

REF. 11.74



**SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO POR EXTRAÇÃO EM MEIO CLORÍDRICO COM
TRI-n-OCTILAMINA E SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA
COM ÁCIDO CLOROANILICO**

**Bertha Floh, Alcídio Abrão e
Ludmila Federgrün**

**PUBLICAÇÃO IEA 427
CEQ 62**

AGOSTO/1976

**SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO POR EXTRAÇÃO EM MEIO CLORÍDRICO COM
TRI-n-OCTILAMINA E SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA
COM ÁCIDO CLOROANILICO**

**Bertha Floh, Alcídio Abrão e
Ludmila Federgrün**

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL**

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM MARÇO/1976

CONSELHO SUPERIOR

Eng^o Roberto N. Jefet -- Presidente
Prof. Dr. Emilio Matter -- Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Eng^o Helcio Modesto da Costa

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO -- BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO POR EXTRAÇÃO EM MEIO CLORÍDRICO COM TRI-n-OCTILAMINA E SUA DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA COM ÁCIDO CLOROANILICO

Bertha Floh, Alcídio Abrão e
Ludmila Federgrün

RESUMO

Descreve-se um método para a determinação espectrofotométrica de zircônio pela formação do complexo com ácido cloroanílico em meio HClO_4 2 M. Elementos interferentes como Fe, Zn, U, Cu, Cd, Sn, Co, Pb, Hg, Tl, Pt, Au, Pd, Ga, In, Mo, e W são extraídos previamente por tri-n-octilamina 7,5%-benzeno em meio HCl 4 M. Em seguida, ajusta-se a concentração do ácido para HCl 10 M e extrai-se o Zircônio com o mesmo solvente. Outros metais que poderiam interferir, como Mg, Al, Th e Ta não são extraídos. Nióbio é extraído e interfere. Reverte-se o zircônio com solução de Na_2CO_3 . Faz-se o desenvolvimento da cor com ácido cloroanílico em HClO_4 2M. Fazem-se as leituras em 344 nm.

O método permite a determinação de 5 microgramas de Zr. As curvas de trabalho cobrem o intervalo de 0,2 a 2,0 μg Zr/ml. O método vem sendo aplicado na determinação de zircônio em diversas ligas e em amostras contendo zinco, magnésio, ferro, alumínio, urânio e tório.

INTRODUÇÃO

A importância cada vez maior do zircônio como material estrutural e sua aplicação na tecnologia nuclear (alta resistência à corrosão e baixa seção de choque para neutrons térmicos) justifica a procura de métodos para a sua determinação em micro e macroquantidades, em ligas, em produtos brutos (concentrados), em urânio e tório. A busca de novos reagentes e métodos de determinação cada vez mais específicos, rápidos e sensíveis tem sido intensa.

Apresenta-se aqui um método espectrofotométrico para a determinação de zircônio após a eliminação dos íons interferentes. Eliminam-se estes por meio de sua extração com tri-n-octilamina(TOA)-7,5%-benzeno em meio HCl 4M. Extraem-se nestas condições: Fe-III, Zn-II, U-VI, Cu-II, Cd-II, Sn-II, Co-II, Pb-II, Hg-II, Ti-III, Pt-II, Au-III, Pd-II, Ga-III, In-III, Mo-VI e W-VI^(1,8). Zircônio não é extraído nestas condições. Em seguida aumenta-se a acidez da fase aquosa para aproximadamente HCl 10 M e extrai-se o zircônio com o mesmo solvente. Os elementos alcalinos, alcalino-terrosos, terras raras e tório não são extraídos pela amina em qualquer concentração de HCl, portanto, não interferem.

Estudou-se a reversão do cloreto de zircônio para uma fase aquosa, escolhendo-se carbonato de sódio para isso.

A princípio visou-se a determinação de pequenas quantidades de zircônio em ligas Zr-Mg-Zn, mas, em seguida, fez-se um esforço para ampliar o campo de aplicação em vários outros materiais, como soluções contendo Al, Mg, Zn, Cu, U e Fe, e lixívia de minerais.

O método explora as propriedades de separação seletiva das aminas de cadeias longas e a especificidade de formação de um complexo colorido de zircônio com ácido cloroanílico em HClO_4 2 M.

SEPARAÇÃO DE ZIRCÔNIO

Vários métodos são divulgados para a separação de zircônio de outros elementos, como precipitação com ácido mandélico⁽³³⁾, bastante eficiente, mas aplicável apenas para elevadas concentrações de zircônio. Como outros reagentes precipitantes citam-se cupferron⁽¹⁹⁾, 8-hidroxiquinolina⁽⁴⁾, tartrazina⁽³⁾, ácido tioglicólico⁽³⁶⁾, N-benzoilfenilhidroxilamina⁽²⁾. Porém, estes reagentes não são convenientes para pequenas quantidades de zircônio e, por outro lado, não apresentam boa descontaminação para os elementos que geralmente estão juntos com o zircônio: ferro, cobre, zinco e urânio.

Inegavelmente, a cromatografia com resinas trocadoras de íons poderá ser aplicada em muitas situações para a separação de zircônio^(24,11,26,23,39,34,40).

A extração por solventes é uma técnica bastante explorada para a separação de zircônio ou a descontaminação de impurezas em suas soluções. Os solventes mais divulgados são o fosfato de tri-n-butila (TBP)^(37,38), o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO)⁽⁴⁵⁾, reagentes orgânicos, como cupferron^(35,14) e tenoiltrifluoroacetona (TTA)⁽³²⁾. Grande preferência vêm ganhando as aminas de alta massa molecular^(17,44,25,31,9,30,5,8,10,20,29).

Na presente contribuição deu-se preferência à extração com tri-n-octilamina (TOA), uma amina terciária, diluída em benzeno, para a extração do cloreto de zircônio em HCl 10 M. Justifica-se esta preferência pelas boas qualidades da amina: alta seletividade para zircônio nas condições experimentais aqui indicadas, alta capacidade, baixa solubilidade na fase aquosa, menor tendência de formação de emulsões estáveis. Acresce-se a estas a vantagem de a amina extrair previamente vários elementos interferentes, descontaminando-os do zircônio.

DETERMINAÇÃO DE ZIRCÔNIO

É grande a diversidade de métodos para a determinação de zircônio quando este elemento se encontra em estado de elevada pureza. Os métodos gravimétricos mais tradicionais precipitam os cupferrato⁽¹⁹⁾, oxinado⁽⁴⁾ ou mandelato⁽³³⁾ de zircônio, que são posteriormente calcinados a ZrO_2 . Publicaram-se vários métodos complexométricos com EDTA para a titulação de zircônio usando-se indicadores como eriocromocianina R⁽¹²⁾, Fe-III⁽²⁸⁾, alaranjado de xilenol⁽²¹⁾, ditizona⁽¹⁸⁾, ou retrotitulação com Bi-III⁽¹³⁾ ou titulação espectrofotométrica⁽⁴¹⁾.

Entre os reagentes para métodos espectrofotométricos citam-se a alizarina vermelha S⁽⁴³⁾, violeta de pirocatecol⁽⁴⁶⁾, ácido pararrosônico⁽³⁵⁾, alaranjado de xilenol⁽⁸⁾ e ácido cloroanílico⁽⁴²⁾.

Métodos espectrofluorimétricos permitem a determinação de microquantidades de zircônio⁽⁷⁾.

No presente trabalho preferiu-se a determinação espectrofotométrica com ácido cloroanílico em $HClO_4$ 2 M, dada a sua alta especificidade, boa estabilidade, sensibilidade e rapidez na formação do complexo colorido^(42,15,27,18,6).

PARTE EXPERIMENTAL

APARELHAGEM

Usaram-se um espectrofotômetro UV-VIS modelo 139, da Hitachi Perkin Eimer; um potenciômetro modelo E-396, da Metrohm AG. Herisau.

REAGENTES

TRI-N-OCTILAMINA (TOA) amina terciária, procedência Koch Light Laboratories Ltda, Inglaterra; diluição a 7,5% (volume/volume) em benzeno. Fez-se um tratamento seqüencial com os seguintes reagentes: HCl 4 M água desionizada, carbonato de sódio 50 g/l e HCl 4 M

ZIRCÔNIO preparou-se a solução padrão dissolvendo-se 0,356 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (secado a $110^\circ C$ até massa constante) com HCl 10 M e colocando-se em volume de 100 ml com o mesmo ácido. Fez-se a padronização por titulação com solução EDTA e alaranjado de xilenol⁽²²⁾

ÁCIDO CLOROANILICO (3,6 - dicloro - 2,5 - dihidroxi p benzeno quinona) Solução aquosa a 0,1% (massa/volume)

Benzeno, ácidos clorídrico, perclórico e demais reagentes eram de grau pro análise. Usou-se água desionizada

CURVA DE ABSORÇÃO

Para a verificação da absorção do cloroanilato complexo de zircônio fez-se uma curva variando-se os comprimentos de onda de 300 a 400 nm. Escolheu-se para as medidas, o valor 340 nm. Os resultados estão na Figura 1

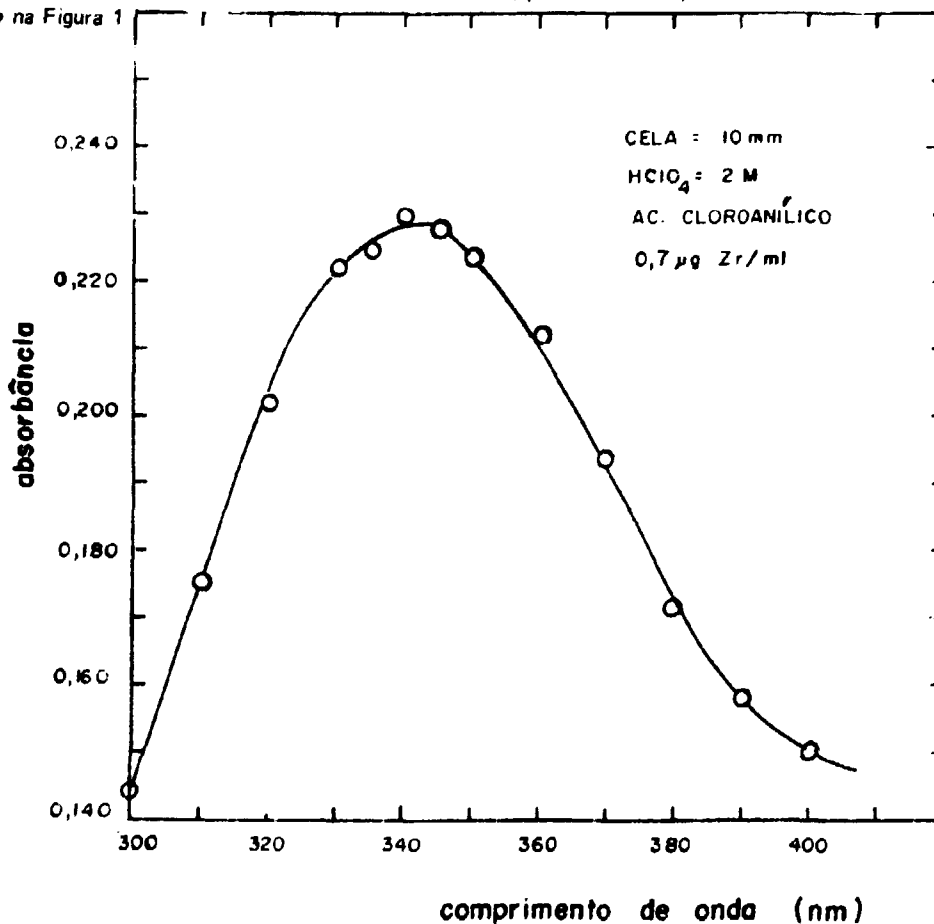


Figura 1 - Curva de absorção

CURVA DE CALIBRAÇÃO

Pipetam-se 3, 5, 8, 10 e 15 ml da solução padrão de zircônio para balões de 100 ml e completa-se o volume com HCl 10 M. Homogeniza-se. Pipetam-se 25 ml de cada solução para funis de separação de 60 ml. Juntam-se 8 ml da amina e agita-se durante 3 minutos. Decanta e transfere-se a fase aquosa para outro funil de 60 ml já contendo 8 ml da amina. Faz-se nova extração. Transfere-se a fase aquosa para um terceiro funil de separação contendo 8 ml de amina e faz-se a 3ª extração. Reunem-se as fases orgânicas. Reverte-se o zircônio com 25 ml de água desionizada e depois 3 vezes com 25 ml de carbonato de sódio 50 g/l. Reunem-se as fases aquosas, filtra-se em papel faixa preta, recolhendo-se a solução num copo de 400 ml; lava-se o papel com água e reúne-se a lavagem ao filtrado. Acidifica-se a solução com HCl e evapora-se até quase seca. Juntam-se 2 ml de HClO_4 conc. Aquece-se durante um minuto. Resfria-se e transfere-se para um balão de 25 ml junta-se 1 ml de solução de ácido cloroanílico. Completa-se o volume com água. Após 15 minutos procede-se a leitura em cela de 10 mm, feida de 0,5 mm, em 340 nm, usando-se como referência uma prova em branco dos reagentes.

Uma curva de calibração típica, cobrindo o intervalo de 0,2 a 2,0 microgramos Zr/ml é vista na Figura 2

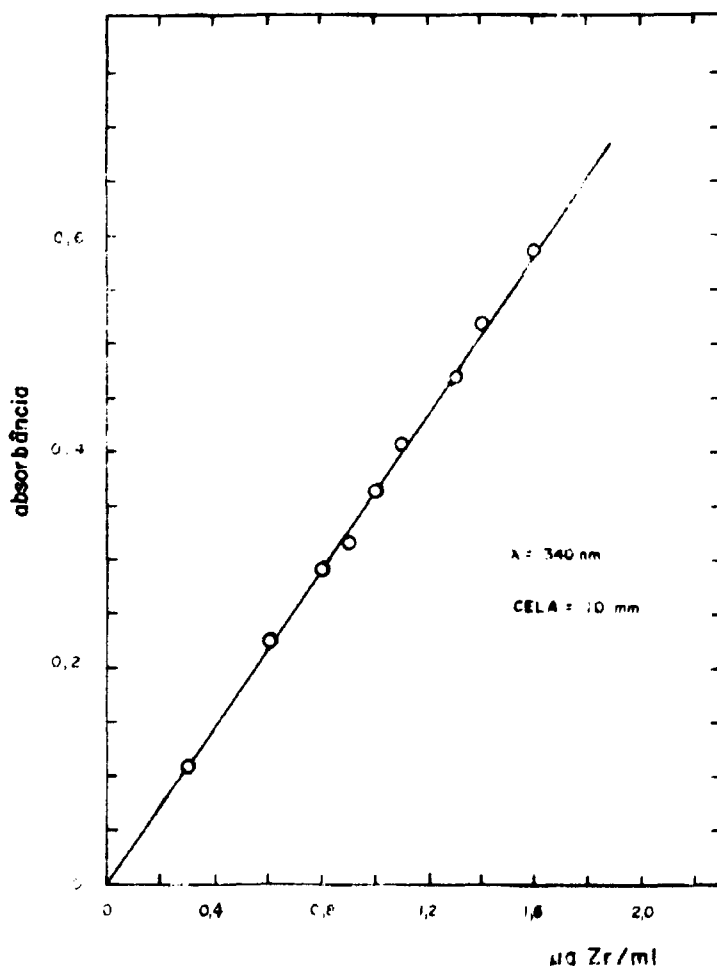


Figura 2 — Curva de calibração

INTERFERENTES

Estudou-se a interferência de vários elementos na determinação espectrofotométrica de zircônio com ácido cloroanílico: Fe-III, Mg-II, Zn-II, U-VI, Al-III, Cu-II, Nb-V, Ta-V, elementos que mais comumente estão juntos com o zircônio. Estudou-se também a interferência dos ânions F^- , NO_3^- e SO_4^- .

Para os metais estudou-se o efeito da presença do contaminante numa relação impureza/Zr variando de 0,5 a 5000. Fez-se a extração do zircônio diretamente em HCl 10 M. Numa segunda série de experimentos fez-se a extração do zircônio após a descontaminação prévia das impurezas, extraídas com a amina em HCl 4 M (situação em que o zircônio não é extraído). A extração obedeceu uma relação de fases (O/A) = 2, em 3 estádios. A extração do zircônio em HCl 10 M e sua determinação seguiu a orientação dada para a construção da curva de calibração.

A Tabela I mostra os resultados destes estudos para o Fe-III. A Tabela II mostra os resultados da extração de zircônio na presença de urânio e também após a extração prévia do íon urânio com TOA-benzeno. Na mesma linha de trabalho estudou-se o comportamento de cobre, cujos resultados estão na Tabela III.

Tabela I

Influência de Ferro na Determinação de Zircônio
Acidez da Fase Aquosa Inicial: 10 M e 4 M

Zr-IV ($\mu\text{g/ml}$)	Fe-III ($\mu\text{g/ml}$)	Fe/Zr	Absorbância		Recuperação de Zr (%)	
			HCl 10 M extração conjunta Fe + Zr	HCl 4 M extração prévia do Fe	HCl 10 M	HCl 4 M
2,0	1,0	0,15	0,728	—	99,8	—
1,0	1,0	1,0	0,364	0,365	99,8	100,0
1,0	10,0	10,0	0,357	—	98,0	—
1,0	100,0	100,0	0,437	0,365	110,8	100,0
1,0	1500,0	1500,0	0,734	0,366	200,0	100,3
1,0	1000,0	1000,0	—	0,364	—	99,8

Tabela II

Influência de Urânio na Determinação de Zircônio
Acidez da F. A. inicial: HCl 10 M

Zr-IV ($\mu\text{g/ml}$)	U-VI ($\mu\text{g/ml}$)	U/Zr	Absorbância	Recuperação %
1,0	0,1	0,1	0,362	99,2
1,0	1,0	1	0,360	98,7
1,0	10,0	10	0,364	99,8
1,0	100,0	100	0,372	101,9
1,0	500,0	500	0,482	132,1

Tabela III

Influência de Cobre na Determinação de Zircônio
Acidez da Fase Aquosa Inicial: HCl 10 M

Zr-IV ($\mu\text{g/ml}$)	Cu-II ($\mu\text{g/ml}$)	Cu/Zr	Absorbância	Recuperação de Zr (%)
1,0	0,1	0,1	0,365	100,0
1,0	1,0	1	0,363	99,5
1,0	10,0	10	0,366	100,3
1,0	100,0	100	0,369	101,2
1,0	1000,0	1000	0,756	207,0

ZINCO E ALUMÍNIO

Zinco e alumínio são os constituintes mais comuns nas ligas de zircônio. Demonstrou-se que mesmo elevadas concentrações destes dois elementos não interferem na determinação do zircônio. Alumínio não é extraído pela amina. Zinco, embora bem extraído, não interfere seriamente na formação do composto colorido de zircônio com ácido cloroanílico em HClO_4 2 M, como pode ser visto pela Tabela IV. Além disso Zinco pode ser extraído previamente pela amina.

Tabela IV

Influência de Zinco e Alumínio na Determinação de Zircônio
Acidez da Fase Aquosa: HCl 10 M

Zr-IV ($\mu\text{g/ml}$)	Zn-II ($\mu\text{g/ml}$)	Zn/Zr	Absorbância	Recuperação de Zr (%)
1,0	10	10	0,364	99,8
1,0	100	100	0,363	99,5
1,0	1000	1000	0,372	101,9
1,0	5000	5000	0,398	101,9
	Al-III	Al/Zr		
1,0	0,1	0,1	0,364	99,8
1,0	1,0	1	0,365	100,0
1,0	10,0	10	0,360	99,7
1,0	100,0	100	0,367	100,6
1,0	1000,0	1000	0,356	99,0

NIÓBIO E TÂNTALO

Tântalo não interfere, uma vez que não é extraído pela amina. Mas nióbio constitui uma séria interferência, sendo extraído pela amina tão bem quanto o zircônio^(29,31,32) e absorvendo na mesma região que o cloroanilato de zircônio em HClO_4 2 M.

ÂNIONS

Estudou-se a interferência de fluoreto, sulfato e nitrato. A Tabela V indica os resultados. Vê-se que o fluoreto e nitrato interferem seriamente. Não se estudou a interferência de fosfato, desnecessário, pois sabe-se que interfere por provocar a precipitação do fosfato de zirconilo em qualquer relação PO_4/Zr .

Tabela V
Influência de Ânions na Determinação de Zr
Acidez da F.A. Inicial: HCl 10 M

Anion/Zr	Recuperação do Zircônio (%)		
	Fluoreto	Nitrato	Sulfato
1	41,0	85,0	100,1
2	36,0	71,3	99,9
4	26,0	61,7	100,1
10	22,6	49,3	99,8
100	19,6	37,2	99,7

PROCEDIMENTO RECOMENDADO

Nos casos em que se sabe da presença de elementos que são extraídos juntamente com zircônio com HCl 10 M, aplica-se a descontaminação prévia com TOA-benzeno em HCl 4 M. Faz-se a extração numa relação de fases (O/A) = 2, em 3 estádios. Evapora-se a fase aquosa até quase secura, retoma-se com HCl 10 M e extrai-se o zircônio com amina-benzeno, numa relação de fases (O/A) = 8/25, em 3 estádios. Proceda-se como já descrito para a curva de calibração.

APLICAÇÃO DO MÉTODO NA DETERMINAÇÃO DE ZIRCÔNIO EM LIGAS Zr-Mg-Zn.

O método aqui descrito vem sendo aplicado rotineiramente à determinação de zircônio em ligas de interesse na tecnologia nuclear. Para a determinação de zircônio dissolve-se 1 g da amostra num copo de 250 ml adicionando-se 10 ml de HCl conc. e 1 ml de $HClO_4$ conc. Tapa-se o copo com vidro de relógio e aquece-se em banho de areia até dissolução completa. Transfere-se para balão volumétrico de 100 ml com HCl 4 M e completa-se o volume com o mesmo ácido. Pipeta-se uma alíquota e continua-se a análise como já descrito. Analizou-se uma grande série de ligas cujos constituintes principais são Mg, Zn, Si, Ni, e Zr. Os teores de zircônio nestas ligas variaram de 0,01 a 8,5%.

CONCLUSÃO

Dos elementos que acompanham o zircônio mais freqüentemente, zinco, magnésio e alumínio não interferem na sua determinação, podendo-se fazer a extração com TOA-benzeno diretamente em HCl 10 M. Embora zinco seja extraído pela amina, não interfere na determinação colorimétrica com ácido cloroanílico em $HClO_4$ 2 M. Por outro lado, comprovou-se a interferência dos íons Fe-III, Cu-II e U-VI, quando extraídos juntamente com o zircônio em HCl 10 M. Contorna-se facilmente este inconveniente fazendo-se a descontaminação prévia dos interferentes por extração com a amina em HCl 4 M. Tântalo não é extraído pela amina e, portanto, não interfere. Mas nióbio é sério interferente, sendo extraído pela amina^(20,30,31) e absorvendo na mesma região do cloroanilato de zircônio. Dos ânions, nitrato, fosfato e fluoreto são interferentes sérios; sulfato não interfere.

O método aqui descrito é de fácil aplicação na determinação de zircônio em suas ligas e em soluções diversas, incluídas as lixívias de minerais zirconíferos.

ABSTRACT

A procedure is outlined for the spectrophotometric determination of zirconium using its complex with chloroanilic acid in HClO_4 2 M. Interfering elements like Fe, Zn, U, Cu, Cd, Sn, Co, Pb, Hg, Ti, Pt, Au, Pd, Ga, In, Mo and W are previously extracted with tri-n-octylamine 7.5%-benzene from 4 M HCl. Then, the acid content of the solution is ascertained to 10 M HCl and zirconium is extracted with the amine. Other metals that could interfere, like Mg, Al, Th and Ta are not extracted. Nb is a strong interference, being extracted by the amine as well as zirconium and absorbing at the same region as zirconium chloroanilate. Zirconium is stripped from the organic phase with Na_2CO_3 . The colour development is done with chloroanilic acid in 2 M HClO_4 and the measurements at 340 nm.

The method allows the determination of 5 micrograms of Zr. The work curve covers the 0.2 – 2.0 μg Zr/ml range. The procedure is being applied to the determination of zirconium in several alloys and in samples containing zinc, magnesium, iron, aluminium, uranium and thorium.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. *Estudo do comportamento de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante*. São Paulo, 1971. (Tese de Doutorado).
2. ALIMARIM, I. P. & TUNG-SCHAING, T. Determination of zirconium using N-Benzoylphenylhydroxylamine. *Talanta*, London, 9:9-13, 1962.
3. BAIULESCU, G. Die quantitative Bestimmung von Zirkon mit O-Oxythenolin. *Z. analyt. Chem.*, Wiesbaden, 101:101-8, 1935.
4. _____ & TURCU, L. Tartrazine: a new selective reagent for zirconium. *Analytica chim. Acta*, Amsterdam, 21:33-5, 1959.
5. BIZOT, J. & TRÉMILLON, B. Extraction of uranyl chloride by tri-n-octylamine. *Bull. Soc. chim. Fr*, Paris, 1:122-6 1959.
6. BRICKER, C. E. & WATERBURY, G. R. Separation and determination of microgram quantities of zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29:55B-61, 1957.
7. CAZZOTI, R. et alii. *Determinação espectrofluorimétrica direta de microquantidades de zircônio em urânio*. (A ser publicado na série Publicações, do IEA).
8. CERRAI, E. & TESTA, C. Liquid-liquid extraction of zirconium with tri-n-octylamine and direct colorimetric determination with xylene orange. *Analytica chim. Acta*, Amsterdam, 26:204-11, 1962.
9. COLEMAN, C. F. *Amine as extractants: survey of the descriptive and fundamental extraction chemistry*. Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., 1962. (ORNL-3516).
10. _____ et alii. Analytical potential of separations by liquid ion exchange. *Talanta*, London, 9:297-323, 1962.
11. FREUND, H. & MINER, F. J. Determination of aluminum in zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25:564-7, 1953.
12. FRITZ, J. S. & FULDA, M. O. Titrimetric determination of zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 26:1206-8, 1954.

13. _____ & JOHNSON, M. Volumetric determination of zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 27:1653-5, 1955.
14. _____ et alii. Complexometric titrations following cupferron separation of interferences. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29:577-9, 1957.
15. FROST-JONES, R. E. U. & YARDLEY, J. T. The colour reactions of chloranilic acid with particular reference to the estimation of calcium and zirconium. *Analyst, Lond.*, 77:468-72, 1952.
16. GOLDSTEIN, M. La dithizone comme indicateur dans la titration complexométrique du zirconium. *Chim. analyt.*, Paris, 50:592-6, 1968.
17. GOOD, M. L. & BRYAN, S. E. Extraction of groups VIII metals by long chain alkyl amines. 1. A tracer study of iron (III) – chloride systems. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 82:5636-9, 1960.
18. HAHN, R. B. & JOHNSON, J. L. Determination of zirconium in steel. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29:902-3, 1957.
19. HILL, J. H. & MILES, M. J. Gravimetric determination of zirconium in titanium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 31:252-4, 1959.
20. KEDER, W. E. & WILSON, A. S. Amines as extractants: studies of the organic phase. *Nucl. Sci. Engng*, New York, 17:287-97, 1963.
21. KÖRBL, J. & PROBIL, R. Xylenol orange: new indicator for the ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA) titration. *Chemist Analyst*, Philipsburgh, N.J., 45:102-3, 1956.
22. _____ et alii. *Le titrage complexométrique (chélatométrie). – L'orange de xilénol, comme nouvel indicateur spécifique.* Gif-sur-Yvette, Fr., CEA, Centre d'Etudes Nucleaires de Saclay, juin 1959. (CEA-tr-X-66). (Traduzido de: *Chemické Listy*, Praha, 50:1440-4, 1956).
23. KORKISCH, J. & FARAG, A. The analytical chemistry of zirconium. 1. Solochrome violet R as a indicator for the micro and macro-titration of Zr with complexone III. *Z. analyt. Chem.*, Wiesbaden, 164:314-9, 1958
24. KRAUS, K. A. & MOORE, G.E. Anion exchange studies. 1 Separation of zirconium and niobium in HCl-HF mixtures. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 73:9-13, 1951.
25. LAUX, P.G. & BROWN, E. A. *Determination of microgram concentrations of zirconium in organic and aqueous solutions containing uranium.* Washington, D.C., Technical Information Division, 1959. (TID-7568, pt. 1).
26. LARRABEE, G. B. & GRAHAM, R. P. Determination of thorium in magnesium alloys that contains zirconium. *Z. analyt. Chem.*, Wiesbaden, 156:258-65, 1957.
27. MENIS, O. *The determination of zirconium by chloranilic acid method.* Oak Ridge, Oak Ridge National Lab., Apr. 1954. (ORNL-1626).
28. MILNER, G. W. C. & BARNETT, G. A. The determination of zirconium in fluoride-containing solutions. *Analytica chim. Acta*, Amsterdam, 14:414-22, 1956.
29. MOORE, F. L. Liquid-Liquid extraction of uranium and plutonium from hydrochloric acid solutions with trifluoro-ortho amine. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:908-11, 1958.

30. _____. *Liquid-liquid extraction with high-molecular-weight amines*. Washington, D. C., National Academy of Sciences, National Research Council, 1960. (NAS-NS-3101).
31. _____. Long-chain amines. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29:1660-2, 1957.
32. _____. Separation of zirconium from other elements by liquid-liquid extraction. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 28:997-1001, 1956.
33. OESPER, R. E. & KLINGENBERG, J. J. Use of glycolic acid derivates in determination of zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 21:1509-11, 1949.
34. ORLANDINI, K. A. & KORKISCH, J. Cation-exchange separations in organic solvent-dithizone media. *Analytica chim. Acta.*, Amsterdam, 43:459-63, 1968.
35. RUSSEL, E. R. *Determination of microgram amounts of zirconium in uranyl nitrate solutions.* S. 1., Du Pont de Nemours, Savannah River Lab., May 1956. (DP-161).
36. SANT, S. B. & SANT, B. R. Rhodiglycolic acid as a reagent for zirconium. *Analytica chim. Acta.*, Amsterdam, 21:221-3, 1959.
37. SCADDEN, E. M. & BALLOU, N. E. Solvent extraction separations of zirconium and niobium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25:1602-4, 1953.
38. _____ & BALLOU, N. E. Studies on extraction of zirconium with organophosphorus compounds. *Analytica chim. Acta.*, Amsterdam, 25:360-5, 1961.
39. STRELOW, F. W. E. Separation of thorium from rare earths, zirconium, and other elements by cation exchange chromatography. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 31:1201-3, 1959.
40. _____. Separation of zirconium from titanium, ferric iron, aluminum, and other cations by cation exchange chromatography. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 31:1974-7, 1959.
41. SWEETSER, P. B. & BRICKER, C. E. Spectrophotometric titrations with ethylenediaminetetraacetic acid (II). *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 26:195-9, 1954.
42. THAMER, B. J. & VOIGT, A. F. Zirconium chloranilate complexes. Oak Ridge, Technical Information Service, Jan. 1951. (AECU-1266; rev. of AECU-879).
43. WENGERT, G. B. Photometric determination of zirconium in magnesium alloys. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 24:1449-51, 1952.
44. WHITE, J. M. et alii. Denonyl naphthalene sulphonic acid and tri-n-octylamine as liquid ion-exchangers for the study of Fe(III) and In(III) - chloride complexes. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 16:337-44, 1961.
45. YOUNG, J. P. & WHITE, J. C. The extraction of zirconium with tri-n-octylphosphine oxide and its direct determination in the organic phase with pyrocatechol violet. *Talanta*, London, 1:263-75, 1958.
46. _____ et alii. Microdetermination of zirconium in sulfuric acid solutions with pyrocatechol violet. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30:422-5, 1958.

