



# FOSFİN ZEHİRLENMELERİ

MERTCAN ÖZEL

ECE TÜKENMEZ

ESMA YILMAZ

NEVAL KÖSEDAĞI

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

KİMYA BÖLÜMÜ

ADLİ KİMYA

24/04/2012

# Fosfor (P)

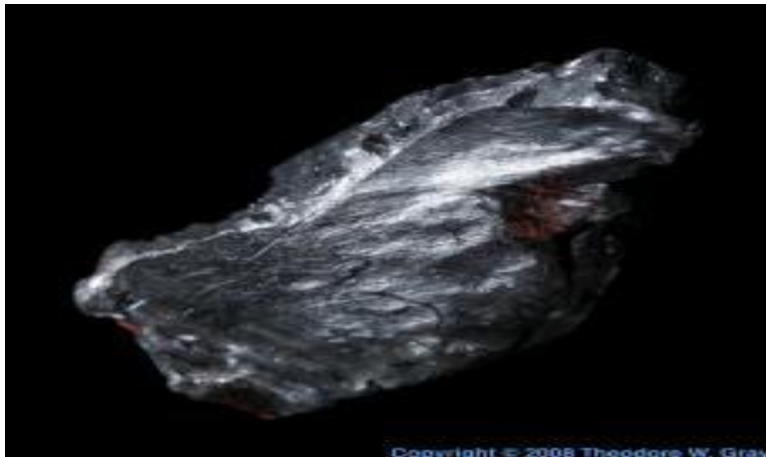
Fosfor insan vücudunda kalsiyumdan sonra en fazla bulunan kimyasal elementtir. Simgesi P' ve atom numarası 15 dir.

## Fosfor Allotropları

**Beyaz Fosfor** doğada en yaygın olan fosfor allotropudur. Kristal yapılıdır ve 44.25 °C'de erir. En önemli özellikleri, karanlıkta ışıldaması ve çok zehirli olmasıdır. Havayla temas ettiği anda tutuşur ve beyaz dumanlar çıkararak yanar. Bu yüzden su dolu şişe içinde tutulur. Beyaz fosfor, böcek ve fare zehiri, sis ve yangın bombaları için kullanılır.

**Kırmızı Fosfor** güneş ışığı ve ısı etkisiyle beyaz fosfordan oluşur. Beyaz fosforun aksine kolayca tutuşmaz, ışıldamaz ve zehirli değildir. Erime sıcaklığı ise çok daha yüksektir. Kırmızı fosfor kibrit yapımında kullanılır.

**Siyah Fosfor** beyaz fosforun havasız ortamda ve basınç altında ısıtılmasıyla elde edilir. Siyah fosfor yarı iletkenlerin yapımında kullanılır.

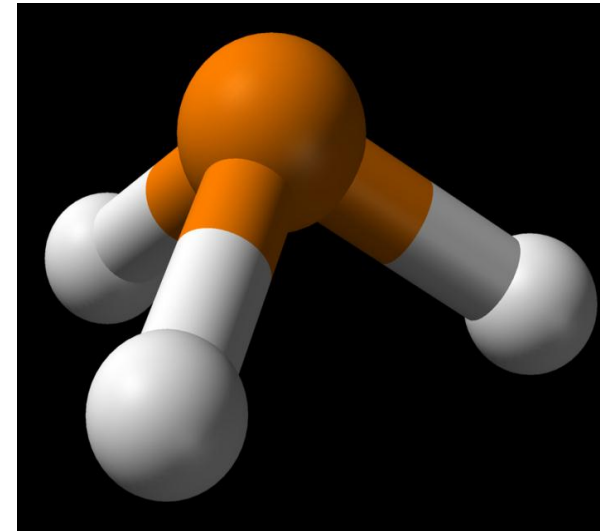
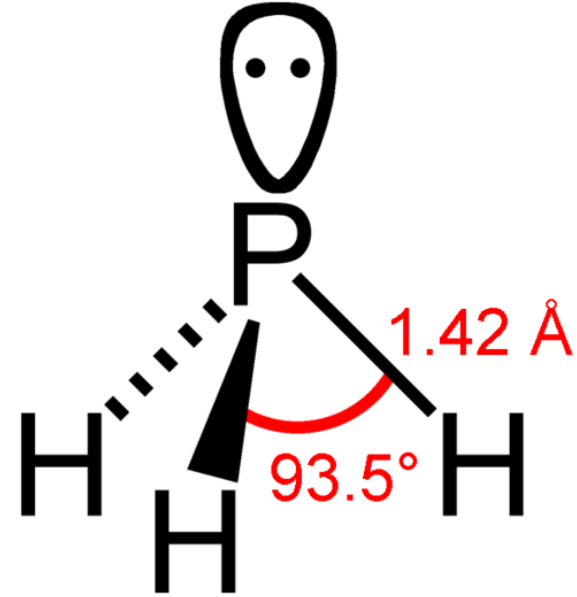


Copyright © 2008 Theodore W. Gray



# Fosfin Nedir ?

- ✓ Fosfin bileşigi renksiz, yanıcı, ve zehirli bir gazdır. Havadan daha ağır bir bileşiktir.
- ✓ Yüksek patlayıcı özelliğe sahiptir.
- ✓ Saf fosfin gazı kokusuzdur. Ticari olarak üretilen fosfin gazına sarımsak esansı ilave edilir.
- ✓ Erime Sıcaklığı =  $-133.5^{\circ}\text{C}$
- ✓ Kaynama Sıcaklığı =  $-87.4^{\circ}\text{C}$
- ✓ Normal şartlarda gaz halinde bulunur.

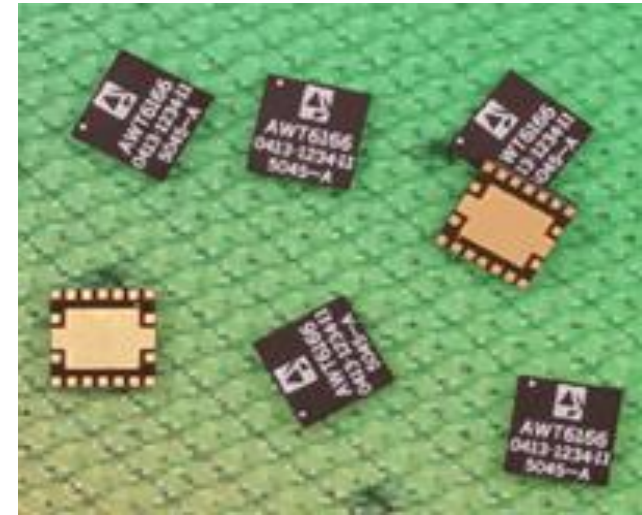


# Fosfin Ve Biyolojik Oluşumu

$P_nH_{n+2}$  şeklindeki fosfor hidrürleri serisinin ilk elemanları fosforun normal şartlar altında gaz halinde bulunan bileşikleridir. Bu bileşikler arasında  $PH_3$  en kararlı olanıdır. Oldukça zehirli bir gaz olan fosfine  $1400mg/m^3$  dozda 30 dakika maruz kalmak ölümcül olabilmektedir (WHO,1988). Bu özelliğinden yararlanılarak fosfin, tahılların, hayvan yemlerinin ve yaprak halindeki tütünlerin depolanmasında, kemirgen öldürücü (rodentisit) ve böcek öldürücü (insektisit) olarak kullanılmaktadır.

Elektronik teknolojisinin günümüzde ulaştığı düzey göz kamaştırıcı boyuttadır ve elektronik sektöründeki bu gelişimde yarı iletkenlerin rolü oldukça fazladır.

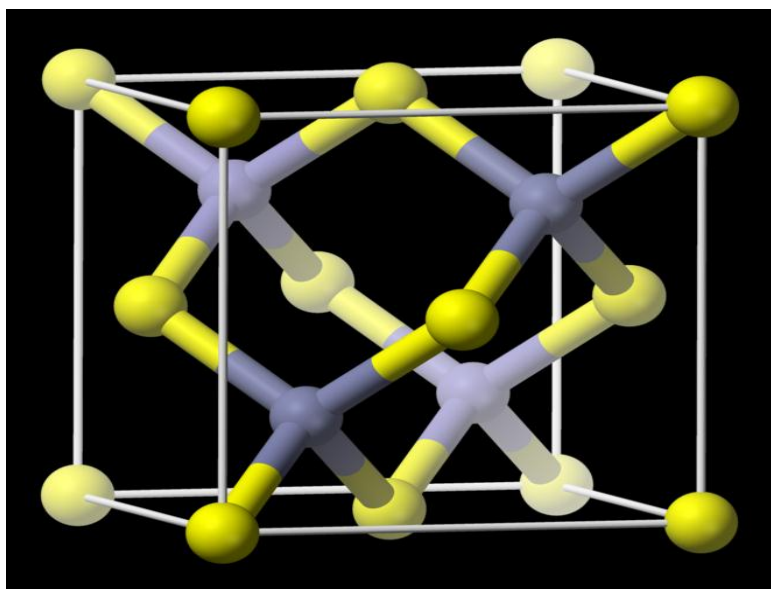
En yaygın bilinen yarı iletkenlerden biri olan Galyum fosfürün üretiminde fosfor kaynağı olan fosfin ( $\text{PH}_3$ ) kullanılmaktadır.



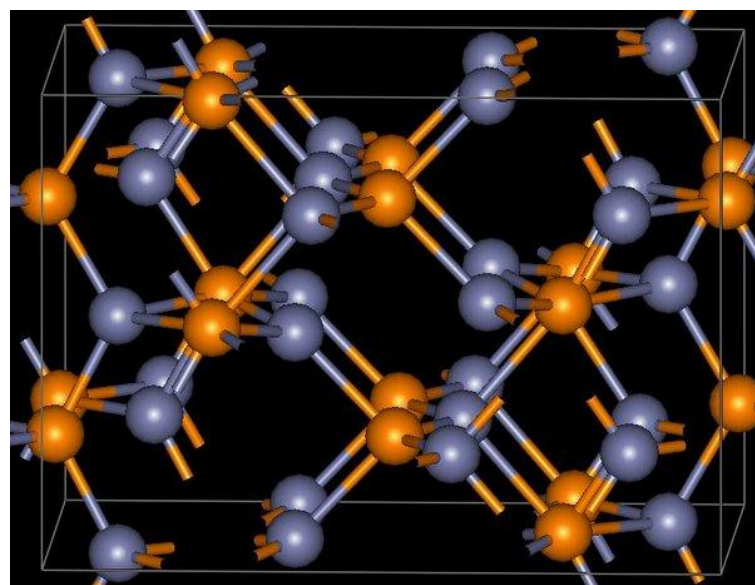
# Bazı Metal Fosfitler ve Özellikleri

<u>Metal Fosfat</u>	<u>Kullanım Alanı</u>	<u>Kimyasal Formülü</u>	<u>Fiziksel Yapısı</u>	<u>Ölümcül Doz</u>
Alüminyum	İnsektisit Rodentisit	AlP	Sarı veya Koyu Gri Kristal	20mg/kg
Çinko	İnsektisit Rodentisit	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Gri tetragonal kristal	4-5 g
Magnezyum	İnsektisit Rodentisit	Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Sarı-Yeşil Kristal	10.4mg/kg
Kalsiyum	Rodentisit	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Kırmızı-Kahverengi Kristal Toz	8.7mg/kg





AlP



Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>



Kemirgen öldürücü (Rodentisit) olarak kullanılan Alüminyum Fosfit koyu gri ve koyu sarı kristal şeklinde sentezlenebilir. Katı halde üretilen Alüminyum Fosfit büyük tabletler halinde veya ilaç kutuları gibi plastik kaplamalı malzemelerde küçük tabletler halinde saklanır.

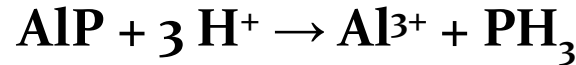


Çinko Fosfit ise çelik grisi renkte kristal toz halinde sentezlenir. Sentez sırasında Çinko ve fosfor direk karıştırılarak çinko fosfit bileşiği elde edilir. Çinko Fosfit, Alüminyum Fosfite oranla daha zayıf bir kemirgen öldürücüdür.



# Zehirlenme Nasıl Başlar ?

Metal Fosfit bileşikleri ( $\text{Na}_3\text{P}$  ,  $\text{AlP}$ ) rodentisit ve insektisit olarak yüksek oranda kullanılırlar. Bir defa yutulduğunda bu metal fosfit bileşikleri midedeki hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) ile zehirli fosfin gazı oluştururlar. Fosfin gazının oluşumundan itibaren kısa süre sonra ölüm gerçekleşir.



1990'lı yıllardan itibaren fosfin zehirlenmelerinde önemli bir artış meydana gelmiş ve intihar amaçlı metal fosfit bileşikleri kullanımı sonucu ölümler meydana gelmiştir. Bu ölümler özellikle Hindistan'da çokça gözlenmiş ayrıca Fransa, Almanya, İran ve Türkiye'den de zehirlenme vakaları görülmüştür.

Metal Fosfitlere canlılar iki şekilde maruz kalmaktadır. En sık rastlanan durum intihar amaçlı kullanımlardır, bunun haricinde kazara tüketilen durumlar da sıklıkla görülmektedir.

- Zehirlenme durumları genel olarak yiyecek tüketiminde, yiyeceklerin imalatında Alüminyum Fosfite maruz kalmaları halinde görülmektedir.
- Deri yoluyla oluşan zehirlenmeler Alüminyum Fosfit zehirlenmelerinde pek yaygın değildir. Çünkü Alüminyum Fosfit normal şartlarda katı bir bileşiktir.
- Diğer bir zehirlenme yolu da metal fosfitlerin üzerinde oluşan nem tabakasının meydana getirdiği fosfin gazının solunmasıdır.

Temel olarak fosfin zehirlenmeleri Őu Şekilde zetlenebilir; Metal Fosfitlerin vücuda alınmasıyla birlikte vücutta fosfin gazına dönüŐür, ardından mide ve bağırsaklar yardımıyla kana karıŐır, bir kısmı kapı toplardamar ile karaciğere taŐınır. Ayrıca hızlı bir biÇimde akciğerler tarafından da tutulur.

# *TEŞEKKÜRLER...*

*Mertcan ÖZEL*

*09090296*



# FOSFİN ZEHİRLENMESİ

## TEDAVİ YÖNTEMLERİ



# Tedavi Yöntemleri

- Metal fosfit yutulur ise, aktiveştirilmiş odun kömürü ile bulamaç (kg vücut ağırlığı başına 1 gram odun kömürü) uygulanabilir.
- İlk 1 saat içinde, mide yıkaması dışındaki en uygun yöntemdir.

# Tedavi Yöntemleri

- Aktifleştirilmiş odun kömürü, sorbitol(elma, kuru erik, kiraz ve üzüm gibi taneli meyvelerde bulunan bir karbonhidrat) süspansiyon veya sodyum bikarbonat çözeltisi olarak ağızdan tatbik edilmelidir.
- Süt, yağ veya tuzlu emetikler(kusma yaratan) oral verilmemelidir.

# Tedavi Yöntemleri

- Metabolik asidoz (metabolik veya diğer sebeplerle veya aşırı bikarbonat kaybına bağlı artmış hidrojen üretimi sonucu oluşur) sodyum bikarbonat ve şoka uygun vazopressör ile tedavi edilmelidir.
- Hastayı destekleyici tedavi ile birlikte serum fizyolojik doz da verilmesi uygundur.

# Tedavi Yöntemleri

- Magnezyum sülfat, sodyum bikarbonat, kalsiyum glukonat intravenöz(damar içine enjekte), aynı zamanda bir alternatiftir.
- Intravenöz magnezyum sülfat ile spesifik bir tedavi tavsiye edilir.

# Tedavi Yöntemleri

- Bilinen spesifik antidotu(zehiri etkisiz kılan madde) yoktur, ancak metal fosfit zehirlenmesi için kullanılabilir.
- Hindistan cevizi yağı olumlu bir klinik öneme sahiptir ve insanlarda akut alüminyum fosfit zehirlenmelerde panzehir olarak kullanıldığı sonucuna varılmıştır.

# Tedavi Yöntemleri

- Hayvan çalışmalarında, melatoninin beyin ve akciğeri, farelerde ise karaciğeri fosfin oksidatif hasara karşı koruduğunu göstermiştir.
- Glutasyon farelerde fosfin oksidatif hasarı koruyucu bir faktör olarak önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

# Tedavi Yöntemleri

- **Ürün göze kaçarsa:** Üst ve alt gözkapaklarını arada bir kaldırarak gözler bol suyla durulanır.
- **Ürün ciltle temas ederse:** Madde giysiden ve ayakkabıdan silkeleyerek veya fırça yardımıyla atılır ve giysilerin yıkanmasından önce havalandırılacakları iyi havalandırılmış bir yere alınır.
- Giysiler araç veya odalar gibi kapalı alanlarda bırakılmaz. Kirlenmiş cilt sabun ve suyla yıkanır.



# Tedavi Yöntemleri

- **Alınırsa/Yenilirse:** Hemen bir doktora başvurulur. Kişi temiz havada ve sıcak tutulur.
- Ağız yolu ile fosfür alındığında, midede zehirli fosfin gazı açığa çıktığından hasta kusturulmaz.
- Kusma durumunda, özellikle kapalı alanlarda ikincil bulaşım açısından dikkatli olunmalıdır.

# Tedavi Yöntemleri

- **Solunursa:** Kişi temiz havaya çıkarılır. Vücutu sıcak tutulur ve kişinin rahat nefes alması sağlanır.
- Solunum durduysa, suni teneffüs uygulanır.

# Tedavi Yöntemleri

- Günler veya haftalar boyunca tolere edilen seviyenin üzerinde yoğun maddeye maruz kalmak zehirlenmeye yol açabilir.
- Şiddetli zehirlenme durumunda, oksijen ve kardiyak ve de dolaşımsal uyarıcılar tavsiye edilir(yoğun bakım).



TEŞEKKÜRLER

# Fosfin Analizi

**Ece Tükenmez**

**090090203**

# Neler Analiz Edilir?

Fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Alüminyum Fosfit (ALP)

Alüminyum Hidroksit (Alüminyum fosfit +Su)

Çinko Fosfit ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ )

# Analiz Yöntem Çeşitleri

- Kalsiyum Asetat Çözeltisi Metodu
- Molibden Mavisi Metodu
- Çeşitli Dedektörler
- Gümüş Nitrat Emdirilmiş Test Kağıtları
- X ray Elektron Spektrometresi
- X ray Floresans Analizi
- ETAAS (ElektroTermal)
- ICP:MS Inductive Coupled Plasma – Mass Spectroscopy
- HeadSpace Gas Chromatography
- GC Mass Spectroscopy
- Nötron Aktivasyonu Analizi

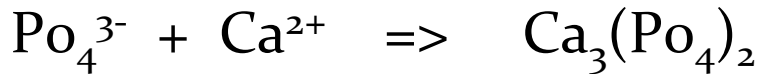


# FOSFAT ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) :

Lityum dışında, alkali metal fosfatları ve amonyum fosfat suda çözünürler.

Suda çözünmeyenlerse, kuvvetli asitlerde çözünürler.

## a) Kalsiyum asetat çözeltisi $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$



## b) Amonyum molibdat çözeltisi $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Fosfomolibdik asit + indirgen molibden mavisi

renk siddetleri → spektrofotometre cihazı

Kuvvetli yükseltgen ile renk siddeti, tayin doğruluğu



# Çeşitli Dedektörler

## Elektrokimyasal sensörler

(Draeger MiniWarn,  
ATI PortaSens II, Lumidor MicroMax,  
Draeger PacIII, MSA Dedektör,  
Bedfont monitör)

## Dräger Ölçüm Cihazı

- Çok kısa difüzyon yolları
- Sensör hızlı
- Elektrokimyasal reaksiyonların gösterimi



- Bireysel yapılan ölçümlerde
- Çok uzun aralıklı ölçüm
- Ucuz kullanımı çok kolay
- Kesin sonuç
- Kalibrasyon ✘
- Belirli bir gaz ya da buhara karşı renk göstererek tepki veren kimyasal maddeler içerir.
- Gaz ölçüm tüpü pompası
- Az miktardaki gaz
- Tüp üzerindeki göstergeler



Dräger Ölçüm Tüpleri

# Alüminyum Fosfit (ALP)

Alüminyum fosfit :

- Haplarda (ilaç) ana madde
- Çeşitli vücut sıvısı ve deride matriks

➤ AgNO<sub>3</sub> emdirilmiş kağıt testi:

Örnek+ su , asitlendirme ,su buharı damıtması →  
gümüş nitrat %1 lik → **Siyah renk** + nitrik asit

Kaynatma (renksiz olana kadar) →

Amonyum molibdat çözeltisi → **Sarı çökelti**

➤ Dimetil emdirilmiş karma gösterge kağıt :

sarı (% 0,05), kresol kırmızı (% 0.1) ve cıva klorür (%  
1) metanol → **Kırmızı renk**

Nitel ve nicel analizler için ayrıca ;

- X-ray Elektron Spektrometresi, X-ray fluoresans Analiz Yöntemi ve X-ray difraktometresi → **Gravimetrik + Volumetrik Metotlar**
- Kemiklerdeki alüminyum analizi için Elektro Termal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (**ETAAS**)  
→ Serum + diyaliz sıvısı
- Inductive Coupled Plasma – Mass Spectroscopy (**ICP-MS**).

# X-ray Fluoresans Spektrometresi



RIGAKU ZSX Primus II XRF

# X-Işını Difraktometresi (XRD)



RIGAKU MiniFlex  
XRD

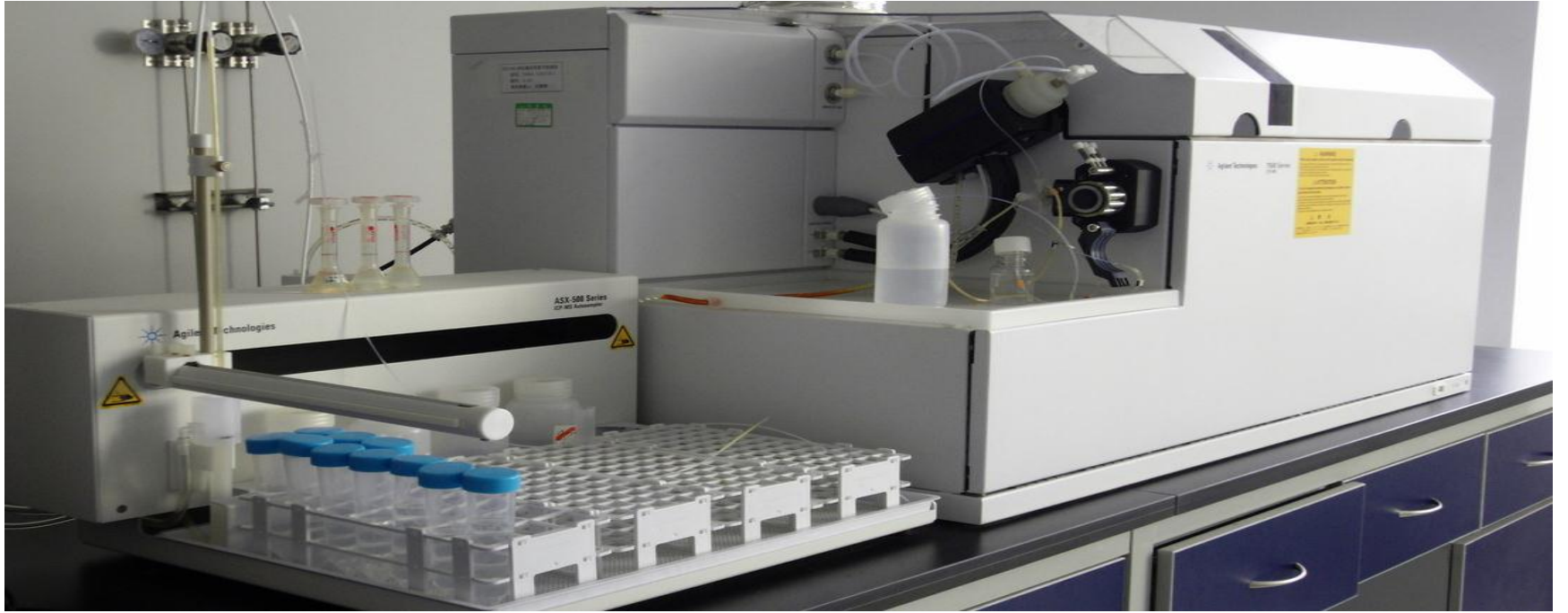


# ETAAS (Perkin Elmer)

Perkin Elmer Electrothermal  
Atomic Absorption Spectrophotometer

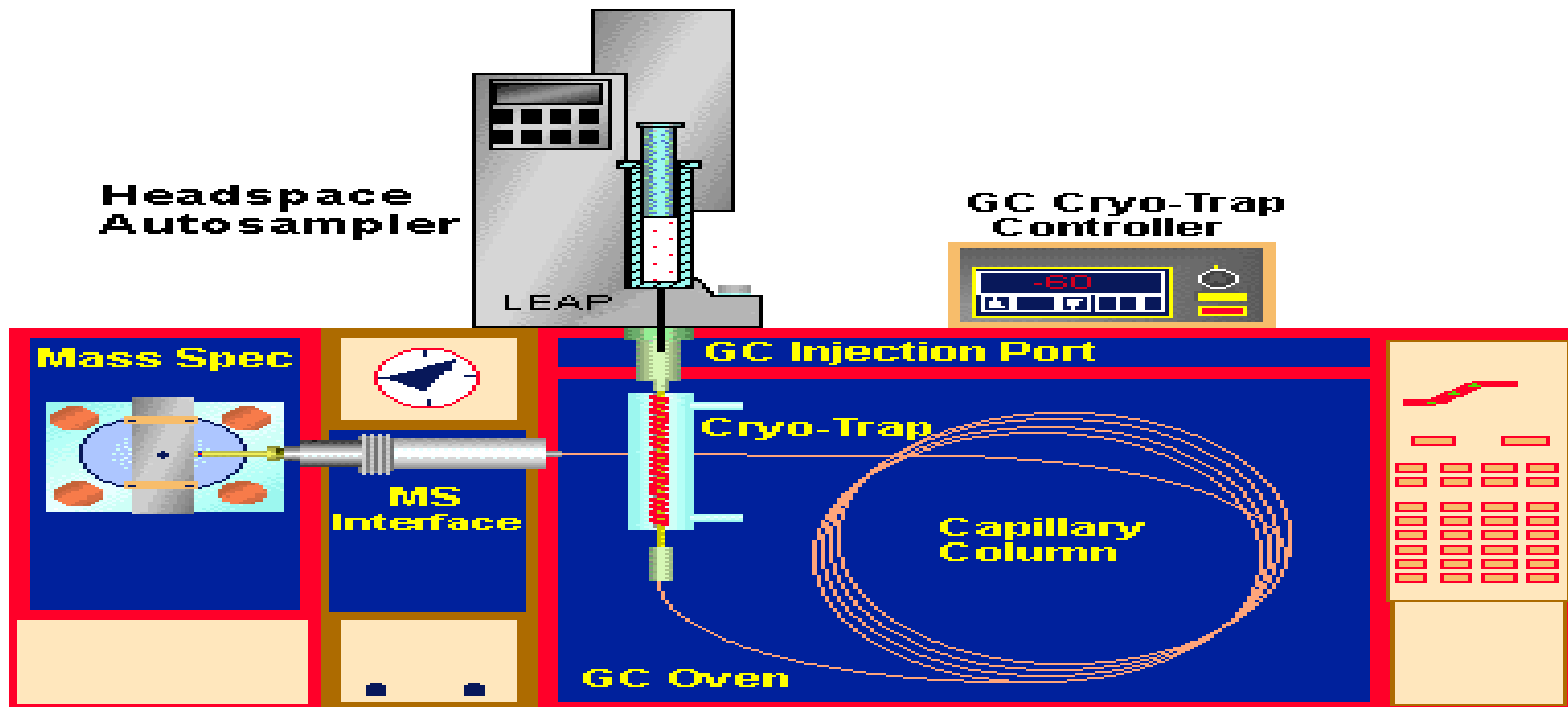


# Inductive Coupled Plasma – Mass Spectroscopy (ICP-MS)



Kati ve sivi örnek  
hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel  
ya da yarı-niceliksel olarak ölçüm

# Head Space Gaz Kromatografi

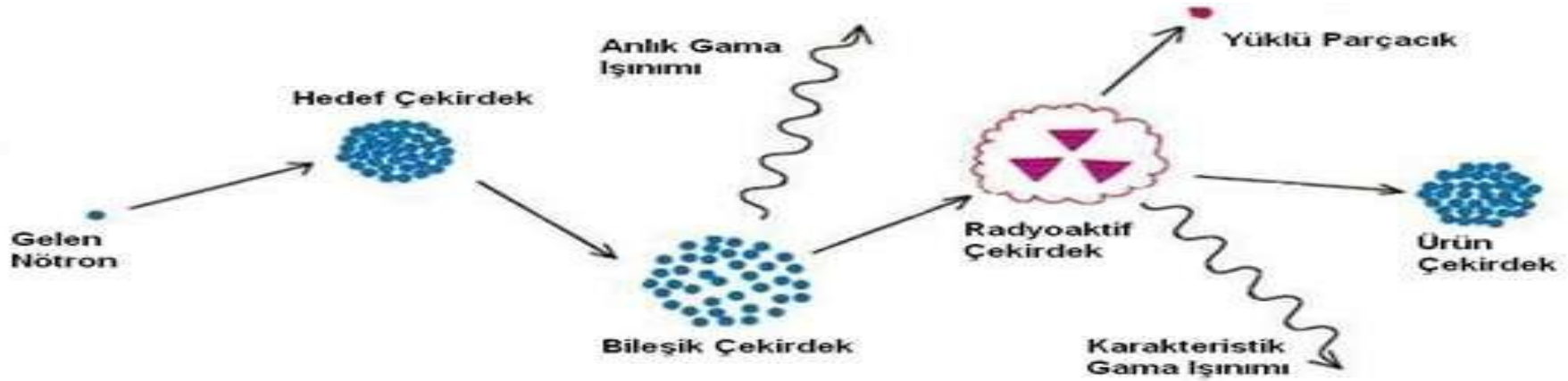


# HS GC özellikleri

- Azot fosfor dedektörü
- Alev fotometrik dedektör
- Azot Gazı :Taşıyıcı Gaz
- Taşıyıcı gaz akış hızı :30 ml/min.
- Kolon sıcaklığı: 80 °C
- Head-Space; analit matrislerden izole edilir

# Çinko Fosfit (zirai besinlerdeki)

- Nötron Aktivasyon Analizi



# İnsan Vücudunda Fosfin Ölçüm Değerleri

- Kan -üre -böbrek -karaciger -kalp örnekleri
- **Kan ve ürede fosfin bulunmaz**
- Fosfin konsantrasyonları;
- Beyin: 94 ml/g ,
- Böbrek: 41 ml/g
- Karaciger: 24 ml/g

# Referanslar

- ‘ICP-MS nedir?’ Hacettepe Üniversitesi.  
<http://www.icp.hacettepe.edu.tr/nedir.shtml>
- ‘X-RAY FLOURESANS SPEKTROMETRESİ VE DİFRAKTOMETRESİ ‘  
Biyomalzeme ve Arastirma Karakterizasyon Laboratuvari.  
[http://www.biomaterials.itu.edu.tr/XRF\\_XRD.html](http://www.biomaterials.itu.edu.tr/XRF_XRD.html)
- ‘Nötron Aktivasyon Analizi’ ITU Enerji.  
<http://www.enerji.itu.edu.tr/Icerik.aspx?sid=9558>
- Manura, John J. ‘*Introduction*’ Analysis of Volatile Organics In Soils By Automated Headspace GC.
- Bumbrah, Kanchan, Kishan, Sharma, Sodhi(2011). *Phosphide poisoning: A review of literature*. [www.elsevier.com/locate/forsciint](http://www.elsevier.com/locate/forsciint)
- *Head Space Analysis*. <http://www.chromatography-online.org/topics/head/space/analysis.html>

TEŞEKKÜRLER...