

دراسة تحليلية طيفية لتحديد نزر عنصر النحاس في بعض الصخور السورية باستخدام الأليزارين الأحمر Alizarin Red S

الدكتور محمد معروف *

الدكتور حسني نقشبدي **

حمزة حلاق ***

(تاريخ الإيداع 29 / 3 / 2015. قُبِلَ للنشر في 31 / 5 / 2015)

□ ملخّص □

تم في هذا البحث تحسين شروط تحديد النحاس الثنائي باستخدام طريقة التحليل الطيفي الضوئي بالاعتماد على تشكيل معقد مع الأليزارين الأحمر Alizarin Red S بوجود حمض البور عند الطول الموجي (220 nm)، من خلال دراسة تأثير درجة pH الوسط، وتأثير التداخل الناتج عن وجود بعض الأيونات المعدنية مثال: النيكل، الكروم، الزنك، الكالسيوم، وأيونات الحديد الثلاثي التي تعيق عملية تحديد النحاس بواسطة هذا الكاشف Alizarin Red S. بينت نتائج الدراسة، أن قيمة pH الوسط المثلى لهذا التحديد هي (pH=9.5) وأن مجال التركيز الذي تتحقق عنده العلاقة الخطية حسب قانون بيير-لامبرت هو 0.2-125 µg/ml. إذ بلغ حد الكشف عن النحاس 0.001 µg/ml.

الكلمات المفتاحية: التحليل الطيفي الضوئي. النحاس الأليزارين الأحمر. العناصر النزرة. عينات صخرية

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة حلب - حلب - سورية.

*** طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

An analysis spectral study to determine the copper bilateral in some Syrian rocks by using the Alizarin Red S

Dr. Mohammad Marouf*
Dr. Hussni Nakshbandi**
Hamze Hallak***

(Received 29 / 3 / 2015. Accepted 31 / 5 / 2015)

□ ABSTRACT □

In this research the development of the conditions of the determine copper duo by spectrophotometric method that based on the formation of a complex with Alizarin Red S was accomplished with the presence of fallow acid when the wavelength(220 nm), that by studying the effect of PH and the impact if the interference caused by the presence of some metal ions (nickel ions, chromiun ions, 2 inc ions, calciom ions, and triple iron ions) which make it difficult for the progress of determine copper by Alizarin Red S. the best PH value for this process is (pH = 9.5) and the relationship of Lambert Bear realized within the range 0.2 – 125 mg/ml the detection limit was 0.001 μ g/ml.

Keywords: spectrophotometric Analysis, copper, Alizarinred, Trace elements, Rocky samples.

*Professor, Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University , Lattakia, Syria.

** Associate Professor, Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Aleppo University, Aleppo , Syria

***Postgraduate Student, Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يعد النحاس المعدن الأول الذي تم اكتشافه من قبل الإنسان، وهو أول معدن استخدم منذ عشرة آلاف سنة قبل الميلاد، وثاني معدن بعد الحديد من ناحية تعدد المنافع؛ إذ عرف الإنسان النحاس الفطري في الطبيعة على هيئة قطع حمراء نقية مختلطة مع الطبقات الصخرية الأخرى، لكنه يوجد بكمية قليلة في القشرة الأرضية وهي لا تزيد عن 63mg/g، كما يوجد النحاس على هيئة مركبات كيميائية صخرية المنشأ، تتمثل في الكبريتيدات، والأكاسيد، والسيليكات، وكبريتيد النحاس والحديد $CuFeS_2$ المسمى بالكالكوبيريت، وأهم حالات الأكسدة الثابتة للنحاس في البيئة المائية هي الثنائية Cu^{2+} ، أما الأحادية Cu^+ فهي غير ثابتة تتفكك مركباتها - غالباً - لتعطي النحاس والنحاس الثنائي، ويشذ عن هذه القاعدة المركبات الكلورية للنحاس الأحادي في البيئة المائية التي تعد إلى حد ما ثابتة في الأوساط المرجعة [1]. تبرز أهمية النحاس في المجتمعات من خلال حاجتها الماسة له في مجالات الصناعة المختلفة (مثال، صناعة السبائك، والأسلاك، والنقود وغير ذلك من الصناعات)، وفي الزراعة، ومن خلال حاجة الغذاء البشري والحيواني اليومي لاحتوائه بنسبة محددة، التي يؤدي تجاوزها إلى إصابة الإنسان بمرض ويلسون [2]. لذا تركز اهتمام الباحثين على عملية الحصول على النحاس الحر من فلزاته المتوفرة في الطبيعة، وهي عملية صعبة التنفيذ، لأنها تحتاج لمجموعة من العمليات الكيميائية، والفيزيائية؛ إذ تتراقق عمليات التصنيع التي يدخل فيها النحاس بعمليات مراقبة لمحتوى النحاس الذي ينتقل إلى الأوساط البيئية المختلفة من هواء، وماء، وغذاء، ليصل عبر السلسلة الغذائية إلى جسم الإنسان والحيوان؛ حيث يتراكم في جسم الكائن الحي ويؤدي إلى إصابته بأمراض عدة ينتهي عندها بالموت، إذا بلغ محتواه القيمة 2,6ppm. لذا تركز اهتمام الباحثين التحليليين على تحديد محتوى النحاس في أماكن وجوده باستخدام كافة طرائق التحليل الكيميائية، والكهروكيميائية والكيميائية الفيزيائية، وحظيت الطرائق الطيفية نصيباً من هذا الاهتمام؛ إذ نذكر منها طريقة مطيافية الامتصاص الذري، وطريقة الفلورة بأشعة X، واستخدمت طريقة التحليل الطيفي الضوئي (الطيف الجزيئية) في المجالين المرئي وفوق البنفسجي لدرجة كبيرة، وذلك من خلال تشكيل معقدات مع النحاس بإضافة كواشف كيميائية عضوية متعددة يوضحها الجدول (1).

يمكن التعرف على نوع الكاشف العضوي المستخدم من خلال الاطلاع على دراسات سابقة، لباحثين اهتموا بتحديد الشروط المثلى لتحديد النحاس، وذلك من خلال تحديد درجة pH الوسط الملائمة لحدوث التفاعل الكيميائي بين النحاس والكاشف العضوي، وتحديد مجال التركيز الذي يحقق قانون بيبير - لامبرت، والتعرف على قيمة حد الكشف، الموافق لطبيعة العينة، المراد تحليلها، وغيرها من الثوابت التي تعود إلى طبيعة المعقد الذي يشكله النحاس مع الكاشف العضوي [3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8].

الجدول (1) : بعض الكواشف العضوية المستخدمة لتحديد النحاس، في عينات مختلفة المنشأ

اسم الكاشف العضوي	$\lambda_{max}(nm)$	pH الوسط	مجال التركيز الخطي $\mu g / ml$
بولي إيثيلين أوكثيل فينيل إيتير	500	4,6	0,8 - 15
3 - هيدروكسي أسيد أنيليد	530	قلوي ضعيف	0,008 - 0,16
ثنائي إيثيل ثيوكاربامات	437	-	0,01 - 0,5
9 - إثيل - 3 - كاربازول كربوكسي ألدهيد - ثيو سيمي كاربازون	393	DMF - ماء	0,2 - 1,9
صوديوم ثنائي إثيل ثنائي ثيو كاربامات	-	-	0,02 - 3

استخدم الكاشف العضوي أحمر الأليزارين Alizarin Red S لتحديد النحاس في عينات غير صخرية، وفي شروط عمل تحليلي محددة من قبل الباحث Massoumi, A [9]. أخذ الكاشف Alizarin Red S نفسه في هذا البحث لتحديد عنصر النحاس في عينات صخرية تم ائتيانها من مناطق مختلفة من الجمهورية العربية السورية. لم يقتصر البحث عن وجود النحاس وبعض العناصر الأخرى على عينات صخرية جيولوجية وإنما شمل ذلك وجوده في الرواسب النهرية بطريقة الاستخلاص المتعاقب ومن ثم التحليل باستخدام تقانة الإصدار الذري المقرون حثياً المدمجة مع تقانة مطيافية الكتلة ICP-MS ذات الحساسية الكبيرة للكشف عن النحاس بأشكاله المختلفة، والتحديد الكمي له [10].

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

تتم أهمية البحث في إمكانية استخدام طريقة التحليل الطيفي الضوئي التي تتمتع بالكلفة المنخفضة وسهولة الاستخدام، والحساسية العالية والدقة الكافية لتحديد نزر بعض العناصر المعدنية الثقيلة كالنحاس المتخذ من عينات صخرية طبيعية، والمستخدم في مجالات صناعية مختلفة.

الهدف من البحث

يهدف البحث إلى دراسة تحسين شروط تحديد النحاس بالطريقة الطيفية الضوئية باستخدام الكاشف العضوي أحمر الأليزارين Alizarin Red S وإلى تطبيق هذه الدراسة على عينات صخرية سورية، والتعرف على محتوى عنصر النحاس في هذه الصخور الموجودة في الساحل السوري.

الأجهزة والمواد المستخدمة: أجري البحث في مخابر قسم الكيمياء بجامعة حلب باستخدام الأجهزة الآتية خلال

عام 2012:

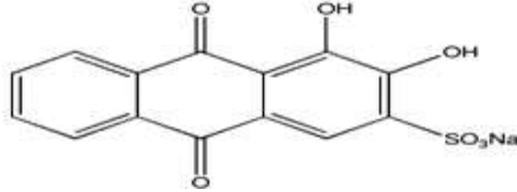
- مقياس طيفي ضوئي ثنائي الحزمة يعمل في المجال المرئي وفوق البنفسجي UV Vis من شركة JASCO
- نموذج 630 مزود بخلايا من الكوارتز ذات مسار ضوئي طوله 1cm .
- ميزان تحليلي حساسيته 0.1mg صنع شركة Denver الأمريكية.
- جهاز قياس حموضة الوسط (pH) من صنع شركة (Metrohm).
- ماصات حجمية ميكروية (Micropipette) من شركة Ependorf ذات سعات متغيرة.
- أدوات زجاجية مخبرية مختلفة.
- حمض البور (عالي النقاوة).
- حمض كلور الماء (37%).
- حمض الآزوت المركز.
- الأليزارين الأحمر (Alizarin Red S).
- فورم الدهيد عالي النقاوة.
- محاليل موقية ذات درجات pH مختلفة (PH=6.5 , PH = 7.5 , PH=8.5 , PH=9.5).
- كبريتات النحاس اللامائية عالية النقاوة.

العمل التجريبي:

1- تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد المتشكل :

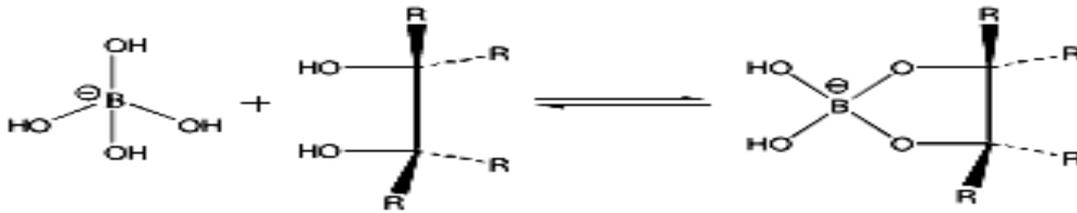
يتم مسح الطيف من خلال دراسة العلاقة بين الامتصاصية (A) وطول الموجة (λ) وذلك من أجل تحديد طول موجة الامتصاص العظمي لمحلول المعقد المتشكل. لذا تم تحضير محلول عياري لكبريتات النحاس اللامائية بإذابة (2.5 g) من كبريتات النحاس الجافة في كأس نظيف سعته حوالي 250 ml ثم نقل المحلول الناتج نقلاً تاماً إلى دورق حجمي سعته لترًا واحداً وأكمل هذا الحجم بإضافة الماء ثنائي التقطير حتى علامة السعة، حضرت سلسلة من المحاليل المعيارية لأيونات النحاس يتراوح تركيزها بين (0.2 - 18) $\mu\text{g/ml}$ ، وحضر المعقد بأخذ 3ml من حمض البور الذي تركيزه 0.1 M، أضيف إليه 3ml من محلول الأليزارين ذي التركيز 10 ppm ، و 1ml من محلول منظم ذي pH= 9.5 و 2 مل من الفورم الدهيد. وضعت الإضافات السابقة في أنبوب اختبار وترك المزيج لمدة دقيقة واحدة ثم فصل معقد الأليزارين مع حمض البور المتشكل بين الطورين العضوي والمائي وغسل بالماء المقطر حتى زوال اللون، أضيف إلى المعقد السابق 3ml من أيونات النحاس الثنائي مع 1ml من محلول منظم ذي pH= 7.5 وخض المزيج بشكل جيد لمدة دقيقة واحدة وفصل المعقد الجديد .

يعبر عن التفاعل الحاصل بين الأليزارين الذي تتمثل صيغته الكيميائية بالشكل الآتي:



الصيغة الكيميائية للكاشف Alizarin Red S

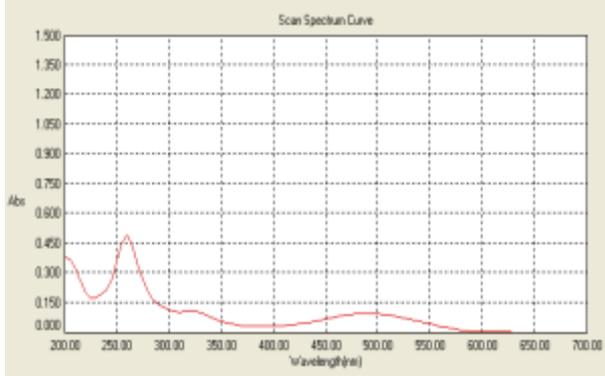
وحمض البور بالمعادلة الآتية:



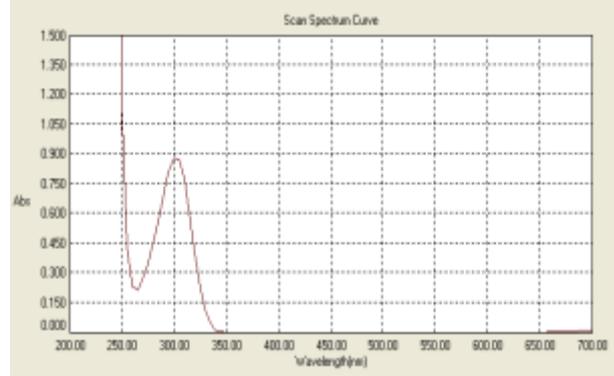
تمت دراسة مسح طيف الامتصاص لكل من محلول النحاس ومحلول الكاشف ومحلول المعقد المتشكل بنتيجة التفاعل بينهما من أجل التأكد من عملية جريان التفاعل بين أيونات النحاس الثنائي والكاشف العضوي Alizarin Red S.

يبين الشكل (1) طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول النحاس الثنائي $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$ ويظهر الشكل (2) الامتصاصية العظمي لمحلول الأليزارين تتم عند طول الموجة $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ ومن الواضح على الشكل (3) أن الامتصاصية الناتجة عن مزج المحلولين (أليزارين _ نحاس) تكون عظمى عند طول الموجة $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$.

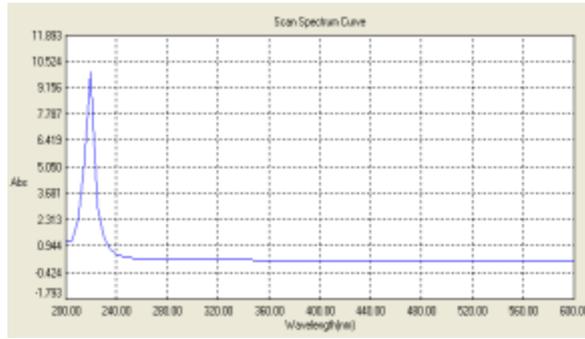
يدل الاختلاف في طول الموجة الموافق لامتصاصية عظمي لمحلول المزيج وطولي موجتي المحلولين القياسيين للكاشف والنحاس الثنائي على تشكل المعقد بين النحاس والأليزارين.



الشكل رقم (2) طيف الأليزارين



الشكل رقم (1) طيف النحاس



الشكل رقم (3) طيف معقد النحاس مع الأليزارين

2- دراسة تأثير الدليل الهيدروجيني pH :

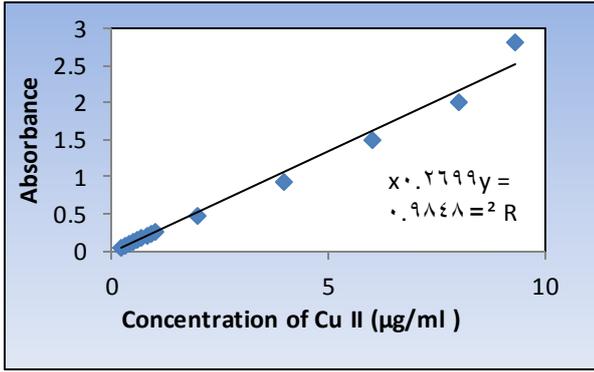
تم تشكيل معقد حمض البور مع الأليزارين باستخدام محاليل عدة منظمة، وتم تشكيل المعقد مع النحاس الثنائي ثم قيست الامتصاصية عند طول موجة $\lambda_{max} = 220 \text{ nm}$ من أجل قيمة pH ثابتة، ورسمت العلاقة الممثلة لتغير امتصاصية المحلول بتغير تركيز النحاس $A = f(c)$. تحقق قانون بير - لامبرت من خلال الحصول على منحنيات معيارية خطية، واختلفت هذه المنحنيات بمجال العمل الفعلي لتحديد تركيز النحاس الثنائي وفق الجدول (2).

الجدول (2) : تغير مجال التركيز بتغير pH المزيج المكون من الكاشف Alizarin Red S

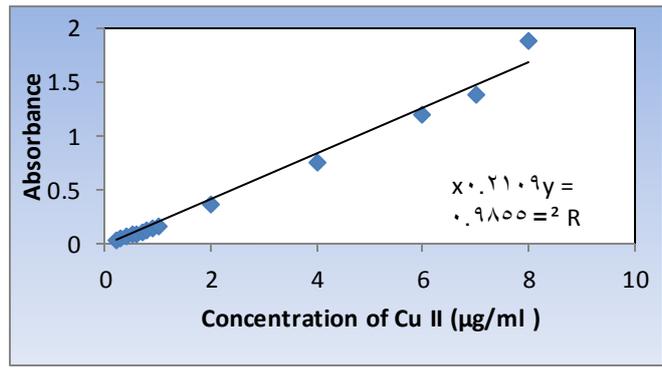
وأيونات النحاس الثنائي Cu^{2+} عند طول الموجة $\lambda_{max} = 220 \text{ nm}$

pH الوسط	6.5	7.5	8.5	9.5
مجال التركيز الخطي $\mu\text{g/ml}$	0.2 - 7	0.2 - 8	0.2 - 10	0.2 - 12

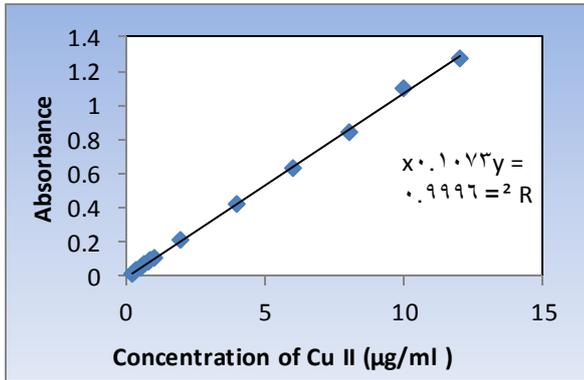
تبين الأشكال (4,5,6,7) أن المنحنيات المعيارية الموضحة عليها تتفق من ناحية مرورها من مبدأ الإحداثيات وتختلف من ناحية الميل (حساسية التحليل) . تتفق الحساسية الأكبر والميل الأكبر للمنحني المعياري الذي يظهره الشكل (5) وهو المنحني الموافق لقيم معامل الارتباط $R^2 = 0.984$



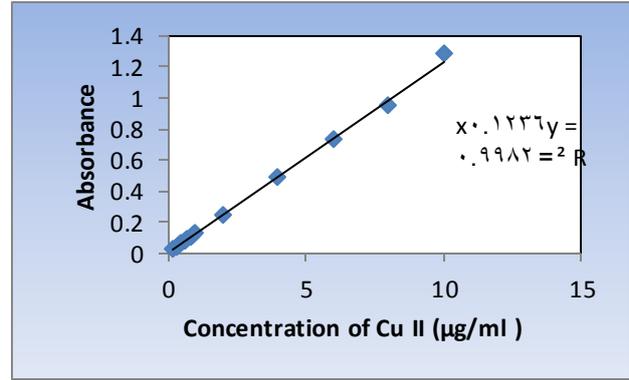
الشكل رقم (5) pH=7.5



الشكل رقم (4) pH= 6.5



الشكل رقم (7) pH=9.5



الشكل رقم (6) pH=8.5

3- دراسة التداخلات الناتجة عن وجود أيونات غريبة غير مرافقة لأيونات النحاس الثنائي:

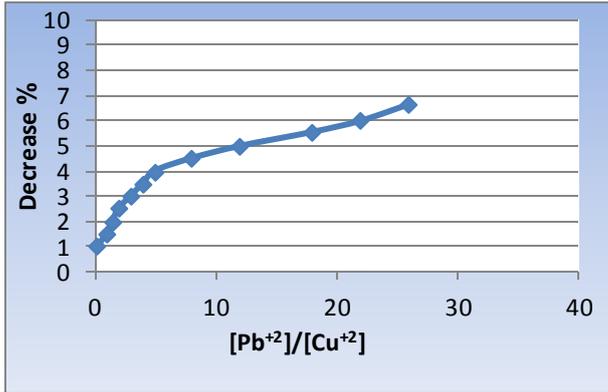
حضرت عدة محاليل عيارية من أيونات النيكل، الرصاص، الزنك، الكروم، الحديد، والكالسيوم ثم أضيف تركيز ثابت من أيونات النحاس الثنائي إلى جميع المحاليل السابقة وحدد تركيزه عمليا بتطبيق الطريقة الطيفية الضوئية المقترحة، تم - بعدئذ - حساب الخطأ النسبي المئوي E_r للقيمة الحقيقية لتركيز أيونات النحاس الثنائي من العلاقة:

$$E_r = \frac{|x_i - x_t|}{x_t} \times 100\%$$

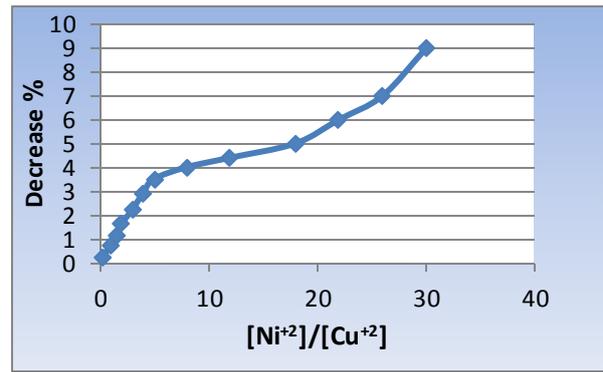
t_i - القيمة النظرية

t_i - القيمة التجريبية

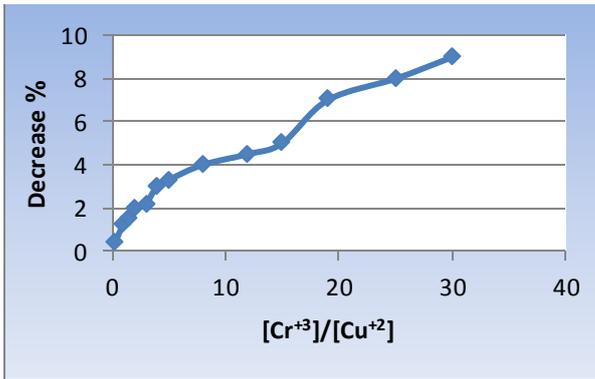
بلغ الخطأ النسبي المئوي في تحديد النحاس بوجود كل من العناصر السابقة القيمة %5. وتم تحديد النسبة بين تركيز كل عنصر من العناصر المدروسة لتبيان مدى إعاقته لتحليل النحاس الثنائي بوجود الكاشف العضوي **Alizarin Red S** وفق تغير التناقص المئوي بتغير النسبة بين تركيز العنصر وتركيز النحاس الثنائي. أظهرت الأشكال (8 ، 9 ، 10 ، 11 ، 12 ، 13) التداخل السلبي الذي تبديه مجموعة العناصر الكيميائية، مثل النيكل، والرصاص، والزنك، والكروم، والحديد، والكالسيوم، بنسب مختلفة التركيز الجدول (3).



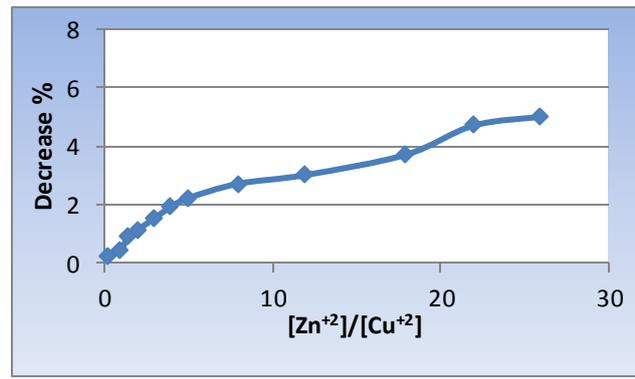
الشكل رقم (9) تأثير التداخل الناتج عن وجود أيونات الرصاص



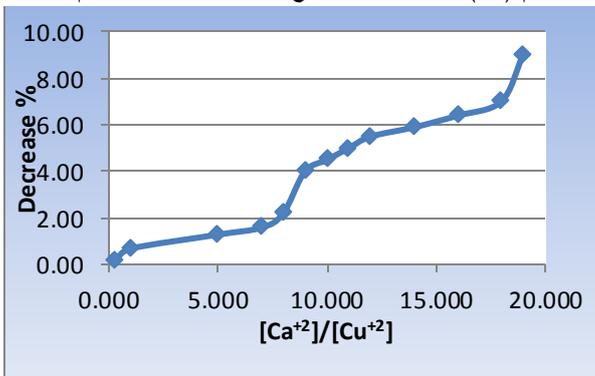
الشكل رقم (8) تأثير التداخل الناتج عن وجود أيونات النيكل



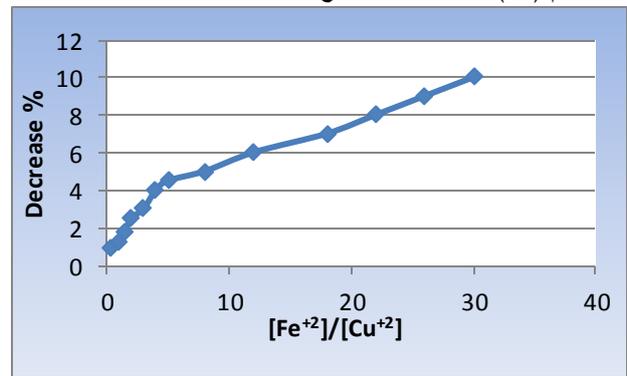
الشكل رقم (11) تأثير التداخل الناتج عن وجود أيونات الكروم



الشكل رقم (10) تأثير التداخل الناتج عن وجود أيونات الزنك



الشكل رقم (13) تأثير التداخل الناتج عن وجود أيونات الكالسيوم



الشكل رقم (12) تأثير التداخل الناتج عن وجود أيونات الحديد

يمكن بالنظر إلى الأشكال 8 ، 9 ، 10 ، 11 ، 12 ، 13 تحديد قيمة النسبة بين تركيز العنصر وتركيز النحاس التي توافق خطأ نسبياً قدره 5% وهو الخطأ النسبي الحدي المسموح بارتكابه من أجل التحليل الكيميائي بطريقة التحليل الطيفي الضوئي، والتي تبين أن عنصر الحديد هو العنصر الأكثر تداخلاً مع النحاس الثنائي، وأن الزنك هو العنصر الأقل تداخلاً معه؛ لذا تم ترتيب العناصر وفق تناقص قدرتها على إعاقة تحديد النحاس الثنائي باستخدام الكاشف **Alizarin Red S** وفق الآتي: $Fe^{3+} > Ca^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$.

4- تحديد النحاس الثنائي في عينة صخرية بطريقة التهضيم الربط:

استخدمت طريقة التحليل الطيفي الضوئي من أجل تحديد النحاس في الفلز الصخري عند طول الموجة 220nm وعند pH = 9,5 بوجود الكاشف **Alizarin Red S**؛ إذ أخذت وزنة من مسحوق العينة الصخرية قدرها

2,0012g وتمت معالجتها بمزيج من حمض الآزوت المركز وحمض كلور الماء بنسبة 3:1 والتسخين لمدة ساعتين ثم عزل المحلول بعد ترشيحه، وأخذت الرشاحة التي تحتوي على مجموعة العناصر التي تدخل في تركيب الفلز الصخري، قيس امتصاصية محلول الرشاحة الناتجة عن إذابة العينة الصلبة فكانت $A_x = 0,6350$ واستخدم المنحني المعياري المتمثل بالشكل رقم (7) من الحصول على تركيز النحاس، إذ أعيدت عملية قياس امتصاصية محلول العين خمس مرات وحدد محتوى النحاس في العينة المقابل لكل قيمة من قيم الامتصاصية. تم بعدئذ حساب كل من الانحراف المعياري SD والانحراف المعياري النسبي المئوي RSD% عند مستوى ثقة 95% الجدول (3).

الجدول (3) : حساب مجال الثقة لمحتوى النحاس في عينة صخرية عند $p = 95\%$ ، $n = 5$

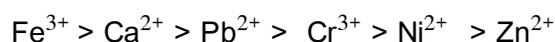
$\overline{C_x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	RSD%	SD µg/ml	$\overline{C_x}$	C_x µg/ml	A_x
2,349±0,034	1,2	0,028	2,349	2,361	0,635
				2,372	0,638
				2,349	0,632
				2,342	0,630
				2,323	0,625

تم حساب محتوى النحاس في الحجم الكلي للرشاحة فكان $469,8 \pm 0,034 \mu\text{g} / 200\text{ml}$ ، وهو المحتوى الموجود في العينة الصلبة المأخوذة من الفلز الصخري. يمكن تحديد محتوى النحاس بنسبة وزن / وزن وفق الآتي:

$$C(\text{Cu}) = \frac{469,8 \times 10^{-3}}{2,0012} = 0,235 \text{ g / kg}$$

الاستنتاجات والتوصيات:

- 1 - يتشكل معقد الأليزارين الأحمر مع أيونات النحاس الثنائي عند $\text{PH} = 9,5$ وطول الموجة 220nm محققاً قانون بيبير - لامبرت ضمن المجال الخطي $(0,2 - 125)\mu\text{g/ml}$.
- 2 - لم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة 1,5% مما يدل على تكرارية جيدة لنتائج التحليل.
- 3 - تشكل بعض العناصر الكيميائية تداخلات مع الكاشف العضوي **AlizarinRed S**، وتؤثر على نتائج تحديد النحاس؛ إذ يشكل الحديد إعاقة أكبر عندما يكون تركيزه ثمانية أضعاف تركيز النحاس، وتكون هذه الإعاقة أقل ما يمكن عند الزنك الذي يظهر إعاقة - فقط - عندما يصبح تركيزه 22 ضعفاً من تركيز النحاس الثنائي. لذا تم ترتيب العناصر المعيقة وفق التسلسل الآتي:



- 4 - أعطت النتائج الأولية للتحليل الطيفي الضوئي أن محتوى النحاس في بعض الصخور الساحلية السورية لم يتجاوز $0,235\text{g/kg}$.

المراجع:

- [1]- WEAST, R.C. *Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton, 61st ed. FL: CRC Press,1980 B13, B97-B100.
- [2]- TUDDENHAM, W.M. DOUGALL, P.A. Copper. In: *Kirk Othmer encyclopedia of chemical technology*, Vol. 6, 3rd ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1978,819-869.
- [3]- COHEN, J.M.; KAMPHAKE, L.J.; HARRIS, E.K. et al. *Task threshold concentrations of metals in drinking water*. J Am Waterworks Assoc 52,1960,660-670.
- [4]- DAYOU F.U.& Dong Yuan. *Spectrophotometric determination of trace copper in water samples with thiomichlersketone*. *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. V. 66, No. 2 , 2007, 434-437.
- [5]- HEMANtHA, M. S. KUMAR, P. N. and YATHIRAGAH, H. S. - *Copper(II)-catalysed oxidative coupling reaction of 3- ydroxyacetanilide with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone for the pectrophotometric determination of traces of copper(II)*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. V. 375, No. 2, . 2005, 315-318.
- [6]- XIAODONG,W.; QIULING,Y.; ZHIDONG, Y. and QINGWEN, D. *Determiration of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with UV–vis spectrophotometry*. *MicrochemicalJournal*.V. 97, No. 2 P,2011, 249-254.
- [7]- BINGOL, H. AKGEMCI, E. G. ; and ATALAY, T. *Kinetic study of copper(II) complexation with 9-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-thiosemicarbazone and kinetic-spectrophotometric determination of copper(II)*. *Journal of Analytical Chemistry*.V. 61, No. 10, 2007, 1015-1020.
- [8]- ZHIKE,W. ZHENG, and CUNLING, Y. *Pre-concentration and separation of copper with water-soluble poly(vinyl alcohol) and acetone system prior to its spectrophotometric determination*. *MicrochimicaActa*V. 165, No. 1-2, . 2008,103-107.
- [9] – KOMPANY –ZAREH,M. and MASSOUMI, A. *Multicomponent determination of cobalt, copper, and iron with 1,10-phenanthroline by principal component regression modeling of spectrophotometric data* . *Chemistry*. 1998, 219-223.
- [10]- KEIVAN,N . ; Abu Bakar, N. K. ABAS, M .R .; SOBHANZADEH, E.,*Speciation Of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depthe of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia*, *journal of Hazardous Materials*,192 ,2011,402-410.