

BR760844



**DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DIRETA DE  
MICROQUANTIDADES DE ZIRCÔNIO EM URÂNIO**

**Raul Inácio Cazzotti, Luiz Alberto Gomiero  
e Alcídio Abrão**

**PUBLICAÇÃO IEA 401  
CEQ 53**

**FEVEREIRO/1976**

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DIRETA DE  
MICROQUANTIDADES DE ZIRCÔNIO EM URÂNIO**

**Raul Inácio Cazzotti, Luiz Alberto Gomiero  
e Alcídio Abrão**

**COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
(CEQ)**

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

**APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM AGOSTO/1975**

**CONSELHO SUPERIOR**

**Engº Roberto N. Jafet — Presidente**  
**Prof. Dr. Emilio Mattar — Vice-Presidente**  
**Prof. Dr. José Augusto Martins**  
**Prof. Dr. Milton Campos**  
**Engº Helcio Modesto da Costa**

**SUPERINTENDENTE**

**Profr . Rômulo Ribeiro Pironi**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**Caixa Postal 11.048 (Pinheiros)**  
**Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"**  
**SÃO PAULO — BRASIL**

# DETERMINAÇÃO ESPECTROFLUORIMÉTRICA DIRETA DE MICROQUANTIDADES DE ZIRCÔNIO EM URÂNIO

Raul Inácio Cazotti, Luiz Alberto Gomiero e Alcídio Abrão

## RESUMO

Estudou-se, neste trabalho, as condições mais convenientes para a determinação espectrofluorimétrica direta de zircônio em soluções de cloreto de urânio. Utilizou-se o método que emprega a morina (3,5,7,2',4'-pentahidroxi-flavona) como reagente fluorimétrico e Na<sub>2</sub>EDTA (sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético) como reagente supressor de fluorescência do complexo Zr-morina, enfatizando-se o estudo do efeito supressor de fluorescência apresentado pelo íon urânio.

A intensa fluorescência apresentada pelo complexo formado entre o zircônio e a morina em soluções aquosas pouco concentradas de ácidos inorgânicos (em torno de 2M) permite a detecção deste elemento em concentrações tão baixas quanto  $5 \times 10^{-4}$  mg/l em soluções puras e  $5 \times 10^{-3}$  mg/l em soluções contendo até 50 gramas de urânio por litro.

Fizeram-se as determinações do teor de zircônio em urânio medindo-se a supressão de fluorescência que ocorre quando o complexo Zr-morina se encontra na presença de Na<sub>2</sub>EDTA, em meio HCl 2M. Utilizou-se radiação de excitação de 450 nm e medida da emissão fluorescente em 502 nm.

O elemento háfnio é determinado juntamente com o zircônio.

Este procedimento de análise também foi empregado na determinação de pequenas porcentagens de zircônio em ligas de Zr-Zn-Mg.

## 1. INTRODUÇÃO

Morina (3,5,7,2',4'-pentahidroxi-flavona) é um reagente muito conhecido para a determinação espectrofotométrica<sup>(20)</sup> e espectrofluorimétrica<sup>(9,18)</sup> de zircônio. Em trabalhos feitos por Geiger e Sandell<sup>(9,18)</sup>, determinou-se fluorimetricamente o zircônio com morina, em soluções de HCl 2M, na presença de cátions de outros elementos, a saber, Al, Ga, Ge, Sb, Sc, Sn, Th e U, os quais também fluorescem nas condições do trabalho, mas com intensidade muito menor. O método consiste em medir-se a diferença de fluorescência entre duas soluções aquosas que contêm o complexo Zr-morina, sendo que a uma delas, o branco, adiciona-se Na<sub>2</sub>EDTA (sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético). Este ligante elimina somente a fluorescência do complexo Zr-morina permanecendo a fluorescência causada pelos complexos dos demais elementos com a morina. A diferença de intensidades de fluorescência entre as duas soluções é proporcional à concentração de zircônio em solução.

Outros reagentes têm sido amplamente utilizados para a determinação espectrofotométrica e espectrofluorimétrica de zircônio. Existem vários trabalhos nos quais se emprega a técnica espectrofotométrica e se utilizam os reagentes quercetina<sup>(11)</sup>, toron<sup>(15)</sup>, alizarina vermelha<sup>(2)</sup>, cloroanilina<sup>(12)</sup>, 1-(2-piridilazo)-2-naftol<sup>(17)</sup>, pirocatecol<sup>(21)</sup> e alaranjado de xilenol<sup>(4,5,8)</sup>. Os trabalhos que empregam a técnica espectrofluorimétrica utilizam os reagentes quercetina<sup>(7,14)</sup>, flavonol<sup>(1)</sup>, datiscin<sup>(10)</sup>, azul de calceína<sup>(13)</sup>, 8-hidroxi-quinolina<sup>(19)</sup> e 3,4',7-trihidroxi-flavona<sup>(8)</sup>.

Levando-se em conta a alta sensibilidade e a excelente seletividade fornecidas pela morina na determinação espectrofluorimétrica de zircônio e considerando-se a necessidade de determinação desse

elemento no urânio produzido na Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica, estudou-se a adaptação do método que emprega aquele reagente associado com o  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Equipamento

Todas as medidas de fluorescência relativa, bem como os espectros de excitação e de emissão fluorescentes, foram obtidos num Espectrofotômetro de Fluorescência Perkin Elmer, modelo MPF-2A, equipado com lâmpada de xenônio de 150 watts e um registrador Hitachi, modelo QPD-33. Utilizaram-se celas de quartzo, de 10,00 mm, modelo Hellma 101-QS.

Para obter os espectros de absorção, utilizou-se um Espectrofotômetro UV-VIS Hitachi-Perkin Elmer, modelo 139.

### 2.2 Reagentes

**Soluções de urânio:** prepararam-se todas as soluções de urânio por dissolução, a quente, do diuranato de amônio (DUAN) em ácido clorídrico concentrado (reagente RP da Carlo Erba). Essas soluções foram então deixadas sob aquecimento até secagem, em banho de areia, e o cloreto de urânio obtido foi então redissolvido em água, com adição de uma quantidade conveniente de ácido clorídrico concentrado e levado a volume.

**Solução Padrão de Zircônio:** dissolveu-se uma quantidade conveniente de oxicloreto de zircônio (IV),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Merck, em ácido clorídrico 4M, de modo a obter-se concentração final de 10,00 g de Zr/l. Por diluições apropriadas, obtiveram-se as soluções de concentrações desejadas.

**Solução de Morina:** preparou-se por dissolução de 100 mg do reagente (Dr. Theodor S. Chuchardt) em 100 ml de álcool etílico p.a. (J. T. Baker), de modo a obter-se concentração final de 1 g/l. As soluções mais diluídas foram obtidas a partir dessa solução estoque.

**Solução de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ :** preparou-se uma solução estoque de concentração 0,05M, por dissolução direta do sal em água.

### 2.3. Registro dos Espectros de Excitação e Emissão Fluorescentes do Complexo Zr-Morina.

Inicialmente, registraram-se os espectros de excitação e emissão fluorescentes do complexo Zr-morina em solução aquosa de HCl 2M isenta de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ . Observou-se que este complexo apresenta uma única e intensa banda de emissão fluorescente em 502 nm (fig. 1 A), com excitação ótima em 416 nm. A excitação também pode ser realizada em 278 e 305 nm, porém com menor intensidade, conforme demonstra a figura 1.C.

Posteriormente, traçou-se o espectro de fluorescência de uma solução idêntica à anterior, porém na presença de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ , mantendo constante o comprimento de onda de excitação em 416 nm (fig. 1.B). Observou-se que a adição do  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  elimina totalmente a fluorescência apresentada pelo complexo Zr-morina, dada a formação do complexo Zr-EDTA, mais estável do que o anterior, quando em soluções de concentração superior a 1M em ácido clorídrico.

Observam-se, nas figuras 1 A e 1.C, os espectros de emissão e excitação fluorescentes, respectivamente, de uma solução 0,1 mg/l em zircônio, 0,0012% em morina, 2M em ácido clorídrico e 20% em álcool etílico

A figura 1.B apresenta o espectro de emissão fluorescente de uma solução 0,1 mg/l em zircônio, 0,0012% em morina, 2M em ácido clorídrico, 20% em álcool etílico e 0,005M em  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

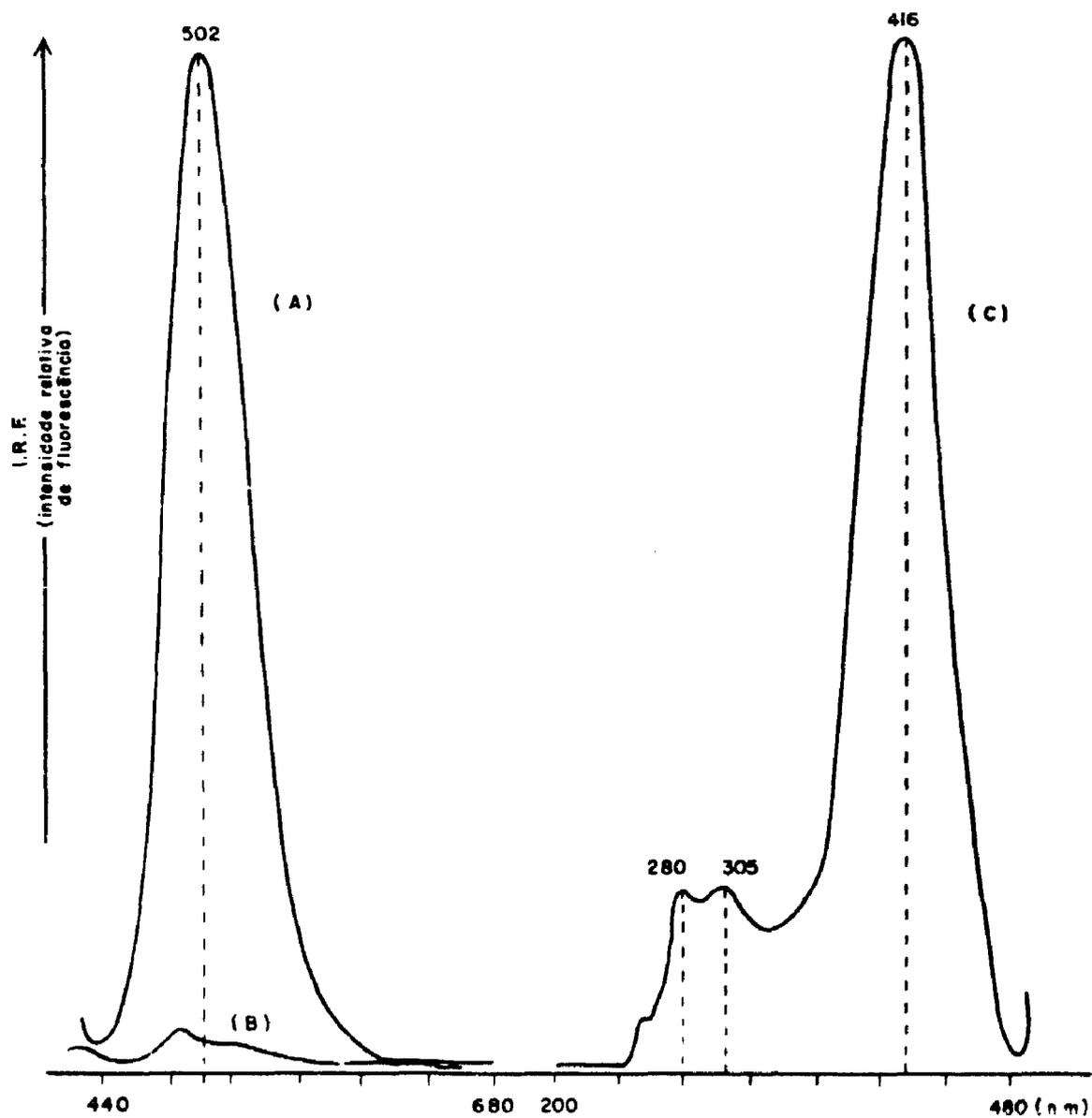


Figura 1: (A) Espectro de emissão fluorescente de uma solução 0,1 mg de Zr/l, 0,0012% em morina, 20% em etanol, HCl 2M, usando-se excitação em 416 nm.  
(B) Espectro de emissão fluorescente de solução idêntica a (A), porém na presença de Na<sub>2</sub>EDTA 0,005M  
(C) Espectro de excitação fluorescente da solução (A), usando-se medida de fluorescência em 502 nm

#### 2.4. Curvas de Calibração para a Análise de Zircônio em Soluções Puras

A análise de zircônio é feita utilizando o procedimento proposto por Geiger e Sandell<sup>(9, 8)</sup>, isto é, medida da diferença de intensidades de fluorescência entre duas soluções que contêm o complexo Zr-morina em HCl 2M, sendo que a uma delas, o branco, adiciona-se Na<sub>2</sub>EDTA.

Dessa forma, obtiveram-se as curvas de calibração para soluções puras de zircônio, nos intervalos de concentração de 0,02 a 0,1 mg de Zr/l (com valores de Intensidade Relativa de Fluorescência, IRF, de 20, 41, 61, 81 e 101 para as concentrações 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,1 mg de Zr/l, respectivamente) e 0,2 a 1,0 mg de Zr/l (com valores de IRF de 20, 40, 59, 80 e 100 para as concentrações 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 mg de Zr/l, respectivamente)

Todos os pontos foram obtidos seguindo-se o procedimento acima, de forma que, para cada ponto, além da concentração de zircônio correspondente, as soluções ainda possuíam as seguintes características:

- solução de medida (sem Na<sub>2</sub>EDTA): 0,0012% em morina, 2M em ácido clorídrico e 20% em álcool etílico.
- solução branco (com Na<sub>2</sub>EDTA): 0,0012% em morina, 2M em ácido clorídrico, 0,005M em Na<sub>2</sub>EDTA e 20 % em álcool etílico.

Fizeram-se todas as medidas com excitação em 416 nm e emissão fluorescente em 502 nm.

#### 2.5. Análise de Zircônio em Soluções de Cloreto de Urânio

##### 2.5.1. Efeito Supressor do Urânio sobre a Fluorescência do Complexo Zr-morina

A presença do urânio provoca supressão na fluorescência do complexo Zr-morina, mesmo em HCl 2M, onde apenas o zircônio (e o háfnio) apresentam intensidades de fluorescência relativamente altas na presença de morina.

A supressão de fluorescência causada pela presença do urânio em concentrações relativamente altas deve-se à absorção, pelo urânio, da radiação na região de 416 nm. Para verificar este fato, registrou-se o espectro de absorção de uma solução pura de cloreto de urânio contendo 50 g de U/l, em HCl 2M (fig. 2). Nota-se que a solução apresenta uma banda de absorção relativamente intensa na região de 390 a 430 nm, com máximo em 420 nm. Observa-se também que esta solução apresenta forte absorção em 360 nm e alguma transmitância na região de 380 nm. Acima de 440 nm, quase não há absorção.

A absorção de radiação pelo urânio, na região de 420 nm, também pode ser observada nos espectros de excitação fluorescentes obtidos das figuras 3.A, 3.B, 3.C e 4.A, para soluções contendo 30, 40, 50 e 100 g de U/l, respectivamente, e ainda 0,1 mg/l em zircônio, 2M em HCl, 0,0012% em morina e 20% em álcool etílico.

Os espectros de excitação fluorescentes 3.A', 3.B', 3.C' e 4.A' são de soluções semelhantes às anteriores, mas na presença de Na<sub>2</sub>EDTA 0,005M.

Obtiveram-se esses espectros de excitação fixando-se a medida de fluorescência em 502 nm. Observa-se que com o aumento da concentração de urânio, há uma diminuição acentuada na excitação fluorescente do complexo Zr-morina na região de 420 nm (onde aparece a banda de absorção do urânio, conforme a figura 2). Nota-se também que as regiões de 380 e 450 nm coincidem com as regiões de maior transmitância da solução de cloreto de urânio.

Para completar o estudo do efeito supressor do urânio construíram-se os gráficos de intensidades de emissão fluorescente de soluções do complexo Zr-morina em função da concentração de urânio e do comprimento de onda de excitação (fig. 5). Assim, mediram-se as soluções contendo 0,1 mg de Zr/l e concentrações de urânio variando de 0 a 50 g/l, usando-se 502 nm para emissão fluorescente e 380, 416 e 450 nm para excitação.

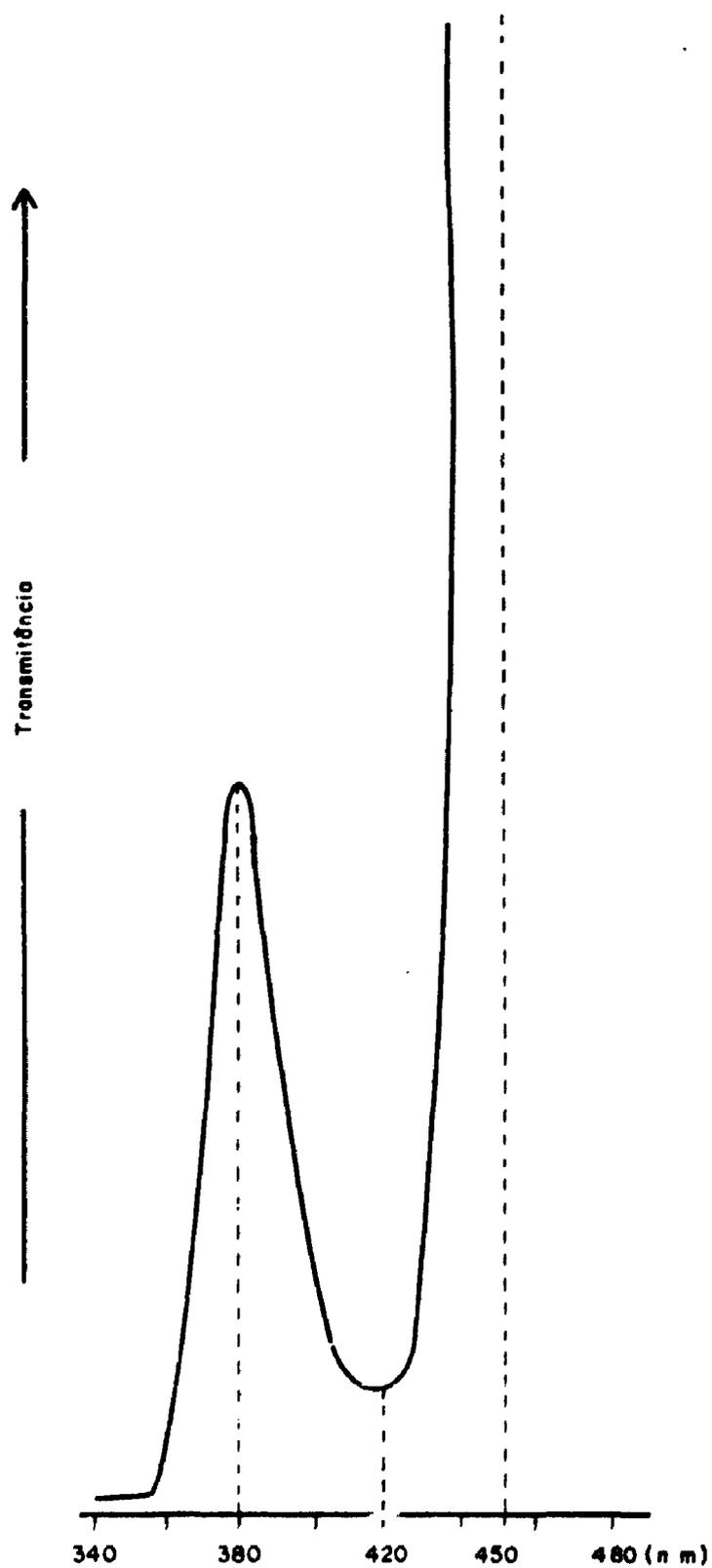


Figura 2: Espectro de absorção de uma solução 50 g de U/I em HCl 2M

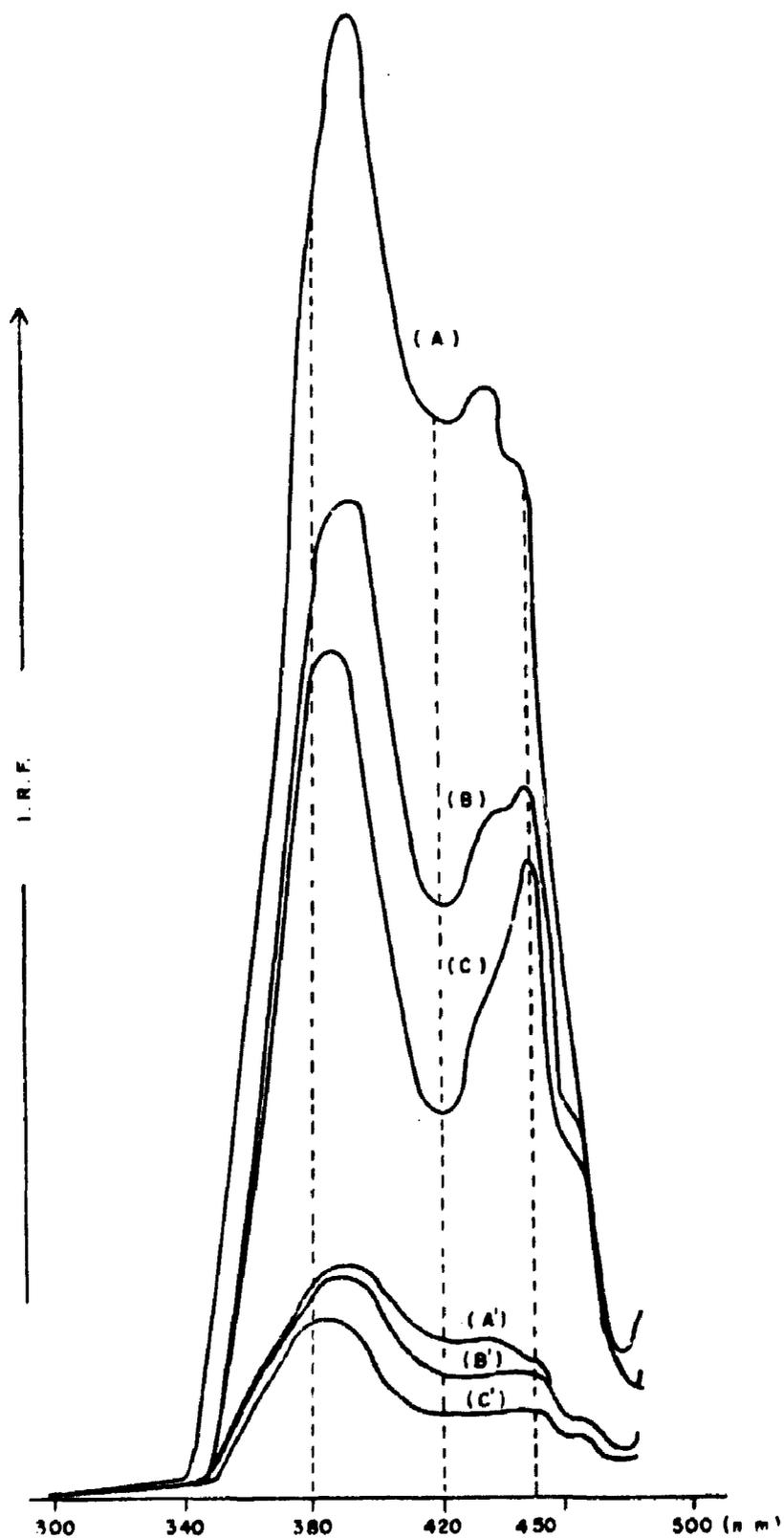


Figura 3: (A), (B) e (C) = Excitação fluorescente de soluções 30, 40 e 50 g U/l, respectivamente, e 0,1 mg Zr/l, HCl 2M, morina 0,0012% e etanol 20%.  
(A'), (B') e (C') = Excitação de soluções idênticas a (A), (B) e (C), respectivamente, porém na presença de Na<sub>2</sub>EDTA 0,005M. Emissão fluorescente em 502 nm.

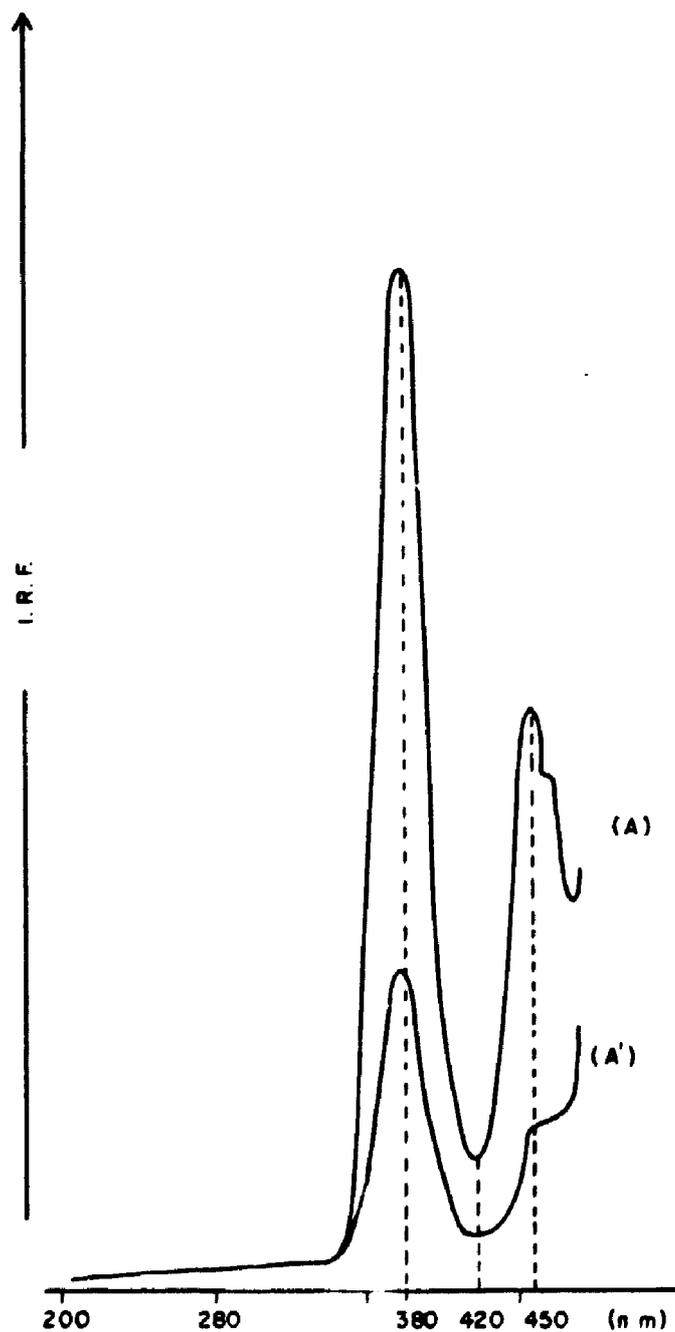


Figura 4: ( A ) Excitação de solução 100 g U/l, 0,1 mg Zr/l, morina 0,0012%, HCl 2M e etanol 20%.  
Medida de fluorescência em 502 nm.  
( A' ) Excitação de solução idêntica a (A), porém na presença de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0,005M.

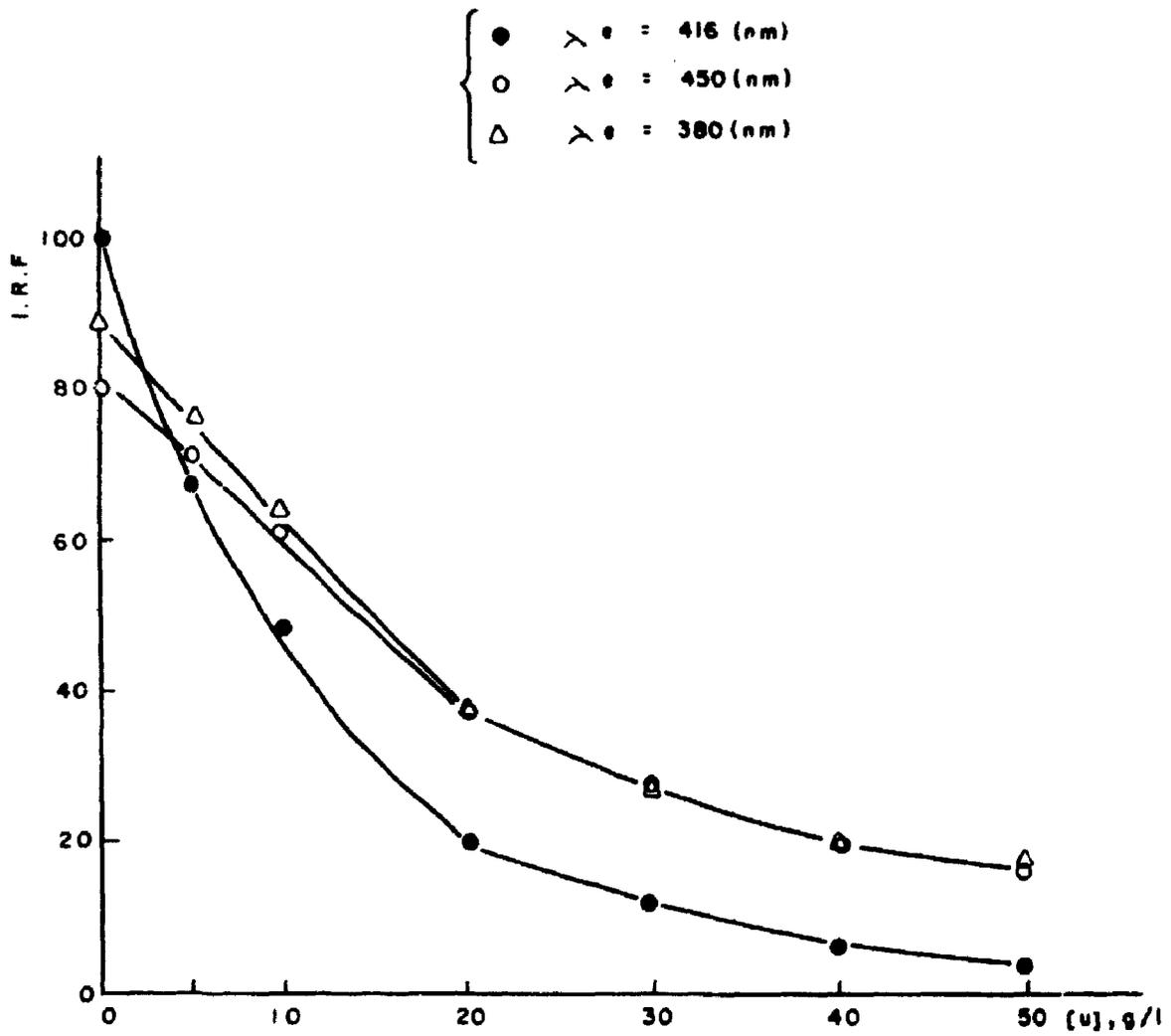


Figura 5: Estudo do efeito de supressão de fluorescência provocado pelo urânio, em função do comprimento de onda de excitação ( $\lambda_e$ )

Observou-se que as intensidades de emissão fluorescentes com excitação em 380 e 450 nm variam de forma quase semelhante em relação ao aumento da concentração de urânio e são de 5 a 6 vezes maior do que as apresentadas com excitação em 416 nm.

Tendo em vista os dados anteriores, optou-se pela excitação em 450 nm para a determinação de zircônio em urânio, como descrito neste trabalho

### 2.5.2. Curvas de Calibração para a Determinação Direta de Zircônio em Urânio

Obtiveram-se as curvas de calibração (fig. 6) medindo-se a intensidade de fluorescência de soluções contendo 50 g/l em urânio e concentrações de zircônio variando de 0 a 5 e 0 a 0,5  $\mu\text{g}$  de Zr/g de U (ppm Zr/U). Prepararam-se as soluções de medida em meio HCl 2M, 0,0012% em morina e 20% em álcool etílico. Para os brancos, usaram-se as mesmas concentrações de HCl, morina e etanol, além de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  0,005M.

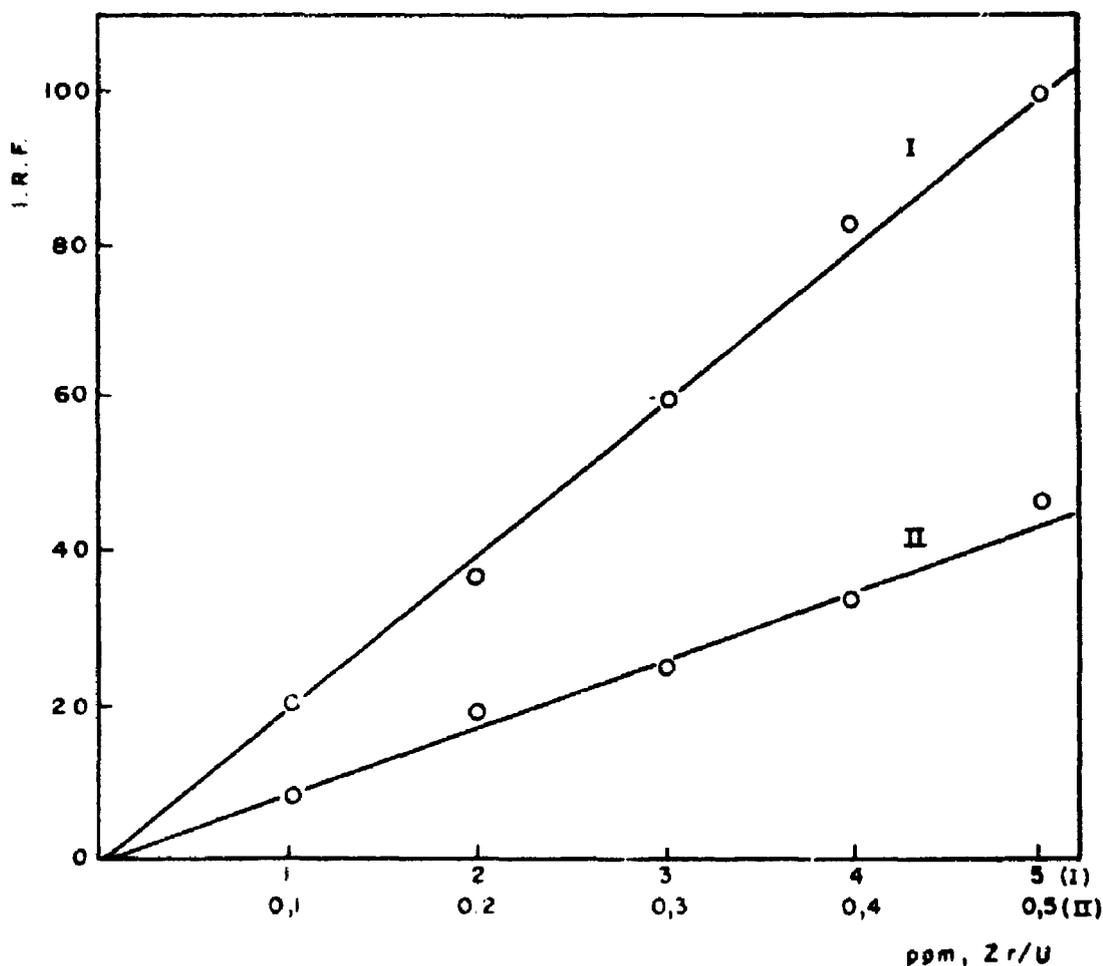


Figura 6: Curvas de calibração para a determinação direta de zircônio em urânio. Fixou-se a concentração de urânio em 50 g/l. Excitação e emissão fluorescentes em 450 e 502 nm, respectivamente.

### 2.6. Estudo de Interferências

Segundo Geiger e Sandell<sup>(9,18)</sup>, apesar de pelo menos 25 íons metálicos apresentarem complexos fluorescentes com morina, e todos eles com emissão fluorescente característica desta, isto é, próximo a 500 nm, apenas alguns apresentam fluorescência em HCl 2M

Dessa forma, os íons de As, Be, Bi, Cd, Cr(III), Co, Cu(II), In, Fe(II), Fe(III), La, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo(VI), Ni, Se(IV), Ag, Te(IV), Tl, Ti, W(VI), V(V), Y, Zn e alcalino-terrosos, em concentrações de 40 a 80 mg/l não apresentam fluorescência com morina em HCl 2M. Os íons de Pt, Pd e Ir, em concentrações de 80 mg/l, também não fluorescem.

Na presença de elementos que formam complexos fluorescentes com morina em HCl 2M, a determinação do zircônio deve ser feita quando a intensidade total de fluorescência devida a esses complexos não exceda em muito àquela apresentada pelo complexo Zr-morina. Assim sendo, os teores máximos desses elementos (relação Zr/elemento), estabelecidos por Geiger e Sandell, são:

Al	—	1/2000
Ga	—	1/50
Ge	—	1/1000
Sb	—	1/500
Sc	—	1/500
Sn	—	1/2000
Th	—	1/400
U	—	1/5000

Pela adição de Na<sub>2</sub> EDTA, a fluorescência do complexo Zr-morina é eliminada completamente, mas a fluorescência devida aos elementos Al, Ga, Ge, Sb, Sc, Sn, Th e U permanece inalterada porque esses metais não são complexados por Na<sub>2</sub> EDTA em HCl 2M, de forma apreciável.

Convém notar que a despeito da relação Zr/U, relativamente pequena, indicada por Geiger e Sandell, se conseguiu detectar, neste trabalho (item 2.5.1), 0,05 ppm de Zr em U, ou seja, uma detecção de 1/20.000.000, fazendo-se excitação em 450 nm.

Dos estudos de interferência completados neste trabalho (tabela I) e no de Sandell (ref. 18, p. 973, tabela 129), conclui-se:

Tabela I

Interferência de Alguns Íons na Determinação do Zircônio.  
 Solução de Medida: 0,1 mg Zr/l, HCl 2M, etanol 20% e morina 0,0012%  
 Solução Referência: solução de medida em Na<sub>2</sub> EDTA 0,005M.  
 Excitação em 450 nm. Fluorescência em 502 nm

Interferência		IRF*		Δ IRF
elemento	conc., mg/l	sem Na <sub>2</sub> EDTA	com Na <sub>2</sub> EDTA	
-	-	43	05	38
Ce(III)	500	34	05	29
Pr	500	31	05	26
Nd	500	36	05	31
Sm	500	37	05	32
Tb	500	62	22	40
Gd	500	40	05	35
Eu	500	38	05	33
Dy	500	34	05	29
La	500	43	05	38
Ho	500	43	05	38
Er	500	43	05	38
Tm	500	45	05	40
Yb	500	44	05	39
Fe(III)	100	02	00	02
Fe(II)	100	43	04	39

\*IRF = Intensidade Relativa de Fluorescência (%).

- a. A determinação do zircônio em urânio poder ser feita mesmo que a relação Zr/U seja tão baixa quanto 1/20 000 000, usando-se radiação de excitação de 450 nm, melhorando em muito, portanto, as condições estabelecidas por Geiger e Sandell com relação a esse interferente
- b. Tb, Gd, La, Ho, Er, Tm e Yb impõem erros percentuais inferiores a 10%, quando em quantidades 5000 vezes superiores ao zircônio. Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Dy impõem erros percentuais maiores. Entretanto, considerando que estes elementos estão presentes em quantidades bem menores no urânio nuclearmente puro (ref. 3, p 72, tabela IV e ref 16, p 49, tabela VI), a interferência total relativa às terras raras não se faz sentir na determinação do zircônio
- c. O zircônio pode ser determinado mesmo na presença de quantidades cinquenta vezes maiores de escândio, pois este causará apenas uma pequena interferência (erro percentual de 5%) por dois motivos:
- o complexo Sc-morina apresenta intensidade de fluorescência bem menor do que o complexo Zr-morina, em HCl 2M.
  - a presença de Na<sub>2</sub>EDTA elimina totalmente a fluorescência do complexo Zr-morina, o que não acontece com o complexo Sc-morina, onde a supressão de fluorescência é apenas parcial
- d. O Fe(III) interfere, por formar um composto castanho com a morina, o qual absorve na região de excitação de fluorescência do complexo Zr-morina. Entretanto, quando se reduz a Fe(II), com clorohidrato de hidroxilamina (usada nesse trabalho) ou ácido mercaptoacético, a interferência do ferro é eliminada.
- e. Interferência de ânions: os íons fluoreto e fosfato devem estar ausentes. O primeiro, mesmo em quantidades duas vezes superiores à do zircônio, provoca uma redução de fluorescência da ordem de 10%. O íon fosfato interfere pouco menos do que o fluoreto. A redução de fluorescência provocada por esses ânions deve-se, principalmente, à formação dos fluoreto e fosfato de zirconilo.

## 2.7. APLICAÇÕES

### 2.7.1. Determinação de Zircônio em Urânio

O presente método foi adaptado com o objetivo principal de determinar traços de zircônio em urânio e seus compostos. Tem-se empregado o método como aqui descrito na determinação de zircônio nos DUAN (diuranato de amônio) provenientes da Planta Piloto de Purificação de Urânio, da Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica. A tabela II mostra alguns resultados

Tabela II

Análise de Zircônio nos DUAN provenientes da Planta Piloto de Purificação, C.E.Q., I.E.A.

amostra	Zr/U, ppm
DUAN 40	0,53
DUAN 42	0,06
DUAN 47	0,28

### 2.7.2. Análise de Zircônio em Ligas de Zr-Zn-Mg

Como outra aplicação do método, fez-se a determinação de zircônio em várias ligas de Zr-Zn-Mg, obtidas na Coordenadoria de Metalurgia Nuclear do IEA. Estas ligas continham teores de zircônio variando de 3 a 4%.

### 2.7.3. Outras Aplicações

O método pode ser também aplicado na determinação de zircônio em rochas silíceas, e outros materiais de composição similar<sup>(9,18)</sup>. No presente trabalho não se aplicou o método para esta finalidade.

### ABSTRACT

This paper presents the most suitable conditions for the direct spectrofluorimetric determination of zirconium in uranyl chloride solutions, using morin (3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone) as fluorimetric reagent and Na<sub>2</sub>EDTA (disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid) as quenching reagent for the Zr-morin complex fluorescence, emphasizing the study of fluorescence quenching of the uranyl ion.

The intense fluorescence of Zr-morin complex in diluted inorganic acid solutions (about 2M) permits the detection of  $5 \times 10^{-4}$  mg Zr/l in absence of uranium and  $5 \times 10^{-3}$  mg Zr/l in solutions up to 50 g U/l

The spectrofluorimetric determination of zirconium content is made in 2M HCl solution, by measurement of the quenching that occurs in the fluorescence of the Zr-morin complex when in the presence of Na<sub>2</sub>EDTA

In the presence of uranium, the determination is carried out with excitation at 450 nm and emission fluorescence at 502 nm. Hafnium is simultaneously determined with zirconium

This procedure was also applied to the determination of zirconium in Zr-Zn-Mg alloys

### RÉSUMÉ

On a étudié les conditions les plus convenables pour la détermination spectrofluorométrique directe du zirconium dans des solutions de chlorure d'uranyle, utilisant la méthode qui emploie la morine comme le réactif fluorométrique et le Na<sub>2</sub>EDTA (sel dissodique de l'acide éthylenediaminetétracétique) comme le réactif supresseur de fluorescence du complexe zirconio-morine, en donnant emphase à l'étude de l'effet supresseur de fluorescence présenté par l'ion uranyle

L'intense fluorescence présentée par le complexe formé entre le zirconium et la morine dans des solutions aqueuses diluées d'acides organiques (environ 2M) permet la détection de cet élément en concentrations de  $5 \times 10^{-4}$  mg/l dans des solutions pures et de  $5 \times 10^{-3}$  mg/l dans des solutions contenant jusqu'à 50 g d'uranium par litre

On a fait des analyses utilisant des solutions 2M en HCl et on a déterminé la teneur en zirconium par mesure de la suppression de fluorescence qui apparaît au moment où le complexe Zr-morine se trouve en présence de Na<sub>2</sub>EDTA

La détermination spectrofluorométrique du zirconium en présence d'uranium est faite avec excitation en 450 nm et mesure de l'émission fluorescente en 502 nm. L'hafnium est déterminé avec le zirconium

Ce procédé d'analyse a été aussi employé pour la détermination de petites pourcentages de zirconium en alliages de Zr-Zn-Mg

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ALFORD, W. C. et alii. Fluorometric determination of zirconium in minerals. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., **23**(8):1149-52, 1951
- 2 BISHOP, C. T. et alii. *Colorimetric determination of zirconium in the presence of plutonium and uranium with alizarin red-S*. Miamisburg, Mound Lab., Sep. 1968. (MLM-1542). (Microficha)
- 3 CAZOTTI, R. I. *Separação de terras raras em urânio e pré-concentração por cromatografia em alumina: determinação fluorimétrica em solução e em matrizes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e YVO<sub>4</sub>*. São Paulo, 1973. (Dissertação de mestrado)

- 4 CHALLIS, H J G Separate and simultaneous determination of zirconium and hafnium in nickel-base alloys with xylenol orange *Analyst*, London, 94:94-104, 1969
- 5 CHENG, K Z Analytical applications of xylenol orange: 1 Determination of traces of zirconium. *Talanta*, London, 2:61-6, 1959
- 6 \_\_\_\_\_: 2 Spectrophotometric study on the Zr-xylenol orange complex. *Talanta*, London, 2:266-9, 1959
- 7 DESAI, S R & SUDHALATHA, K Fluorimetric determination of micro amounts of zirconium with quercetin on filter paper *Analytica Chim Acta*, New York, 55:395-9, 1971
- 8 FILER, T D. Fluorometric determination of submicrogram quantities of zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 43(3):469-73, 1971
- 9 GEIGER, R A & SANDELL, E B Fluorimetric determination of zirconium with morin. *Analytica Chim Acta*, New York, 16:346-54, 1957.
- 10 GOLOVINA, A P et alii. Datiscin: a new fluorometric reagent for zirconium. *J. Analyt. Chem. USSR*, New York (Engl. Transl of Zh Analit Khim., Moscow), 17(5):589-92, 1962.
- 11 GRIMALDI, F. S & WHITE, C. E Quercetin as colorimetric reagent for determination of zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25(12):1886-90, 1953
- 12 HAHN, R B & JOHNSON, J L. Determination of zirconium in steel: direct spectrophotometric method. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 29(6):902-3, 1957
- 13 HEMS, R. V et alii. Spectrofluorimetric determination of submicrogram amounts of zirconium with calcein blue *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 42(7):784-7, 1970.
- 14 HERCULES, D M Fluorometric determination of zirconium with quercetin: separation of interferences by extraction with 2-Thenoyl-trifluoroacetone. *Talanta*, London, 8:485-91, 1961.
- 15 HORTON, A D Spectrophotometric determination of zirconium. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 25(9):1331-3, 1953
- 16 LORDELLO, A. R *Determinação espectroquímica dos elementos lantanídeos em compostos de urânio, via separação cromatográfica em coluna de alumina-ácido fluorídrico* São Paulo, 1972 (dissertação de mestrado)
- 17 ROLF, R F Extraction of zirconium with di-n-butyl phosphate and direct determination: in the organic phase with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 33(1):125-8, 1961
- 18 SANDELL, E B. *Colorimetric determination of traces of metals*. New York, Interscience, 1959 p 971
- 19 SCHNEIDER, H G & ROCELLI, M. E. The fluorimetric determination of zirconium as 8-hydroxyquinolate in the presence of titanium, tungsten and molybdenum. *Analyst*, London, 96:330-4. 1971
- 20 TUMA, H & KABICHY, V. Photocolorimetrische Zirconiumbestimmung in Magnesium-Speziallegierungen mittels Morin. *Talanta*, London, 8:749-53, 1961.
- 21 YOUNG, J P et alii Microdetermination of zirconium in sulfuric acid solutions with pyrocatechol violet. *Analyt. Chem.*, Easton, Pa., 30(3):422-5, 1958.