



## Determination of impurities by ICP-MS after separating them from the Zr(IV) matrix by solvent extraction with TBP/Toluene

Manh Nhuong Chu\*, Thi Mai Phuong Nguyen, Van Trung Nguyen

Department of Chemistry, Thai Nguyen University of Education

Received 19 June 2017; accepted 8 August 2017

### Abstract:

The capability of Zr(IV) extraction by tributyl phosphate were examined by infrared spectrum and ultraviolet spectrum of Zr(IV), TBP-toluene, and Zr-TBP-toluene. Investigation on the effects of the acid concentration on solvent extraction of zirconium and other impurities from HNO<sub>3</sub> acid with TBP diluted in toluene as the extractant was carried out. With the (20.5 mg/ml Zr(IV) and impurities) system, using 50%TBP/toluene with 1 extraction cycle using 8M HNO<sub>3</sub> environment, and 2-3 back-extraction cycles using 10M HNO<sub>3</sub>, (95-100%) of most investigated elements can be separated, and Zr(IV) remained in aqueous phase was just about 3-4%. It was found that with the mentioned amount of Zr(IV), the effect of Zr(IV) on the determination of almost elements by ICP-MS can be negligible. This extraction system can be used for separation procedure of the matrix and determination of impurities in materials of nuclear grade and high purity zirconium by using ICP-MS.

**Keywords:** HNO<sub>3</sub>, ICP-MS, impurities, separation, TBP, Zr(IV).

**Classification number:** 1.4

Máy quang phổ hồng ngoại FT/IR (Affinity - 1S, Shimadzu) và máy quang phổ UV-Vis (V-630, Serial No. C354161148) lắp đặt và vận hành tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Máy khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) Agilent 7500a - Mỹ, micropipet và các dụng cụ thường dùng trong phân tích thể tích.

### *Phương pháp nghiên cứu*

**Nghiên cứu phổ hồng ngoại và tử ngoại của dung dịch muối, dung môi chiết và phức chất chiết được:** Nghiên cứu phổ hồng ngoại (IR) và tử ngoại (UV) nhằm đánh giá khả năng chiết Zr(IV) trong môi trường HNO<sub>3</sub> bằng tác nhân TBP. Để chụp phổ IR, các mẫu lỏng được tạo thành màng trên viên KBr và ghi đo trong vùng tần số từ 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Để chụp phổ UV, ban đầu ghi đo đường nền baseline của dung môi (etanol), sau đó ghi đo phổ các mẫu với 1 cuvet chứa nền và 1 cuvet chứa mẫu đo trong vùng tần số từ 200-800 nm.

**Nghiên cứu lựa chọn dung dịch giải chiết:** Pha nước chứa Zr(IV) 20,5 mg/ml trong HNO<sub>3</sub> 8M. Pha hữu cơ là TBP 50%/toluene. Các dung dịch giải chiết là HNO<sub>3</sub> (0,05-10M).

**Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ HNO<sub>3</sub>:** Chuẩn bị pha nước là các dung dịch chứa Zr(IV) 20,5 mg/ml và các nguyên tố tạp chất; nồng độ mỗi tạp chất là 0,5 µg/ml trong môi trường HNO<sub>3</sub> có nồng độ tăng dần từ 4 đến 12M. Dung môi chiết chứa TBP 50% pha loãng trong toluen được dùng làm pha hữu cơ khi chiết Zr(IV) và các nguyên tố tạp chất khác.

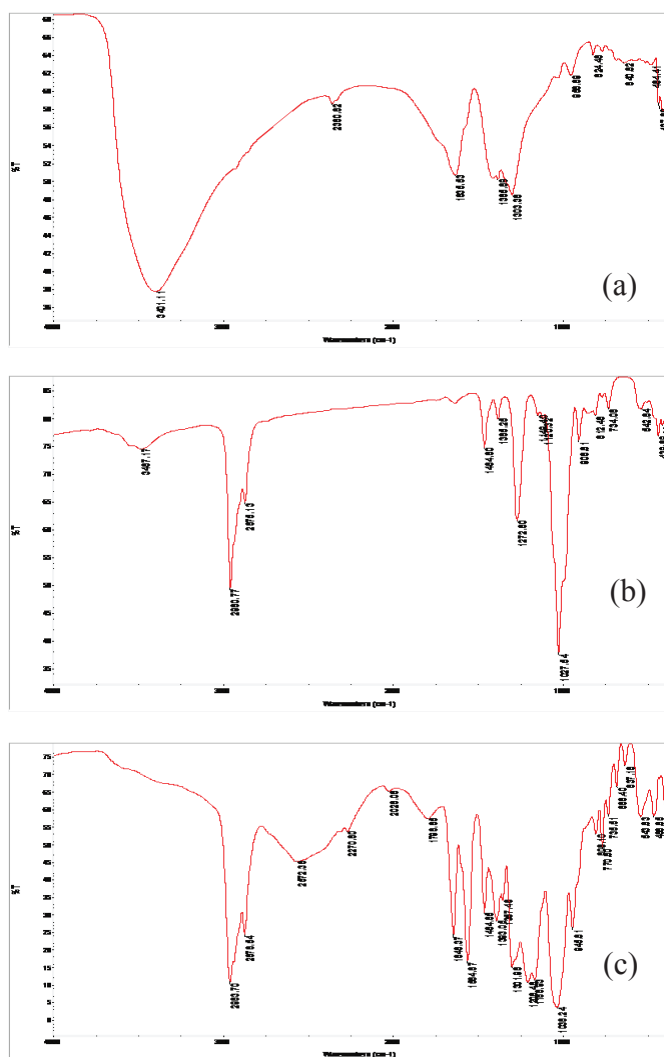
**Quy trình chiết và xác định các nguyên tố:** Trong mỗi hệ chiết, tỷ lệ thể tích pha nước và hữu cơ là 1/1, thời gian lắc 30 phút, thời gian cân bằng 15 phút. Sau khi cân bằng tách lấy phần nước cái và cô cạn lần 1. Tiếp tục cô cạn lần 2 với 5 ml hỗn hợp (HNO<sub>3</sub> 25% và HClO<sub>4</sub> 20%). Cuối cùng dùng HNO<sub>3</sub> 0,3M định mức đến 10 ml và đo trên máy ICP-MS Agilent 7500a. Các kết quả xác định nồng độ được dùng để tính hiệu suất chiết (%Ex) và đánh giá khả năng tách Zr ra khỏi các nguyên tố khác.

### **Kết quả và thảo luận**

**Nghiên cứu khả năng tạo phức của Zr(IV) với TBP bằng phổ hồng ngoại và tử ngoại**

*Phổ hồng ngoại IR:*

Để đánh giá sự tạo phức của Zr(IV) và TBP, chúng tôi tiến hành ghi phổ IR của Zr(IV), TBP-toluene và Zr-TBP-toluene, kết quả được chỉ ra trên hình 1.



Hình 1. Phổ IR của Zr(IV) (a), TBP-toluen (b) và Zr-HNO<sub>3</sub>-TBP-toluen (c).

Trên phổ IR của dung dịch Zr(IV), xuất hiện tần số  $3401,11\text{ cm}^{-1}$ , đó là vùng dao động hóa trị nhóm -OH (liên kết hydro) của  $\text{H}_2\text{O}$ ; tần số  $1635,53\text{ cm}^{-1}$  là vùng dao động đặc trưng của nhóm  $-\text{NO}_3$  [7]; vùng tần số  $1385,89\text{ cm}^{-1}$  được quy gán cho dao động đồng mặt phẳng của nhóm -OH; vùng tần số  $1303,38\text{ cm}^{-1}$  được quy gán cho dao động biến dạng của nhóm -OH. Còn vùng tần số  $484,41\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của ion  $\text{Zr}^{4+}$ .

Phổ IR của TBP-toluen có tần số 3487,17  $\text{cm}^{-1}$  là vùng dao động hóa trị của nhóm -CH và các tần số 2960,77; 2875,13  $\text{cm}^{-1}$  là vùng dao động của nhóm -CH<sub>3</sub> trong toluen; dao động 1464,80  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> của toluen. Tần số 1272,60  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm -P-O...H sinh ra do liên kết giữa nhóm -P=O của TBP và -H của nhóm -CH<sub>3</sub> trong toluen. Tần số 1027,54  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm -P=O tự do trong TBP. Các

tần số 542,64; 439,80  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm  $\text{-C=C-}$  trong nhân thơm của toluen.

Nghiên cứu phổ IR của phức chiết  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-TBP-toluen}$  thấy xuất hiện các dao động 1208,43 và 1168,93  $\text{cm}^{-1}$  là do được tách ra từ vùng 1272,60  $\text{cm}^{-1}$  có trong dung môi chiết TBP-toluen, điều này chứng tỏ có sự liên kết của ion  $\text{Zr}^{4+}$  với nhóm  $\text{-P=O}$  (hoặc  $\text{-P-O...H}$ ) của TBP. Đặc biệt, vùng dao động 1635,53  $\text{cm}^{-1}$  của nhóm  $\text{-NO}_3$  trong  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  bị mất hoàn toàn và chuyển thành 2 dao động 1646,37 và 1564,87  $\text{cm}^{-1}$  trong phức chất chiết được. Ngoài ra, vùng 1027,54  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm  $\text{-P=O}$  của TBP đã chuyển dịch thành 1036,24  $\text{cm}^{-1}$  trong phức chất chiết. Các vân đặc trưng của nhóm  $\text{-C=C-}$  và  $\text{C-C}_6\text{H}_5$  chuyển dịch lớn từ vùng 439,80 - 908,81  $\text{cm}^{-1}$  trong dung môi chiết về vùng 466,85 - 945,81  $\text{cm}^{-1}$ . Từ đó cho thấy đã có sự tương tác mạnh giữa ion  $\text{Zr}^{4+}$  với nguyên tử O của nhóm  $\text{-P=O}$  trong TBP, nghĩa là tác nhân TBP có khả năng tạo phức mạnh với ion  $\text{Zr}^{4+}$  trong môi trường  $\text{HNO}_3$  và phức này được chiết tốt vào pha hữu cơ.

Sự dịch chuyển các bước sóng của dung dịch muối, dung môi chiết và phức chất chiết ở trên được trình bày trong bảng 1.

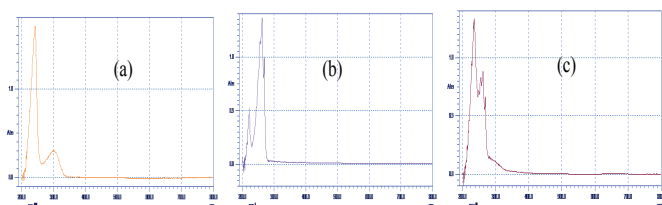
**Bảng 1. Phổ IR của Zr(IV), TBP-toluen và Zr-HNO<sub>3</sub>-TBP-toluen (đơn vị cm<sup>-1</sup>).**

|                       | $\nu_{\text{NO}_3}$ | $\nu_{\text{Zr}^{4+}}$ | $\nu_{\text{P=O}}$ | $\nu_{\text{P-OH}}$ | $\nu_{\text{CH}}$ | $\delta_{\text{CH}_3}$ | $\nu_{\text{C-C thom}}$ | $\nu_{\text{C-C}_6\text{H}_5}$ |
|-----------------------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Zr(IV)                | 1635,53             | 484,41                 |                    |                     |                   |                        |                         |                                |
| TBP-toluen            |                     |                        | 1027,54            | 1272,60             | 3487,17           | 2960,77;<br>2875,13    | 542,64;<br>439,80       | 908,81                         |
| Zr-HNO <sub>3</sub> - | 1646,37;            | 466,85                 | 1036,24            | 1301,98             |                   | 2963,70;               | 543,83;                 | 945,81                         |
| TBP-toluen            | 1564,87             |                        |                    |                     |                   | 2876,54                | 466,85                  |                                |

*Phổ tử ngoại UV:*

Để làm rõ thêm khả năng tạo phức của Zr(IV) với TBP, phổ UV của Zr(IV), TBP-toluen, Zr-HNO<sub>3</sub> 8M-TBP-toluen cũng đã được ghi đo và được chỉ ra trên hình 2.

Trên phổ UV của dung dịch Zr(IV) xuất hiện 2 cực đại ở bước sóng 237,5 và 300 nm đặc trưng cho ion  $Zr^{4+}$ . Còn trên phổ UV của TBP-toluen xuất hiện 4 cực đại ở 222,5; 256; 256,5 và 269 nm. Tuy nhiên, trên phổ UV của phức Zr-TBP-toluen, các pic xuất hiện trong Zr(IV) và dung môi TBP-toluen có xu hướng giảm cường độ hoặc mất hẳn. Đó là pic 237,5 nm của  $-NO_3$  trong Zr(IV) bị giảm cường độ và các cực đại 222,5; 300 nm của TBP-toluen bị mất hẳn khi đi vào phức chất. Các cực đại 256; 262,5; 269 bị giảm cường độ rất mạnh. Các sự chuyển dịch ở trên là do có sự tạo phức Zr(IV) với TBP và kết quả này có sự phù hợp với phổ hồng ngoại.



Hình 2. Phổ UV của Zr(IV) (a); TBP-toluen (b) và Zr-HNO<sub>3</sub>-TBP-toluen (c).

Từ các phổ IR và UV cho thấy, có sự tạo phức mạnh của ion Zr<sup>4+</sup> với dung môi chiết TBP-toluen trong môi trường HNO<sub>3</sub> 8M. Nói một cách khác, trong môi trường HNO<sub>3</sub> 8M, tác nhân TBP đã tạo phức mạnh với Zr<sup>4+</sup> và phức tạo thành được chiết tốt lên pha hữu cơ.

### Nghiên cứu khả năng giải chiết nền Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ TBP 50%/toluen

Kết quả nghiên cứu giải chiết nền Zr(IV) bằng một số tác nhân được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Hiệu quả giải chiết Zr(IV) (%) ra khỏi TBP 50%/toluen bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> (0,05-10M).

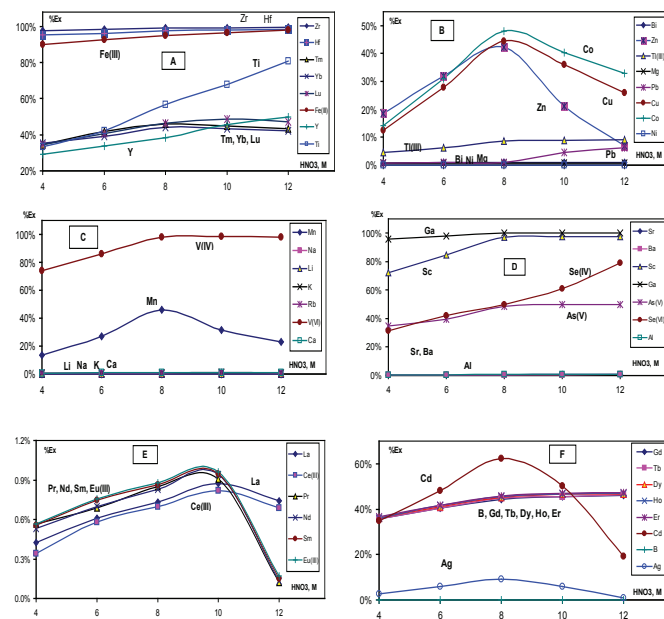
| Tỷ lệ V <sub>a</sub> /V <sub>o</sub> | Dung dịch giải chiết [HNO <sub>3</sub> ], M | [Zr], mg/ml      |                  |                  | Hiệu quả giải chiết, % |
|--------------------------------------|---------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|
|                                      |                                             | Giải chiết lần 1 | Giải chiết lần 2 | Giải chiết lần 3 |                        |
| 1:1                                  | 0,05                                        | 17,62            | 1,25             | 0,0              | 92,36                  |
|                                      | 0,1                                         | 18,97            | 1,23             | 0,0              | 98,87                  |
|                                      | 0,5                                         | 19,78            | 0,65             | 0,0              | 100,0                  |
|                                      | 8,0                                         | 0,79             | 0,25             | 0,0              | 5,09                   |
|                                      | 10,0                                        | 0,50             | 0,15             | 0,0              | 3,18                   |
| 2:1                                  | 0,05                                        | 17,34            | 2,45             | 0,0              | 96,87                  |
|                                      | 0,1                                         | 17,63            | 2,80             | 0,0              | 100,0                  |
|                                      | 0,5                                         | 19,63            | 0,80             | 0,0              | 100,0                  |
|                                      | 8,0                                         | 1,15             | 0,40             | 0,0              | 7,59                   |
|                                      | 10,0                                        | 0,91             | 0,25             | 0,0              | 5,68                   |
| 3:1                                  | 0,05                                        | 17,53            | 2,25             | 0,65             | 100,0                  |
|                                      | 0,1                                         | 20,18            | 0,20             | 0,05             | 100,0                  |
|                                      | 0,5                                         | 20,28            | 0,15             | 0,0              | 100,0                  |

Theo kết quả ở bảng 2, Zr(IV) được giải chiết hoàn toàn vào pha nước với điều kiện: Tỷ lệ V<sub>a</sub>/V<sub>o</sub> = 1/1 với dung dịch giải chiết HNO<sub>3</sub> 0,5M; tỷ lệ V<sub>a</sub>/V<sub>o</sub> = 2/1 với dung dịch giải chiết HNO<sub>3</sub> 0,1-0,5M hoặc tỷ lệ V<sub>a</sub>/V<sub>o</sub> = 3/1 với dung dịch giải chiết HNO<sub>3</sub> 0,05-0,5M và cần tối thiểu từ 2 đến 3 bậc giải chiết để thu hồi hoàn toàn Zr(IV) từ pha hữu cơ. Các dung dịch HNO<sub>3</sub> 8-10M ở tỷ lệ V<sub>a</sub>/V<sub>o</sub> = 1/1 hoặc 2/1 đều có hiệu quả giải chiết Zr(IV) là thấp nhất. Kết quả này có sự phù hợp với nghiên cứu được chỉ ra ở tài liệu [8]. Vì vậy, với mục tiêu tách cấu tử đa lượng là Zr(IV) bằng cách giữ Zr(IV) chủ yếu trên pha hữu cơ,

cần lựa chọn dung dịch với hiệu quả giải chiết Zr(IV) là thấp nhất. Theo tiêu chí đó, biện pháp được đề xuất để giữ Zr(IV) nằm chủ yếu trên pha hữu cơ là sử dụng các dung dịch HNO<sub>3</sub> 8-10M để rửa chiết pha hữu cơ.

### Ảnh hưởng của nồng độ HNO<sub>3</sub> đến hiệu suất chiết Zr(IV) và các nguyên tố bằng TBP 50%/toluen

Ảnh hưởng của nồng độ HNO<sub>3</sub> đến hiệu suất chiết Zr(IV) và các nguyên tố bằng TBP 50%/toluen được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ HNO<sub>3</sub> đến hiệu suất chiết Zr(IV) và các nguyên tố khác bằng TBP 50%/toluen.

A - hiệu suất chiết của các nguyên tố (Zr, Hf, Tm, Yb, Lu, Fe, Y, Ti); B- hiệu suất chiết của các nguyên tố (Bi, Zn, Ti, Mg, Pb, Cu, Co, Ni); C- hiệu suất chiết của các nguyên tố (Mn, Na, Li, K, Rb, V, Ca); D- hiệu suất chiết của các nguyên tố (Sr, Ba, Sc, Ga, As, Se, Al); E- hiệu suất chiết của các nguyên tố (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu); F- hiệu suất chiết của các nguyên tố (Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Cd, B, Ag).

Kết quả chỉ ra trên hình 3 cho thấy, khi tăng nồng độ HNO<sub>3</sub>, hiệu suất chiết Zr(IV), Hf(IV) đạt được rất cao (từ 95,56 đến 99,69%) và khá ổn định khi tăng nồng độ HNO<sub>3</sub>. Một số nguyên tố được chiết khá cao như Fe(III), Ti, V, Ga, Sc, Y, Tm, Yb, Lu; một số có hiệu suất chiết trung bình như Cu, Co, Zn, Mn, Cd, Se, As và hiệu suất chiết của các nguyên tố còn lại là khá nhỏ. Với môi trường HNO<sub>3</sub> 8M, hiệu suất chiết Zr(IV) đạt 99%, Hf(IV) đạt gần 98%, Ga (99,99%), Sc, V (97-98%), Fe(III) đạt gần 95%, Cd (62%), Ti (56%), Mn, As, Se (46-50%), Y, Tm, Yb, Lu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er (38-46%), Cu, Co, Zn (27-32%), Ag (9%) và các nguyên tố còn lại có hiệu suất chiết khá nhỏ (dưới 1%). Đặc biệt, khi nồng độ HNO<sub>3</sub> ≥ 10M, hiệu suất

chiết của Zr(IV) vẫn tiếp tục tăng nhẹ, trong khi hiệu suất chiết của hầu hết các nguyên tố còn lại đều bị giảm khá mạnh. Dựa trên kết quả này, chúng tôi đề xuất chọn các dung dịch  $\text{HNO}_3$  có nồng độ  $\geq 10\text{M}$  làm môi trường để rửa chiết các nguyên tố khác từ pha hữu cơ trở lại pha nước nhằm tách chúng ra khỏi nền Zr.

Căn cứ vào kết quả giải chiết nền Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ TBP 50% toluen ở phần trên, chúng tôi chọn dung dịch  $\text{HNO}_3$  10M để rửa chiết từ 2-3 lần các nguyên tố sau khi chiết hệ chứa (Zr(IV) 20,5 mg/ml + 43 tạp chất, mỗi tạp chất 0,5  $\mu\text{g/ml}$ ) trong môi trường  $\text{HNO}_3$  8M. Kết quả xác định lượng phân bố các nguyên tố trong pha nước và pha hữu cơ sau khi chiết, rửa chiết bằng ICP-MS được chỉ ra ở bảng 3 và 4.

**Bảng 3. Lượng phân bố các nguyên tố ở hai pha sau 1 lần chiết trong  $\text{HNO}_3$  8M bằng TBP 50%/toluen và 2 lần rửa chiết bằng  $\text{HNO}_3$  10M.**

| Tạp chất và nền Zr | Bi, Ti, Mg, Pb, Ni, Na, Li, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, B, Ag | Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Tm, Yb, Cu, Zn, Y | As, Se, Co, Mn, Lu, Tm | Cd | Ti | Fe | Sc | V  | Ga | Hf | Zr |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Pha nước, %        | $\approx 100$                                                                    | 91-94                                     | 88-90                  | 76 | 82 | 14 | 09 | 05 | 01 | 06 | 03 |
| Pha hữu cơ, %      | Không phát hiện                                                                  | 06-09                                     | 10-12                  | 24 | 18 | 86 | 91 | 95 | 99 | 94 | 97 |

**Bảng 4. Lượng phân bố các nguyên tố ở hai pha sau 1 lần chiết trong  $\text{HNO}_3$  8M bằng TBP 50%/toluen và 3 lần rửa chiết bằng  $\text{HNO}_3$  10M.**

| Tạp chất và nền Zr | Bi, Ti, Mg, Pb, Ni, Na, Li, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, B, Ag | Co, Cu, Mn, Lu, Tm, Yb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Zn, Y | As, Se | Cd | Ti | Fe | Sc | V  | Ga | Hf | Zr |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Pha nước, %        | $\approx 100$                                                                    | 95-96-97-98                                           | 94     | 85 | 90 | 19 | 12 | 07 | 02 | 08 | 04 |
| Pha hữu cơ, %      | Không phát hiện                                                                  | 02-03-04-05                                           | 06     | 15 | 10 | 81 | 88 | 93 | 98 | 92 | 96 |

Như vậy, khi sử dụng dung môi TBP 50%/toluen để chiết hệ chứa (Zr(IV) 20,5 mg/ml và 43 tạp chất, mỗi tạp chất 0,5  $\mu\text{g/ml}$ ), sau 1 lần chiết trong  $\text{HNO}_3$  8M và 2-3 lần rửa chiết bằng  $\text{HNO}_3$  10M, có thể tách được gần như hoàn toàn (trên 95%) hàm lượng của 22-34 nguyên tố và lượng Zr còn lại trong pha nước là rất nhỏ, chỉ từ 3-4% lượng ban đầu sẽ không gây ảnh hưởng đến phép xác định các tạp chất này bằng ICP-MS. Do đó, khi sử dụng dung môi TBP

50%/toluen đã cho khả năng tách nền Zr rất tốt với mức độ tách đạt 96-97%. Tuy nhiên, hiệu quả thu hồi và xác định các tạp chất bằng ICP-MS là chưa cao đối với một số tạp chất như Hf, Ga, V, Sc, Ti, Fe, Cd, As, Se.

## Kết luận

Thông qua phổ IR, UV của Zr(IV), TBP-toluen và  $\text{Zr-HNO}_3$ -TBP-toluen đã cho thấy tác nhân chiết có khả năng tạo phức mạnh với ion kim loại và tạo ra phức chất chiết được lên pha hữu cơ.

Nghiên cứu các dung dịch giải chiết pha hữu cơ cho thấy, dung dịch  $\text{HNO}_3$  10M có khả năng giải chiết Zr(IV) là kém hơn và là sự lựa chọn phù hợp nhất cho phép giải chiết.

Khi sử dụng TBP 50%/toluen trong môi trường  $\text{HNO}_3$  8M qua 1 lần chiết và 2-3 lần giải chiết bằng  $\text{HNO}_3$  10M, đã tách được khá nhiều các tạp chất (95-100%) và lượng Zr(IV) còn lại trong pha nước chỉ còn 3-4% sẽ không gây ảnh hưởng và phép xác định các tạp chất bằng ICP-MS là thực hiện được với độ chính xác và tin cậy cao.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R.K. Biswas, M.A. Hayat (2002), "Solvent extraction of zirconium(IV) from chloride media by D2EHPA in kerosene", *Hydrometallurgy*, **63**(2), pp.149-158.
- [2] B. Ramachandra Reddy, J. Rajesh Kumar, A. Varada Reddy (2004), "Liquid-liquid extraction of tetravalent zirconium from acidic chloride solutions using Cyanex272", *Anal. Sci.*, **20**, pp.501-505.
- [3] B. Ramachandra Reddy, J. Rajesh Kumar, A. Varada Reddy, D. Neela Priya (2004), "Solvent extraction of zirconium(IV) from acidic chloride solutions using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester (PC-88A)", *Hydrometallurgy*, **72**, pp.303-307.
- [4] B. Ramachandra Reddy, J. Rajesh Kumar, A. Varada Reddy (2004), "Solvent extraction of zirconium(IV) from acid chloride solutions using LIX 84-IC", *Hydrometallurgy*, **74**, pp.173-177.
- [5] I.V. Blazheva, et al. (2008), "Extraction of zirconium with tributyl phosphate from nitric acid solutions", *Radiochemistry*, **50**(3), pp.221-224.
- [6] Carlos A. Gonzalez, Robert L. Watters (2013), *Certificate of Analysis Standard Reference Material® 360b Zirconium (Sn-Fe-Cr)*, National Institute of Standards & Technology, Alloy (Gaithersburg, MD 20899 R).
- [7] Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Võ Quang Mai (2011), "Chiết các nguyên tố đất hiếm nhẹ (La, Ce, Nd, Sm, Eu) bằng Triphenylphosphin oxit từ dung dịch axit nitric", *Tạp chí Hóa học*, **49**(3A), tr.69-74.
- [8] Hoàng Nhuận (2012), *Nghiên cứu quy trình công nghệ thu nhận zirconi dioxit tinh khiết hạt nhân từ zircon silicat Việt Nam bằng phương pháp chiết lỏng - lỏng với dung môi TBP*, Đề tài khoa học và công nghệ cấp bộ, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam.
- [9] Chu Mạnh Nhường, Lê Bá Thuận, Nguyễn Xuân Chiến (2013), "Nghiên cứu tách Zirconi bằng phương pháp chiết dung môi với PC88A/kerosen từ môi trường HCl có một số muối để xác định các tạp chất bằng ICP-MS", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **5**(648), tr.55-59.
- [10] Chu Mạnh Nhường (2015), *Nghiên cứu xác định tạp chất trong một số vật liệu zirconi sạch hạt nhân bằng phương pháp phân tích ICP-MS*, Luận án Tiến sĩ hóa học, Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam.
- [11] Chu Mạnh Nhường, Nguyễn Quang Bắc (2017), "Xác định các tạp chất đất hiếm trong  $\text{ZrOCl}_2$  độ sạch cao bằng ICP-MS sau khi tách nền Zr bằng phương pháp chiết dung môi với D2EHPA/toluen/ $\text{HNO}_3$ ", *Tạp chí Hóa học*, **55**(3e12), tr.278-283.