kromatogramlardaki pik gerilim farkları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7).

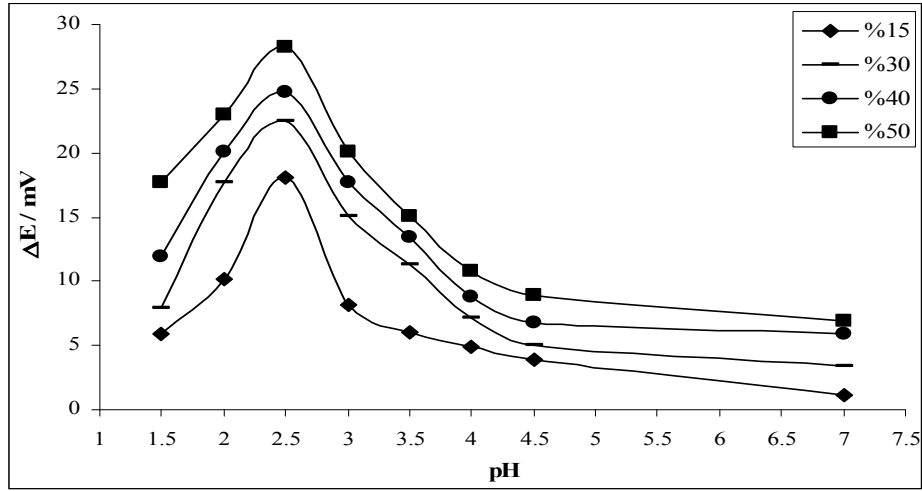


Şekil 7. 5-250 ppm arasında değişen sülfodiazin derişimlerine karşı ECD-HPLC ile elde edilen gerilim farklarının grafiği.

5-250 ppm arasındaki sülfodiaizin derişimleri ile ECD-HPLC yöntemiyle elde edilen kromatogramlardaki pik yükseklikleri (gerilim farkı) arasında lineer bir değişimin olduğu bulunmuştur ($R^2=0,9973$).

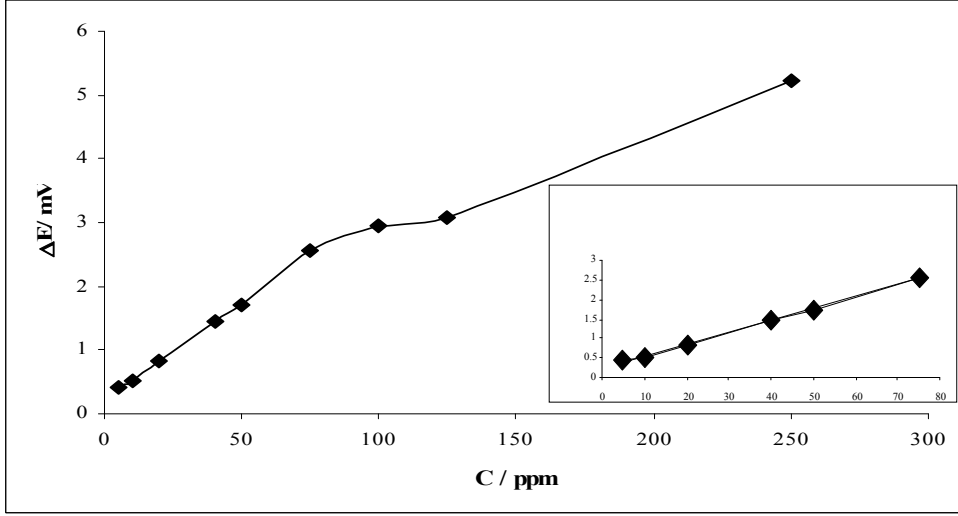
3.3. Sülfomerazinin Kromatografik Davranışı

Sülfomerazinin pik yüksekliğinin maksimum olduğu ortamı belirlemek amacıyla farklı asetonitril derişimlerinde ve farklı pH değerlerinde hazırlanan Britton-Robinson tamponları kullanılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. 1000 ppm sülfomerazinin pH- gerilim farkı grafiği.

Sülfomerazinin için maksimum gerilim farkı % 50 (v/v) asetonitril-su karışımında hazırlanan Britton-Robinson tampon çözeltisinde saptanmıştır (pH 2,5). Bu çözeltide 5-250 ppm aralığındaki sülfomerazinin derişimlerine karşı kromatogramlardaki pik gerilim farkları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 9).

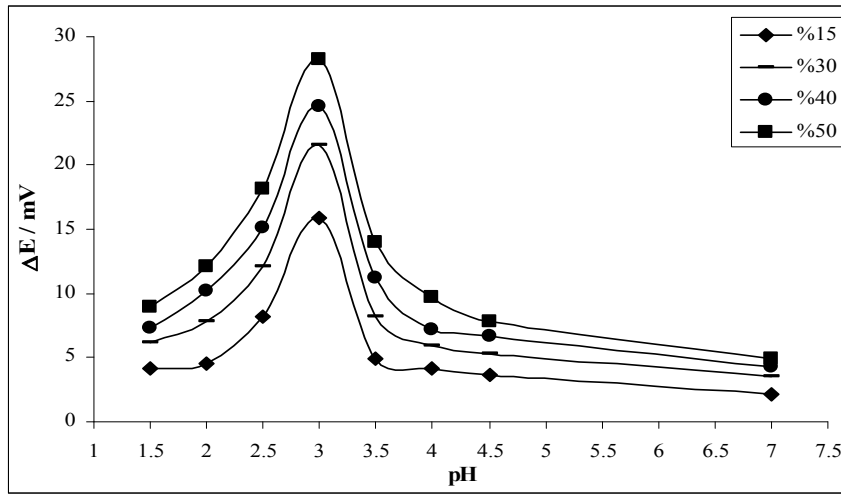


Şekil 9. 5-250 ppm arasında değişen sülfomerazın derişimlerine karşı ECD-HPLC ile elde edilen gerilim farklarının grafiği.

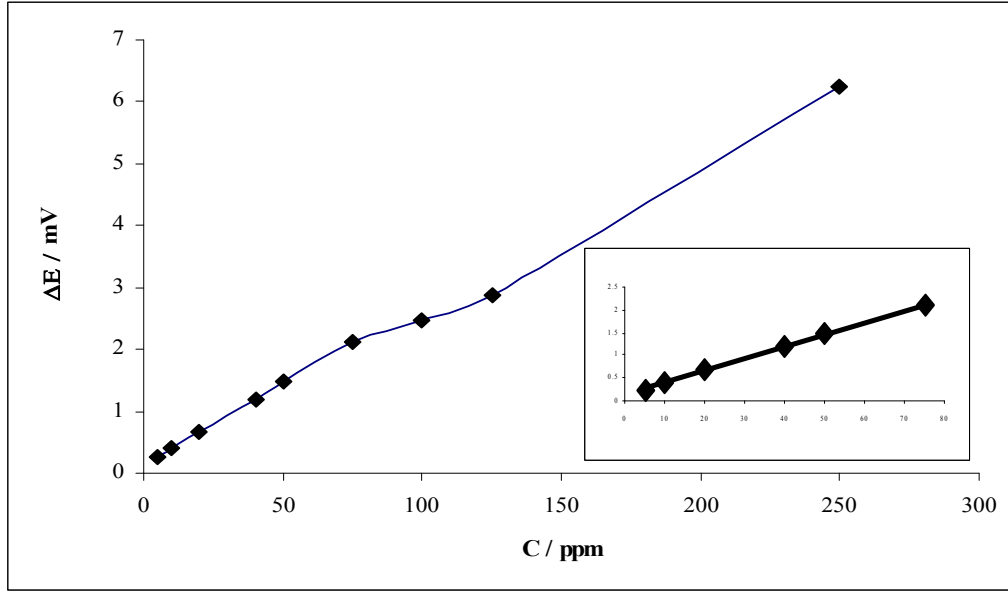
Yukarıdaki grafik incelendiğinde 5-75 ppm arasındaki sülfomerazın derişimleri ile ECD-HPLC yöntemiyle elde edilen kromatogramlardaki pik yükseklikleri (gerilim farkı) arasında lineer bir değişim ($R^2=0,9991$); 75 ppm'den sonra lineerlikten saptığı görölmektedir.

3.4. Sülfomonometoksinin Kromatografik Davranışı

Sülfomonometoksin için maksimum gerilim farkı % 50 (v/v) asetonitril-su karışımında hazırlanan Britton-Robinson tampon çözeltisinde saptanmıştır (pH 3,0). Derişim ile gerilim farkları arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla, bu çözeltide 5-250 ppm aralığındaki sülfomonometoksin derişimlerine karşı kromatogramlardaki pik gerilim farkları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 11).



Şekil 10. 1000 ppm sülfomonometoksinin pH- gerilim farkı grafiği.



Şekil 11. 5-250 ppm arasında değişen sülfomonometoksin derişimlerine karşı ECD-HPLC ile elde edilen gerilim farklarının grafiği.

5-75 ppm arasındaki sülfomonometoksin derişimleri ile ECD-HPLC yöntemiyle elde edilen kromatogramlardaki pik yükseklikleri (gerilim farkı) arasında lineer bir değişimin saplanmıştış ($R^2=0,9997$).

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada polipirol elektrot bir akış hücresine yerleştirilmiş ve bu hücre analitik ayırım kolonunun eluent çıkışına bağlanarak potansiyometrik dedektör olarak kullanılmıştır. Sülfonamitlerin % 15-30-40-50 (v/v) asetonitril-su karışımlarında pH 1,5 ve 7,0 aralığındaki Britton-Robinson tampon çözeltilerinde polipirol potansiyometrik dedektörlü HPLC yöntemi ile üçer kez yapılan (N=3) enjeksiyonları sonucunda elde edilen gerilim farkları ve hesaplanan % bağılı standart sapma değerleri Çizelge 1 ile 4 arasında verilmiştir.

Çizelge 1. Sülfonilamidin pik gerilim farklarının (mV) ACN-su oranı ve pH ile değişimi

ACN-su / pH	%15 (mV) (%BSS)	%30 (mV) (%BSS)	%40 (mV) (%BSS)	%50 (mV) (%BSS)
1,5	4,463 (1,16)	5,880 (1,09)	6,220 (1,03)	9,280 (0,88)
2,0	10,54 (1,03)	12,98 (0,80)	15,84 (0,81)	19,60 (0,92)
2,5	15,09 (0,83)	20,13 (0,79)	26,10 (0,75)	27,90 (0,72)
3,0	7,934 (1,06)	10,48 (0,82)	14,97 (1,07)	17,26 (0,96)
3,5	5,318 (1,13)	6,630 (1,07)	8,182 (0,97)	9,902 (1,05)
4,0	4,083 (0,97)	4,846 (1,24)	5,775 (1,10)	6,853 (1,00)
4,5	3,476 (1,32)	4,126 (0,97)	4,729 (1,18)	5,556 (0,89)
7,0	2,590 (1,20)	3,034 (1,25)	4,002 (1,20)	4,840 (1,11)

Çizelge 2. Sülfodiazinin pik gerilim farklarının (mV) ACN-su oranı ve pH ile değişimi

ACN-su pH	%15 (mV) (%BSS)	%30 (mV) (%BSS)	%40 (mV) (%BSS)	%50 (mV) (%BSS)
1,5	4,140 (1,02)	5,046 (1,05)	6,232 (0,94)	7,810 (0,96)
2,0	5,170 (0,96)	7,201 (0,81)	9,842 (1,03)	12,07 (0,98)
2,5	7,810 (0,84)	12,08 (0,82)	18,42 (0,76)	21,57 (0,77)
3,0	15,92 (0,71)	22,88 (0,70)	24,30 (0,77)	27,91 (0,65)
3,5	7,564 (0,89)	10,29 (0,93)	15,25 (0,72)	19,37 (0,74)
4,0	3,426 (0,91)	4,794 (0,90)	7,940 (0,86)	10,545 (0,73)
4,5	2,930 (1,29)	4,055 (1,14)	5,332 (1,02)	6,973 (0,78)
7,0	1,734 (1,26)	3,240 (1,19)	4,183 (1,27)	4,784 (1,08)

Çizelge 3. Sülfomerazinin pik gerilim farklarının (mV) ACN-su oranı ve pH ile değişimi

ACN-su pH	%15 (mV) (%BSS)	%30 (mV) (%BSS)	%40 (mV) (%BSS)	%50 (mV) (%BSS)
1,5	5,930 (1,01)	7,964 (0,96)	11,95 (1,11)	17,67 (0,87)
2,0	10,23 (0,84)	17,75 (0,83)	20,12 (0,83)	22,98 (0,77)
2,5	18,13 (0,87)	22,47 (0,73)	24,71 (0,62)	28,24 (0,87)
3,0	8,114 (0,97)	15,09 (0,82)	17,71 (0,73)	20,13 (0,72)
3,5	6,075 (0,91)	11,27 (0,77)	13,38 (1,05)	15,09 (0,93)
4,0	4,84 (1,01)	7,145 (1,09)	8,83 (0,89)	10,81 (0,96)
4,5	3,922 (1,29)	5,015 (1,25)	6,724 (1,19)	8,870 (1,00)
7,0	1,140 (1,27)	3,425 (1,17)	5,855 (0,98)	6,955 (1,05)

Çizelge 4. Sülfomonometoksinin pik gerilim farklarının (mV) ACN-su oranı ve pH ile değişimi

ACN-su pH	%15 (mV) (%BSS)	%30 (mV) (%BSS)	%40 (mV) (%BSS)	%50 (mV) (%BSS)
1,5	4,257 (1,02)	6,160 (1,03)	7,355 (0,89)	8,942 (0,98)
2,0	4,570 (0,95)	7,782 (0,80)	10,213 (0,77)	12,13 (0,75)
2,5	8,205 (0,98)	12,05 (0,91)	15,15 (0,80)	18,12 (0,82)
3,0	15,85 (0,77)	21,60 (0,73)	24,54 (0,73)	28,24 (0,78)
3,5	4,960 (0,85)	8,220 (0,76)	11,28 (0,78)	13,95 (0,83)
4,0	4,130 (0,91)	5,927 (0,92)	7,143 (0,94)	9,750 (1,04)
4,5	3,710 (1,22)	5,280 (0,83)	6,624 (1,05)	7,782 (1,01)
7,0	2,165 (1,38)	3,575 (1,24)	4,270 (1,05)	4,890 (1,14)

Sülfonilamit, sülfodiazin, sülfomerazin ve sülfomonometoksin için maksimum pik gerilim farklarının gözlendiği Britton-Robinson tampon çözeltileri Çizelge 5’de verilmiştir. Sülfonamitlerin maksimum pik gerilim farkları, %50 (v/v) asetonitril-su ikili karışımında ve pH 2,5 ve 3,0’de gözlenmiştir. Alınan tüm veriler değerlendirildiğinde hesaplanan % bağıl standart sapma (%BSS) (N=3) değerlerinin %1,80’den küçük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, yapılan analizlerin birbirleriyle uyumlu ve tekrarlanabilirliğinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5. Sülfonamitlerin maksimum pik gerilim farklarının gözlemlendiği Britton-Robinson tampon çözeltileri

Bileşik	ACN-su oranı (% v/v)	pH
Sülfonilamit	%50	2,5
Sülfodiazin	%50	3,0
Sülfomerazin	%50	2,5
Sülfomonometoksin	%50	3,0

Uygun koşullardaki sülfonamitlerin derişimleri ile gerilim farkları arasındaki lineer ilişkiyi yararlanılarak bileşiklerin tayin limitleri hesaplanmış (S/N=3) ve Çizelge 6’da verilmiştir.

Çizelge 6. Polipirol potansiyometrik dedektörlü HPLC yöntemi ile sülfonamitlerin tayin limitleri

Bileşik	Tayin Limiti (M)
Sülfonilamit	$1,92 \cdot 10^{-6}$
Sülfodiazin	$2,12 \cdot 10^{-6}$
Sülfomerazin	$1,83 \cdot 10^{-6}$
Sülfomonometoksin	$1,25 \cdot 10^{-6}$

Yapılan literatür incelemesinde sülfonamitlerin HPLC ile tayininde polipirol filminin potansiyometrik dedektör olarak kullanıldığı çalışmaya rastlanmamıştır fakat bu bileşiklerin farklı metotlar ile tayinine ilişkin bir çok çalışma mevcuttur. Çalışılan sülfonamit grubu bileşiklerin tayinine yönelik yapılan bazı çalışmalar Çizelge 7’de verilmiştir [17-18, 20-23].

Çizelge 7. Sülfonamitlerin tayinine ilişkin yapılan bazı çalışmalar

Çalışma	Bileşik	Metot	Tayin Limiti
Pingarron Carrazon v.d., 1992	Sülfomerazin	Camsı karbon elektrot ile voltametrik tayin	$5,9 \cdot 10^{-6}$ M
Rao v.d.,2000	Sülfodaizin Sülfomerazin	Elmas elektrodun amperometrik dedektör olarak kullanıldığı HPLC yöntemi	$5,0 \cdot 10^{-8}$ M
Titus v.d., 2002	Sülfodiazin Sülfomerazin	Poli(3-metiltiyofen) elektrot ile voltametrik tayin	$4,0 \cdot 10^{-6}$ M (sülfodiazin) $3,9 \cdot 10^{-6}$ M (sülfamerazin)
Preechaworapun v.d., 2005	Sülfodaizin Sülfomerazin	Bor katkılanmış elmas elektrodun amperometrik dedektör olarak kullanıldığı HPLC yöntemi	$4,40 \cdot 10^{-8}$ M (sülfodiazin) $3,92 \cdot 10^{-8}$ M (sülfamerazin)
Souza v.d., 2008	Sülfodaizin	Bor katkılanmış elmas elektrot ile voltametrik tayin	$2,19 \cdot 10^{-6}$ M
Braga v.d., 2010	Sülfodiazin	Camsı karbon elektrot ile voltametrik tayin	$1,09 \cdot 10^{-5}$ M

Çizelge 7 incelendiğinde farklı metotlarla saptanan tayin limitlerinin bazılarının çalışmamızda elde edilen verilere yakın; bazılarının yüksek bazılarının ise düşük olduğu görülmüştür. Sonuçlar farmasötik ve hayvansal kaynaklı gıda örneklerindeki sülfonamit grubu ilaçların analizinde polipirol elektrodun HPLC sisteminde potansiyometrik dedektör kullanılabileceğini göstermiştir Önerilen bu metot basit ve hızlıdır. Polipirol elektrot, yaklaşık 3,5 dakika gibi kısa bir cevap süresine sahiptir ve yapımı oldukça

basittir. Ayrıca bu elektrot, cevabı değişmeden 15 gün süreyle potansiyometrik dedektör olarak kullanılabilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 1202-D-05 kodlu proje tarafından desteklenmiştir. Ayrıca desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Chriswanto H., Wallace G.G., 1996. Redox chromatography using polypyrroles a stationary phase, *Journal of Liquid Chromatography*, 19 (15): 2457-2479.
- [2] Brambilla G., Fiori M., Rizzo B., Crescenzi V., Macsi G., 2001. Use of molecularly imprinted polymers in the solid-phase extraction of clenbuterol from animal feeds and biological matrices, *Journal of Chromatography B*, 759 (1): 27-32.
- [3] Perruchot C., Cheimi M.M., Delamar M., Dardoize F., 2002. Characterization of the chromatographic properties of a silica-polypyrrole composite stationary phase by inverse liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969 (1-2): 167-180.
- [4] Trojanowicz M., 2003. Application of conducting polymers in chemical analysis, *Microchimica Acta*, 143 (2-3): 75-91.
- [5] John R., Ongarato D.M., Wallace G.G., 1996. Development of a conducting polymer-based microelectrode array detection system, *Electroanalysis*, 8 (7): 623-629.
- [6] Barisci J.N., Wallace G.G., Clarke A., 1997. Amperometric detection of electroinactive anions using conducting polymer electrodes subsequent to chromatography separation, *Electroanalysis*, 9 (6): 461-467.
- [7] Staes E., Vangeneugden D., Nagels N.J., Vanderzande D., Gelan J., 1999. Properties of a low band gap conducting polymer electrode used for amperometric detection in liquid chromatography, *Electroanalysis*, 11 (1): 65-69.
- [8] Wang J., Jiang M., Kawde A., 2000. Flow detection of UV radiation-induced DNA damage at a polypyrrole-modified electrode, *Electroanalysis*, 13 (7): 537-540.
- [9] Akhtar P., Too C., Wallace G.G., 1997. Detection of haloacetic acids at conductive electroactive polymer-modified microelectrodes, *Analytica Chimica Acta*, 341 (2-3): 141-153.
- [10] Xu Q., Wang Y.P., Zhang W., Jing L., Tanaka K., Haraguchi H., Itoh A., 2000. Amperometric detection studies of poly-o-phenylenediamine film for the determination of electroinactive anions in ion-exclusion chromatography, *Analyst*, 125 (8): 1453-1457.
- [11] Poels I., Nagels L.J., Verreyt G., Geise H.J., 1998. Potentiometric detection of organic acids in liquid chromatography using conducting oligomer electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 370 (2-3): 105-113.
- [12] Şahin M., Şahin Y., Özcan A., 2008. Ion chromatography-potentiometric detection of inorganic anions and cations using polypyrrole and overoxidized polypyrrole electrode, *Sensors and Actuators B*, 133 (1): 5-14.
- [13] Cross R.F., Cao J., 1998. Salt effects in capillary zone electrophoresis III. Systematic and selective factors in the high ionic strength separation of sulfonamides in sodium phosphate buffers, *Journal of Chromatography A*, 818 (2): 217-229.
- [14] Jen J.F., Lee H.L., Lee B.N., 1998. Simultaneous determination of seven sulfonamides residues in s wine wastewater by high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 793 (2): 378-382.
- [15] Stoev G., Michailova A., 2000. Quantitative determination of sulfonamide residues in foods of animal origin by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection, *Journal of Chromatography A*, 871 (1-2): 37-42.
- [16] Hela W., Brandtner M., Widek R., Schuh R., 2003. Determination of sulfonamides in animal tissues using cation exchange reversed phase sorbent for sample cleanup and HPLC-DAD for detection, *Food Chemistry*, 83 (4): 601-608.

- [17] Rao T.N., Sarada B.V., Tryk D.A., Fujishima A., 2000. Electroanalytical study of sulfo drugs at diamond electrodes and their determination by HPLC with amperometric detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (1-2): 175-181.
- [18] Preechaworapun A., Chuanuwatanakul S., Einaga Y., Grudpan K., Motomizu S., Chailapakul O., 2005. Electroanalysis of sulfonamides by flow injection system/high-performance liquid chromatography coupled with amperometric detection using boron-doped diamond electrode, *Talanta*, 68 (5): 1726-1731.
- [19] Torres-Lapasio J.R., Garcia-Alvarez-Coque M.C., Bosch E.; Roses M., 2005. Considerations on the modelling and optimisation of resolution of ionisable compounds in extended pH-range columns, *Journal of Chromatography A*, 1089 (1-2): 170-186.
- [20] Pingarron Carrazon J.M., Dominguez Recio A., Polo Diez L.M., 1992. Electroanalytical study of sulphamerazine at a glassy-carbon electrode and its determination in pharmaceutical preparations by HPLC with amperometric detection, *Talanta*, 39 (6): 631-635.
- [21] Titus A.M., Msagati J., Catherine N., 2002. Voltammetric detection of sulfonamides at a poly(3-methylthiophene) electrode, *Talanta*, 58 (3): 605-610.
- [22] Souza C.D., Braga O.C., Vieira I.C., Spinelli A., 2008. Electroanalytical determination of sulfadiazine and sulfamethoxazole in pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135 (1): 66-73.
- [23] Braga O.C., Campestrini I., Vieira I.C., Spinelli A., 2010. Sulfadiazine determination in pharmaceuticals by electrochemical reduction on a glassy carbon electrode, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21 (5): 813-820.

Yücel Şahin e-posta: ysahin@anadolu.edu.tr

Güleren Alsancak e-posta: gulerenalsancak@sdu.edu.tr