



Fosfor Tayini ***Phosphorus***

A. METODUN KAYNAĞI: Standard Methods, 1989, 4500 P C.

B. METODUN ÖZETİ-UYGULANABİLİRLİĞİ VE GENEL BİLGİLER

Fosfor tayini çevre mühendisliği uygulamalarında gittikçe önem kazanmaktadır. Sularda fosfor fosfat olarak bulunur. Özellikle anorganik fosfat bileşikleri veya suların dehidrate olmuş şekilleri olan polifosfatlar çevre mühendisleri için önemlidir.

Bitkilerin gelişmesi için optimal miktarlarda bulunması gerekli besin maddeleri, karbon, azot ve fosfordur. Karbon ve azot atmosfer gibi doğal mekanizmalar tarafından kazanılmaktadır. Liebig'in Minimum Yasası'na göre, göllerde sınırlayıcı element fosfordur.

Bir göle fosfor girdisinde ani bir artış olduğu zaman, azot ve karbon yönünden bir kısıtlama varmış gibi görünürse de uzun vadede bu eksiklikler giderilerek, fosfor konsantrasyonu ile orantılı bir fitoplankton büyümesi gerçekleşmektedir. Büyüme, sudaki birbirleriyle bağlantılı pek çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri içermektedir. Bazı gözlemler *N/P* oranına bağlı olarak alg türlerinde de değişim olduğunu ortaya koymuştur. Düşük *N/P* oranında mavi-yeşil alglerin çoğaldığı, fosfor kontrolü yapılması durumunda gözlenen *N/P* oranlarında ise azot bağlayan mavi-yeşil alglerin, daha az olumsuz etki yapan türlere doğru kayma olduğu belirtilmişti.

Alglerin büyümesinde etkili olan fosfor:

%76 Tarımsal alanlarda yapılan gübrelemelerden,

% 7 deterjanlardan,

% 3 kaplamacılık ve cilalardan,

% 3 hayvan atıklarından ve

% 11 diğer kullanımlardan kaynaklanmaktadır.

Fosfor doğada, bitki ve özellikle hayvanların gövde yapısında (hücre ve dokular) bulunan önemli bir elementtir. Su ekosistemindeki fosfor ise biyokimyasal ve kimyasal dengenin anahtar elemanlarından biridir. Sularda fosfor çeşitli fosfor bileşikleri şeklinde



bulunur ve gerek doğal su ortamında gerekse atık su ortamında gerçekleşen pek çok reaksiyona girer. Göl sularında bulunan fosforun büyük bir kısmı (%90) organik fosfor olarak canlıların hücre yapısında ve ölü organik maddeler içerisinde bulunur. Kirlenmiş doğal göllerde toplam fosfor konsantrasyonu 1 µP/l kadardır. Dağlık kesimlerdeki göllerde fosfor konsantrasyonu genellikle düşüktür. Buna karşın bataklık ve humusça zengin göllerinde ise fosfor konsantrasyonu yüksektir.

Göl suyundaki fosfor ve çözülmüş oksijen konsantrasyonları, birbirleriyle yakından ilgilidir. Gölde anaerobik şartlar hakim olduğunda su-sediment ara kesitinde indirgen koşullar oluşur ve sedimentte depolanmış olan fosfor serbest hale geçer.

Bentik fosfor döngüsünde, sediment ile su arasındaki fosfor alışverişi sürekli bir denge halindedir. Bu döngü (fosforun sedimentten suya geçişi ile yeniden sedimente dönmesi) fizikokimyasal ve metabolik etkiler altında gerçekleşir.

Sediment, göl suyuna kıyasla daha fazla fosfor taşıyabilir. Bu dolaşımında; sedimentin fosforu belirli bir süre tutabilmesi, göl suyunun durumu ve sediment içinde yaşayan canlılar önemli etkenlerdir. Fosforun sediment içinde dağılımında bakterilerin, mantarların, planktonların ve çeşitli omurgasızların etkisi olmakla beraber tabanda yaşayan balıkların da etkileri vardır.

Fosfatın, tarımda, endüstride ve evlerdeki kullanımı son bir kaç yılda hızlı bir artış göstermiştir. Fosforun karadan denize doğru akışındaki artış, nehir ve göllerdeki fosfor konsantrasyonunun artmasıyla sonuçlanmıştır. Fosfatın, sediment ile sudaki dağılımı göldeki üretim ile yakından ilgilidir. Yüzeysel suların tortularında, ötrofik göl ve körfezlerin dip kısımlarında oldukça fazla miktarlarda fosfat bulunmaktadır. Organik fosfor, kalsiyum, alüminyum ve demir bileşikleriyle fosfatın doğrudan çökmesi veya tortular ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşabilir. Killer de fosfat taşıyıcı olarak davranabilirler.

Besin maddesi olarak 1 mg fosfor, 100 mg alg biyokütlesinin üretimine neden olmaktadır. Bu biyokütlenin derin katmanlara çökmesinden sonra ise mineralizasyonu için yaklaşık 140 mg/l çözülmüş oksijen gerekmektedir.

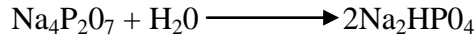
Bir drenaj alanından yüzeysel sulara verilen fosfor miktarı:

- Yöredeki nüfus yoğunluğuna,
- Tarımsal gübreleme yöntemleri ve gübreleme sıklığına,
- Hayvancılığa,
- Toprağın yapısına ve Bitki örtüsüne,
- Atıksu toplama ve arıtma sistemlerine, bağlıdır.



Çevre Mühendisliği Uygulamalarında Önemli Olan Fosfor Bileşikleri

Çevre mühendisliği uygulamalarında en sık rastlanan fosfor bileşikleri Tablo 1' de özetlenmiştir. Polifosfatlar, birden fazla ortofosfat molekülünden su çıkması ile elde edilen dehidrate şekiller olduğundan, su ortamında zamanla hidrolize uğrar ve orto hallerine geri dönerler.



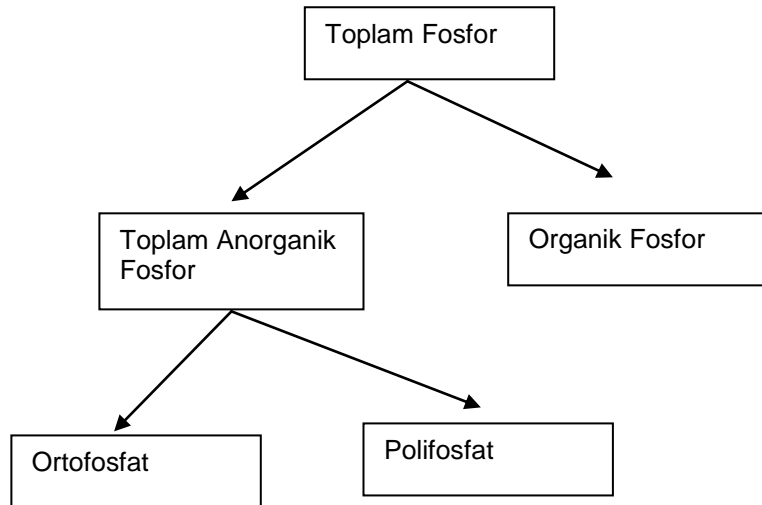
Bu dönüşüm olayının hızı, sıcaklığın bir fonksiyonudur ve sıcaklık kaynama noktasına yaklaştıkça hız artar. Hidroliz olayının hızı, aynı zamanda pH'm düşmesi ile artırılabilir. Kompleks fosfatların hidrolizi; aynı zamanda bakteriyel enzimler vasıtası ile de olmaktadır. Bu nedenle temiz sularda dönüşüm hızı, atıksulara oranla daha az olmaktadır.

Tablo 1. Çevre mühendisliği uygulamalarında sık rastlanan fosfor bileşikleri

İSMİ	FORMÜLÜ
<u>Ortofosfatlar</u> <ul style="list-style-type: none">• Tri sodyum fosfat• Di sodyum fosfat• Mono sodyum fosfat• Diamonyum fosfat	Na_3PO_4 Na_2HPO_4 NaH_2PO_4 $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$
<u>Polifosfatlar</u> <ul style="list-style-type: none">• Sodyum heksametafosfat• Sodyum tripolifosfat• Tetrasodyum pirofosfat	$\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$ $\text{Na}_5 \text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Fosfor veya Fosfat Tayin Yöntemleri

Çevre mühendisleri çoğunlukla suda mevcut toplam fosforu oluşturan orto, poli ve organik fosfor miktarlarını bilmek isterler.





Kompleks polifosfatların tayininde suya derişik sülfürik asit eklenip; yeterince kaynatmak sureti ile ortofosfata dönüştürmek ve ortofosfat tayinini standart yöntemle göre yapmak gerekir. Böylece bulunan toplam anorganik fosfordan asitle kaynatma suretiyle bulunan ortofosfatlar çıkarılırsa, aradaki fark hidrolize olmuş olan polifosfatları verir.

Ortofosfat Tayini

Ortofosfat şeklindeki fosfor ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}); kantitatif olarak gravimetrik, volumetrik veya kolorimetrik metodlar vasıtasıyla ölçülebilir. Fosfor büyük miktarlarda, bulunduğunda gravimetrik yöntemler uygulanır. Volumetrik yöntem; fosfat konsantrasyonu 50 mg/L'yi aştığı zaman uygulanır. Fakat bu kadar yüksek seviyelere, çamur çürütücü üst sıvısı ve kazan sulan haricinde pek sık rastlanmaz. Tayin yöntemi, çökeltme filtrasyon, çökeleğin dikkatle yıkanması ve titrasyon adımlarını içermektedir, işlem zaman alıcı olduğundan, çoğunlukla bunun yerine kolorimetrik yöntem tercih edilir. Ortofosfatları ölçmek için 3 kolorimetrik yöntem kullanılabilir. Bunlar prensip olarak aynıdır, fakat son renk gelişimi için ilave edilen madde farklıdır.

Polifosfatların Tayini

Polifosfatlar; numunelerin derişik sülfürik asit ilavesi ile asitlendirilmelerinden sonra, en az 90 dakika kaynatılmak sureti ile orto-fosfatlara dönüştürülür. Hidroliz reaksiyonu ısıtma vasıtası ile hızlandırılabilir. İlave edilen aşırı asit, amonyum molibdat çözeltisi ilavesi ile işleme başlamadan önce nötrale edilmelidir. Oluşan ortofosfat, herhangi bir ortofosfat tayin yöntemi yardımı ile ölçülebilir. Numunede tayin edilmiş anorganik toplam fosfatların miktarından ortofosfatların miktarı çıkartılarak, polifosfatların miktarı tayin edilebilir.

$$\text{Toplam Anorganik fosfat} - \text{Ortofosfat} = \text{Polifosfat}$$

Organik Fosfor Tayini

Çevre mühendisliğinde endüstriyel atıksulardaki ve çamurlardaki organik fosfor miktarının ölçümü de önem taşır. Bu analiz, organik maddenin parçalanarak fosfat iyonu şeklinde açığa çıkarılması yoluyla yapılabilir. Organik madde standart metotlardaki "parçalanma" işlemlerine göre parçalanabilir. Kullanılan oksitleyici madde perklorik asit, sülfürik asit - nitrik asit karışımı veya persülfat olabilir. Perklorik asit en şiddetli parçalayıcı olmakla beraber, en tehlikeli olanıdır. Bu nedenle perklorik asitle parçalama sırasında çok dikkatli çalışmak gereklidir. Parçalama işlemi bittikten sonra, açığa çıkan fosforun ölçülmesi, ortofosfatlara uygulanan herhangi bir yöntem yardımı ile yapılabilir. Organik fosfor tayininde, fosforun tüm halleri (toplam fosfor) ölçülür. Burada organik fosfor aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\text{Toplam Fosfor} - \text{Anorganik Fosfor} = \text{Organik Fosfor}$$



Fosfor Verilerinin Kullanımı

Fosfor verileri çevre mühendisliği uygulamalarında, yaşam proseslerinde fosforun önemi nedeni ile gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Geçmişte fosfor verileri, su şebekelerinde korozyonu önlemek ve kazanlarda kireç tabakası oluşumunu kontrol etmek üzere kullanılmaktaydı. Bugün ise fosfor, yüzeysel suların biyolojik üreme potansiyelini saptamak ve alıcı sulara deşarjda fosfor limitlerini ortaya koymada bir faktör olarak ele alınmakta ve değerlendirilmektedir. Özellikle göllere, rezervuarlara verilebilecek fosfor miktarları için kesin limitler konulmuştur. Fosfor tayinleri atıksu arıtma tesisi çalışmalarında ve nehir kirlenmesi kontrol alanlarında rutin bir işlem olarak yapılmaktadır. Fosforun biyolojik arıtmada, besi maddesi olarak görev yapması nedeni ile birçok endüstriyel kullanılmış su arıtma tesislerinde yeterli olup olmadığının kontrolü gerekmektedir. Yeterli seviyede bulunmaması durumunda ilave edilmesi gereklidir.

E- VANADOMOLIBDOFOSFORİK ASİT KOLORİMETRİK METODU İLE FOSFOR TAYINI

Yöntemin Prensibi

Asidik koşullar altında fosfor amonyum molibdat ile reksiyona girerek molibdo fosforik asit oluşturur. Oluşan asit vanadyum ile aratan konsantrasyonlarda sarı renk verir.

Araç ve Gereçler

Spektrofotometre
Cam malzeme

Reaktifler

Vanadomolibdat reaktifi (Renk Geliştirici) (A Çözeltisi + B çözeltisi + 70 mL safsu)

A çözeltisi:25 gram amonyum molibdat 300 mL suda çözülür.

B çözeltisi:1,25 gran amonyum metavanadat 300 mL suda ısıtılarak çözülür soğuduktan sonra 330 mL derişik hidroklorik asit eklenir.

Stok fosfat çözeltisi: 219,5 mg susuz KH_2PO_4 litre safsuda çözülür. Bu çözelti 50 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ eşittir.

Standart çözeltilerin hazırlanması:Stok çözeltden 10 mL lik tüplere içerisinde 1, 2, 4 ,8, 10 mg/L fosfor olacak şekilde seyreltmeler yapılır üzerine 2 mL renk geliştirici eklenir. Geri kalan kısım saf su ile tamamlanır. *Örnek: 1 mg/L fosfor standardı için; 50 mg/L * X mL = 1 mg/L *10 mL den. 0,2 mL stok çözeltden alınır 2 mL renk geliştirici eklenir daha sonra 10 mL ye saf su ile tamamlanır.*

Örneklerin Hazırlanması: Numunelerden 7 mL alınarak üzerlerine 2 mL renk geliştirici 1 mL safsu eklenir.



İşlem: Hazırlanan standart çözeltilerden kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra bilinmeyen numunenin absorbansı okunarak derişimi bulunur. Bulunan derişim 10/7 ile çerpılır.

KAYNAKLAR

Peker, İ., Çevre mühendisliği Kimyası, BİRSEN YAYINEVİ. ISBN: 9755114955, İstanbul, 2007.

Samsunlu, A., Çevre Mühendisliği Kimyası, BİRSEN YAYINEVİ. ISBN: 975-511-427-0, İstanbul 2005.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). 20th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

Elazığ Üniv. Çevre Mühendisliği Bölümü, "Fosfat Tayini" Çevre Kimyası Lab. Deney Föyü, 2004.