



LOGO.ADAM96.COM

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بابل

كلية العلوم

قسم علوم الكيمياء

تقدير الكالسيوم في الماء باستعمال مطيافية الامتصاص اللهبى

بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم قسم الكيمياء كجزء من متطلبات نيل شهاده البكالوريوس

في علوم الكيمياء للعام الدراسي 2021-2022 م

اعداد الطالبة : هدى محمد حسين عبيد

باشراف : أ.إيناس جليل مهدي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{ وَمَا أُوتِيتُمْ مِّنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا }

الاسراء 85

صدق الله العلي العظيم

الأهداء

الى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب

الى كم كلت انامله ليقدّم لنا لحظة سعادة

الى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم

(والدي العزيز)

الى القلب الكبير

الى من ارضعتني الحب و الحنان

الى رمز الحب و بلسم الشفاء

الى القلب الناصع بالبياض

(والدتي الحبيبة)

الى القلوب الطاهرة الرقيقة و النفوس البريئة

الى رياحين حياتي اخوتي

الى الاجساد التي سكنت تحت تراب الوطن الحبيب

المغفره بدماء الشهداء

الى من بذلوا كل جهد و عطاء لكي اصل الى هذه اللحظه

اساتذتي الكرام ولا سيما الاستاذة الفاضله ايناس جليل مهدي

اليكم جميعاً اهدي هذا العمل .

شكر و تقدير

الحمد لله و الشكر على ما من به علي من نعمة في اتمام هذا البحث
والصلاه والسلام على رسول الله واله الطيبين الطاهرين
لا يسعنا بعد الانتهاء من هذا البحث الا ان اتقدم
بجزيل الشكر و عظيم الامتنان الى اساتذتي الفاضلة
الأستاذة :

ايناس جليل مهدي

التي تفضلت بالاشراف على هذا البحث حيث قدمت لي كل النصيح
والارشاد طيلة فترة الاعداد فلها مني كل الشكر و التقدير
كما يفوتني ان اتقدم بجزيل الشكر والعرفان لكل من
عماده كلية العلوم و رئاسة قسم الكيمياء و جميع اساتذتي
الذين بذلو كل جهد و عطاء لكي نصل الى اعلى مستويات العلم
وكل اصدقائي و زملائي في داخل الحرم الجامعي و خارجه
لهم مني كل الشكر و التقدير ..

الخلاصة

تم دراسة تراكيز عينات مختلفة من الماء لتقييم مدى ملائمة هذه المياه للاستهلاك البشري من خلال تقدير تراكيز بعض الايونات فيها و مقارنتها بالقيم المرجعية .

لأجل ذلك جمعت عينات من مياه الشرب في وحدات المعالجة المنتشرة في انحاء البلدية و قدر فيها تركيز ايونات الكالسيوم باستخدام جهاز مطيافيه الامتصاص الذري اللهي .

و كان متوسط النتائج التي تم الحصول عليها هي 12 لمياه النهر

وكانت اعلى قيمة تم الحصول عليها 23 (للمياه الناتجة في المعمل)

و اقل قيمة هي 7 (مياه الأروو) و متوسط القيم 4 (للأسالة)

و جميع القيم لم تتجاوز الحد المسموح به طبقاً للمواصفات القياسية البيئية العالمية

قائمة المحتوى

الصفحة	الفصل الأول	الرقم
1	المقدمة	1.1
2	الكالسيوم	1.2
2	الخواص العامة للكالسيوم	1.2.1
3	الخواص الفيزيائية للكالسيوم	1.2.2
3	الخواص الكيميائية للكالسيوم	1.2.3
4	اهمية الكالسيوم	1.2.4
4	استخدامات الكالسيوم	1.2.5
5	القياس الضوئي للهب	1.3
5	مكونات مقياس ضوء الالهب	1.3.1
6	طريقة عمل مقياس ضوء الالهب	1.3.2
6	مزايا مقياس ضوء الالهب	1.3.3
7-6	سلبيات ضوء الالهب	1.3.4
7	التطبيقات العملية لقياس ضوء الالهب	1.3.5
8	الموصلية الكهربائية للماء	1.4
9	قياس حامضية الماء	1.5
9	مبدأ عمل جهاز قياس الحموضة	1.5.1
الفصل الثاني (الجزء العملي)		
11	تقدير الكالسيوم في الماء باستعمال جهاز مطياف الالهب	1.1
12	ايجاد حجم كلوريد الكالسيوم القياسي	1.2
13	ايجاد حجم المحاليل القياسية	1.3
15	قيم الدالة الحامضية التي تم قياسها لنماذج الماء المختلفة	1.4
16	قيم التوصيلية التي تم قياسها لنماذج الماء المختلفة	1.5
17	المناقشة	1.6
20- 19-18	المصادر	1.7

الفصل الأول

1.1 المقدمة :

طيف الانبعاث لعنصر أو مركب كيميائي هو طيف ترددات الأمواج المغناطيسية المنبعثة بسبب انتقال الذرات أو الجزيئات من حالة طاقة مرتفعة إلى حالة طاقة منخفضة. طاقة الفوتون المنبعثة تساوي فرق الطاقة بين الحالتين هناك الكثير من الانتقالات الإلكترونية المحتملة لكل ذرة ولكل انتقال فرق طاقة خاص به مجموعة الانتقالات المختلفة تلك تؤدي إلى انبعاث أطوال موجية مختلفة، ويختلف طيف الانبعاث لكل عنصر عن الآخر وبالتالي يمكن استخدام المطيافية لتحديد العناصر الموجودة في تركيب غير معروف .⁽¹⁾

ويتم تقدير العنصر عن طريق تقدير كثافة الانبعاث الذري و ذلك من خلال تحويله من الصورة المرتبطة الى الصورة الذرية الحرة بالطاقة الحرارية ثم بمزيد من الطاقة يتحول الى الحالة المثارة واثناء رجوع الذرات المثارة لحالتها العادية تخرج طاقة الاثارة في صورة انبعاث اشعاعي خطي مميز لكل عنصر حيث يعبر كل شعاع (خط) عن احدى الانتقالات الالكترونية و هنا يميز كل عنصر بواسطه :

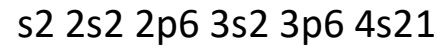
- عدده انتقالات الكترونية محددة : تقدير وصفي او كمي .

و تناسب كثافه خطوط الانبعاث مع عدد الذرات لكل عنصر : تقدير كمي .⁽²⁾

1.2 الكالسيوم :

الكالسيوم هو عنصر كيميائي رمزه Ca وعدده الذري 20 وهو ينتمي إلى الفلزّات القلوية الترابية، التي تقع في المجموعة الثانية للجدول الدوري للعناصر. يتميز هذا الفلزّ بنشاطه الكيميائي لذلك لا يوجد بشكله الحرّ في الطبيعة .

- الترتيب الكيميائي للكالسيوم :



المظهر : رمادي | باهت | فضي .⁽³⁾

1.2.1 الخواص العامة للكالسيوم :

الاسم , العدد , الرمز	كالسيوم , 20 , Ca
تصنيف العنصر	فلز قلوي ترابي
المجموعه , الدورة , المستوى الفرعي	s , 4, 2
الكتلة الذرية	40,078 غ.مول ⁻¹
توزيع الالكتروني	[Ar] 4s ²
توزيع الالكترونات لكل غلاف تكافؤ ⁽⁴⁾	2, 8, 8, 2

1.2.1 الخواص الفيزيائية للكالسيوم :

الكالسيوم فلزٌ فضي اللون ينصهر عند 842 °س ويغلي عند 1494 °س وهي قيم أعلى من نظيراتها من المغنسيوم والسترونشيوم وهما العنصران المجاوران للكالسيوم في مجموعة الفلزّات القلوية الترابية.⁽⁵⁾

للكالسيوم صلادة أكبر من الرصاص لكن يمكن قطعه بسكين عند تطبيق جهد مرافق من جهةٍ أخرى فإنّ لهذا الفلزّ موصليّة كهربائية أقلّ من نظيراتها في عنصرَي النحاس والألمنيوم .⁽⁶⁾

1.2.3 الخواص الكيميائية للكالسيوم :

بما أنّ للكالسيوم اثنين من إلكترونات التكافؤ في الغلاف الإلكتروني الخارجي (غلاف التكافؤ)، فهو بالتالي ثنائي التكافؤ فيميل الكالسيوم بسهولة إلى التخلّي عن هذين الإلكترونين وتشكيل أيون الكالسيوم Ca^{+2} المستقر لذلك فإنّ أغلب مركّبات الكالسيوم هي مركّبات أيونية والتي يكون فيها العنصر الفلزّي ثنائي التكافؤ.

يتفاعل الكالسيوم مع الماء بشدّة وبشكل سريع وينتج عن التفاعل هيدروكسيد الكالسيوم وغاز الهيدروجين.⁽⁷⁾

عندما يكون الكالسيوم بشكل مسحوقٍ ناعمٍ فإنّه يحترق بالهواء في حين أنّ الكمّيات الأكبر تكون ذات نشاط كيميائي أقلّ نسبياً ولكن الأمر يعتمد على الرطوبة النسبية فعندما تكون أقل من 30% يكون النشاط الكيميائي ضعيفاً .

من جهةٍ أخرى، ينحلّ فلز الكالسيوم في الأمونيا السائلة ليعطي محلولاً ذا لون أزرق غامق.⁽⁸⁾

1.2.4 أهمية الكالسيوم :

الكالسيوم عنصرٌ أساسي يحتاج إليه الجسد بكمّيات كبيرة وهو أساسي لصحة الأنظمة العضلية والدورانية والهضمية ولا غنى عنه في تكوين العظام ويدعم تخليق ووظيفة الخلايا الدموية على سبيل المثال ينظّم الكالسيوم انقباض العضلات والنقل العصبي وتجلط الدم ونتيجةً لذلك تُنظّم مستويات الكالسيوم داخل وخارج الخلية بإحكام بواسطة الجسد.⁹⁾

الكالسيوم فلز أساسي في تركيب العظام في جسد الإنسان والحيوان وكذلك عنصر أساسي في تركيب الأسنان وسلامتها . بالنسبة للأم الحامل ينصح خبراء التغذية بأن تتعاطى مع الغذاء ما لا يقل عن 1000 مليجرام (أي 1 جرام) من الكالسيوم أثناء الحمل وخلال السنة الأولى للرضاعة .¹⁰⁾

1.2.5 استخدامات الكالسيوم :

الاستخدام الأكبر للكالسيوم المعدني هو في إنتاج الصلب بسبب أفته الكيميائية القوية للأكسجين والكبريت ستخدم الكالسيوم كذلك في بطاريات السيارات التي لا تحتاج صيانة والتي يؤدي فيها استخدام 0.1% من سبيكة الكالسيوم - رصاص بدلاً من سبائك إثم - رصاص المعتادة إلى فقدانٍ أقلٍ للماء وتفريغ شحنة ذاتي أقل بسبب خطر التمدد والتشقق . تواجد معدن الكالسيوم في منظّفات المصارف حيث يعمل على توليد الحرارة .¹¹⁾

يمكن أن يُستخدم أيضاً لتخزين غاز الهيدروجين لأنه يتفاعل مع الهيدروجين لتشكيل هيدريد الكالسيوم الصلب الذي يمكن استخراج الهيدروجين منه بسهولة.¹²⁾

1.3 القياس الضوئي للهب (Flame photometer) :

1.3.1 مكونات مقياس ضوء اللهب :

1. مصدر اللهب:

الموقد الذي يوفر اللهب ويمكن استخدامه في شكل ثابت وفي درجة حرارة ثابتة.

2. البخاخات و غرفة الخلط :

تساعد على نقل المحلول المتجانس للمادة إلى اللهب بمعدل ثابت.

3. النظام البصري (المرشح البصري):

يتكون النظام البصري من ثلاثة أجزاء: المرآة المحدبة ، العدسة والمرشح. تساعد المرآة المحدبة على نقل الضوء المنبعث من الذرات وتركيز الانبعاثات على العدسة.

4. الكاشف :

يعمل على الكشف عن الضوء المنبعث وقياس شدة الإشعاع المنبعث من اللهب. بمعنى ، يتم تحويل الإشعاع المنبعث إلى إشارة كهربائية بمساعدة الكاشف.

الكهربائية

تناسب

شدة الضوء.

فالإشارات

المنتجة

طرديا مع

13()



1.3.2 طريقة عمل مقياس ضوء اللهب :

1. يتم تبخير المذيب أولاً خلفاً من ورائه الجزيئات الصلبة الدقيقة جداً.
2. تتحرك هذه الجزيئات الصلبة نحو اللهب ، حيث يتم إنتاج الذرات والأيونات الغازية.
3. تمتص الأيونات الطاقة من اللهب و تثار لمستويات الطاقة العليا.
4. عندما تعود الذرات إلى الحالة المستقرة يتم إصدار إشعاع العنصر المميز.
5. شدة الضوء المنبعث مرتبطة بتركيز العنصر.

1.3.3 مزايا مقياس ضوء اللهب :

- اختبار تحليلي بسيط مبني على تحليل اللهب.
- رخيص الثمن.
- يتم القيام بتعيين العناصر مثل الفلزات القلوية والقلوية الترابية بسهولة باستخدام الطرق الأكثر موثوقية وملاءمة.
- سريعة ومناسبة ومنتقاة وحساسة جداً.

1.3.4 السلبيات :

- لا يمكن قياس تركيز أيون الفلز في المحلول بدقة .
- مطلوب محلول قياسي مع مولأوية معروفة بدقة لتحديد تركيز أيونات والتي سوف تتوافق مع أطيف الانبعاث.

- من الصعب الحصول على نتائج دقيقة للأيونات ذات التركيز العالي.
- لا يمكن تحديد المعلومات حول التركيب الجزيئي للمركب الموجود في محلول العينة.
- لا يمكن اكتشاف عناصر مثل الكربون والهيدروجين والهاليدات نظرًا لطبيعتها غير المشعة. (14)

1.3.5 تطبيقات العملية للقياس الضوئي للهب Flame Photometry:

* لمقياس ضوء اللهب تطبيقات كمية ونوعية فمقياس ضوء اللهب أحادي اللون يشع إشعاعات ذات أطوال موجية مميزة تساعد على الكشف عن وجود معدن معين في العينة. و هذا يساعد على تحديد مدى توافر الفلزات القلوية والقلوية الترابية التي تعتبر حيوية لزراعة التربة على سبيل المثال.

* و في المجال الطبي ، يمكن تحديد أيونات Na^+ و K^+ في سوائل الجسم والعضلات والقلب عن طريق تخفيف مصل الدم و نشره في اللهب.

* كما يمكن أيضًا تحليل تحليل المشروبات الغازية وعصائر الفاكهة باستخدام القياس الضوئي للهب. (15)

1.4 الموصلية الكهربائية للماء :

يستفاد من قياس التوصيل الكهربائي لتحديد نقاوة الماء المقطر حيث يكون الماء الخالي من الأيونات عديم التوصيل للكهربائية إذ تكون قيمته قريبة من الصفر. بينما تكون للماء المقطر الاعتيادي والجديد أقل من ($\mu \text{ mhos} / \text{cm}^2$) ويمكن أن تصل إلى ($\mu \text{ mhos} / \text{cm}^4$) إذا تم تخزين الماء المقطر لعدة أسابيع وتنتج هذه الزيادة عن امتصاص الماء لغاز ثنائي أوكسيد الكربون أو غاز الأمونيا إن وجد في الجو. يقاس التوصيل الكهربائي للماء باستعمال جهاز قياس التوصيل الكهربائي Electrical Conductivity Meter الذي يرتبط بخلية أو قطب حساس للتوصيل الكهربائي وتتؤخذ القراءات بشكل مباشر من مقياس الجهاز .¹⁶⁽⁾

قياس



1.5

حامضية الماء

جهاز قياس الحموضة pH meter ويسمى أيضاً الأس الهيدروجيني هو جهاز يقوم على قراءة درجة حموضة أو قاعدية السوائل التي تعبر على نشاط أيون الهيدروجين من خلال قياس فرق الجهد الناشئ عن القطب الخاص بالجهاز وتفاعله مع القطب المرجعي فتظهر الدرجة بشكل رقمي على الشاشة الخاصة به.
(17)

1.5.1 مبدأ عمل جهاز قياس الحموضة :

يتكون جهاز قياس الحموضة من أداة أو قطب لقياس فرق جهد كهربائي متصل بأخر مسؤول عن استشعار درجة الحموضة pH بالإضافة إلى electrode مرجعي، يتكون مقياس درجة الحموضة من الزجاج غالباً، أما القطب المسؤول عن فرق الجهد الكهربائي فهو يتكون من الكلورايد الزئبقي عند غمر القطبين في المحلول يعملان كبطارية تحدث فرق جهد كهربائي خلالها بحيث يعمل القطب الزجاجي على توليد شحنة كهربائية بينه وبين القطب المرجعي ويعمل على قياسها القطب المسؤول عن قياس فرق الجهد الكهربائي⁽¹⁸⁾



الفصل الثاني

الجزء العملي

1.1 تقدير الكالسيوم في المياه باستعمال جهاز مطياف اللهب

: flame photometer

يتراوح تركيز الكالسيوم في المصادر الطبيعية للمياه من 10 (ppm) الى 100 (ppm). تتفاوت كمية الكالسيوم المتناولة لمعظم الأفراد (4-20)

و تم تقدير تركيز ايونات الكالسيوم في المياه باستعمال جهاز مطيافية اللهب BWB XP Flame Photometer حيث انه تم تحضير محلول قياسي للكالسيوم من كلوريد الكالسيوم المائي الى تراكيز (5\10\15\20\25) وقيست شدة الانبعاث للمحاليل القياسية والعينات باستخدام جهاز المطيافية اللهب وحسب تركيز الكالسيوم في عينات المياه آليا من قبل الجهاز .¹⁹⁽⁾

1.2 ايجاد حجم كلوريد الكالسيوم القياسي :

$$\text{PPM}_1 * V_1 = \text{PPM}_2 * V_2$$

$$1000 * V_1 = 100 * 50$$

$$V_1 = 100 * 50 / 1000$$

$$V_1 = 5 \text{ ml}$$



1.3 ايجاد حجم المحاليل القياسية

باستخدام قانون التخفيف تم ايجاد الحجم للمحاليل القياسية ذات الحجموم (20\15\10\5) و كالاتي :

V=5

$$M_1V_1=M_2V_2$$

$$PPM_1 * V_1 = PPM_2 * V_2$$

$$V_1 = 5 * 25 * 100$$

$$V_1 = 1.25 \text{ v}$$

V=10

$$V_1 = 10 * 25 * 100$$

$$V_1 = 2.5 \text{ v}$$

V =15

$$V_1 = 15 * 25 * 100$$

$$V_1 = 3.75 \text{ v}$$

V=20

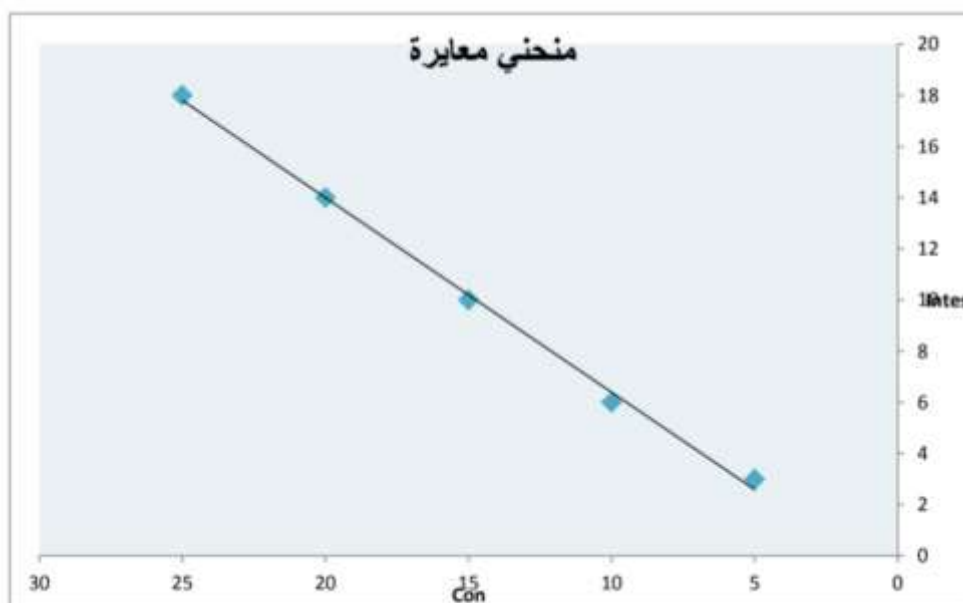
$$V_1 = 20 * 25 * 100$$

$$V_1 = 5 \text{ v}$$

بعدها تم اكمال حجمها الى حد العلامة بالماء المقطر مع الرج ثم تم قياس شدة انبعاثها و شدة انبعاث العينات المجهوله و كانت النتائج :

Con. Of Ca	ا الشده	Unknown	ا الشده
5	5	1	7
10	9	2	12
15	12	3	17
20	16	4	23

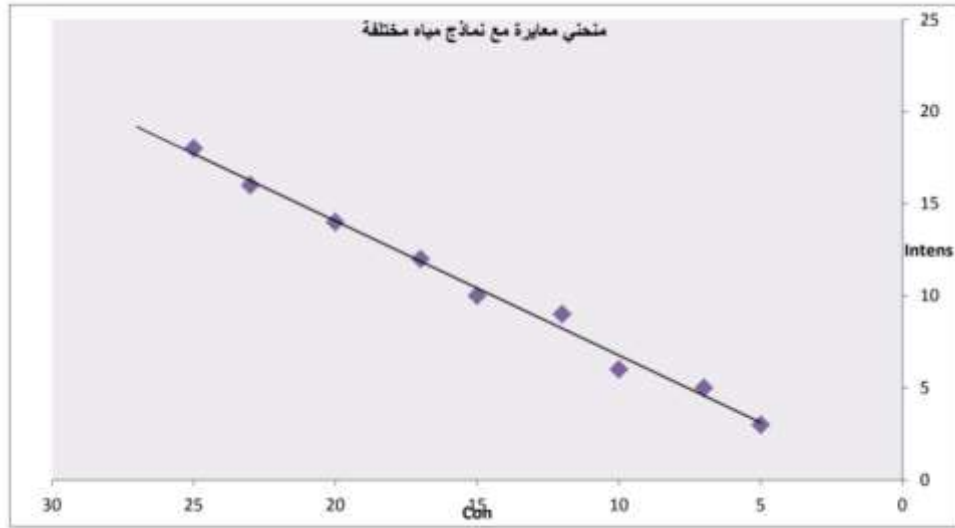
ومن خلال النتائج اعلاه تم الحصول على المنحني التالي :



و بعد اسقاط قيم الانبعاث للمحاليل المجهولة وجد ان تركيزها تكون ضمن الحدود للمحاليل القياسية و كالآتي :

و تراكيزها تساوي كالآتي :

العينة	1	2	3	4	5
الانبعاث	3	6	10	14	18
التركيز	5	10	15	20	25



1.4 قيم الدالة الحامضية التي تم قياسها لنماذج الماء المختلفة :

رقم العينة	1 (الأرو)	2 (الأسالة)	3 (المعمل)	4 (النهر)
PH	7.5	6.3	5.2	5.98

1.5 قيم التوصيليه التي تم قياسها لنماذج الماء المختلفة :

رقم العينة	1 (الارو)	2 (الأسالة)	3 (المعمل)	4 (النهر)
التوصيلية	7.3	9.4	7	20

1.6 المناقشة :

جمعت 4 عينات من مياه الشرب من وحدات معالجه المياه في المناطق الاكثر كثافه سكانية و ذلك لكي تعكس الدراسة مدى جوده مياه الشرب لاكثر سكان البلدية .
(20)

استعملت عبوات بلاستيكيه نظيفة لجمع عينات المياه و غسلت بمواد التنظيف عده مرات ثم بالماء المقطر و بعد ذلك غسلت العبوه البلاستيكيه بمياه العينه قبل تعبئتها و غلقت باحكام و نقلت الى المختبر لغرض اجراء قياسات العناصر عليها . (20)

حيث انه كانت اقل قراءه لتركيز الكالسيوم في عينات الدراره هي (1PPM)سجلت لعينه مياه الأرو و اعلى قيمة للكالسيوم كانت (6PPM) وسجلت لمياه المعمل و كان متوسط القراءات هي (3 PPM) و سجلت لمياه الأرو .

و تم رسم العلاقة لتراكيز المحاليل القياسيه مقابل شدة الانبعاث و حسب تركيز عينات المياه من خلال المنحني القياسي (21).

يلاحظ ان تركيز الكالسيوم في كل عينات الدراره اقل من القيمة لمرجعية مما يجعل مياه كل مصادر هذه العينات ملائمه للاستهلاك البشري .

وتعتبر المياه في العينات التي تمت دراستها ذات جودة عالية وذلك عند مقارنة النتائج بمياه الشرب المعبأة المحليه والمستورده التي تراوح فيها تركيز الكالسيوم في الأصناف المحليه من

(2ppm-42ppm) وفي الأصناف المستورده (1.2ppm-53ppm)حيث نلاحظ ان الحدالأعلى لتركيز الكالسيوم في العينات المدروسة اقل من تركيزه في مياه الشرب المعبأة المحليه والمستورده . (22)

1.7 المصادر :

1- معجم المصطلحات العلمية والفنية و الهندسية - اعداد الاستاذ احمد شفيق الخطيب - الطباعة الاولى سنة 2000 و اعيد طبعه سنة 2005 – لبنان- مكتبة لبنان .

2- التطبيقات العملية في مبيدات الآفات ج 2 / د.نزار الملاح + د.عبد الرزاق الجبوري, دار اليازوري للنشر والتوزيع, 2016

3- Westerhausen, Matthias (2010) ؛Görls, Helmar ؛Krieck, Sven
"Mechanistic Elucidation of the Formation of the Inverse Ca(I) Sandwich Complex $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3,5-Ph}_3)\text{Ca}(\text{thf})_3]$ and Stability of Aryl-Substituted Phenylcalcium Complexes"
Journal of the American Chemical Society

4- Ropp, Richard C. (31 ديسمبر 2012)، Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds، ص. 12–5، ISBN 978-0-444-59553-9، مؤرشف من الأصل في 3 يناير 2014

5- Hluchan and Pomerantz, pp. 489–94

6- Greenwood and Earnshaw, pp. 112–3

7- Parish, R. V. (1977) ،The Metallic Elements، London: Longman، ص. 34، ISBN 978-0-582-44278-8.

8- Hluchan and Pomerantz, p. 483

Greenwood and Earnshaw, p. 108 -9

Hluchan and Pomerantz, p. 484 - 10

Greenwood and Earnshaw, p. 110 - 11

12- ملخص الفصل الأول من كتاب مبادئ الكيمياء العضوية ماكموري , Organic Chemistry John McMurry Structure and Bonding Acids and Bases

Rumack BH. POISINDEX. Information System Micromedex, Inc., - 13
Englewood, CO, 2010; CCIS Volume 143. Hall AH and Rumack BH (Eds)

14 - Tombrello, T. A. (1978) ؛.Papanastassiou, D. A ؛.Russell, W. A
"Ca isotope fractionation on the earth and other solar system
42 (8): 1075–90 ؛Geochim Cosmochim Acta ؛materials"
doi:10.1016/0016-7037(78)90105-9 ؛Bibcode:1978GeCoA..42.1075R

15 - "Novel Calcium Half-Sandwich ؛Knoll, K. (2001) ؛.Feil, F ؛.Harder, S
؛Complexes for the Living and Stereoselective Polymerization of Styrene"
40: 4261– ؛Angew. Chem. Int. Ed.

Leblanc, ؛.Shackelford, L ؛.Puzas, J. E ؛.Anbar, A. D ؛.Bullen, T ؛.Skulan, J
"Natural calcium isotopic composition of ؛16- Smith, S. M. (2007) ؛.A
urine as a marker of bone mineral balance"

17 - Greenwood and Earnshaw, pp. 112–3

18 - National Council for ؛"Marine carbonate chemistry" ؛Zeebe (2006)
Science and the Environment

Hill, M. Barrett, Anthony G. M. Crimmin, Mark R. Arrowsmith, Merle Procopiou, Panayiotis A. (2011) 19 - Kociok-Köhn, Gabriele. Michael S. Cation Charge Density and Precatalyst Selection in Group 2-Catalyzed Aminoalkene Hydroamination

20 - Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses (2008) Oates, J. A. H 01 ISBN 978-3-527-61201-7

21 - Ropp, Richard C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds

22 - Hammond The elements (p. 4–35) in Lide, D. CRC Handbook of Chemistry and Physics (Boca Raton (FL): CRC Press)