

# 用磷酸三丁酯萃取分光光度法測定微量碲\*

張 佩 華

(地质部华东地质科学研究所中心实验室)

应用光度法測定碲往往会遇到金、銀、汞等元素干扰,而这些元素又恰与碲常在矿石中共生,且皆易还原成元素状态。所以应用一般使碲还原成元素状态沉淀的分离方法不能去除这些元素的干扰。最近发表的鉍硫酚 II 法<sup>[1]</sup>和丁基罗丹明 B 法<sup>[2]</sup>仍未能消除金等干扰。

在氫溴酸溶液中,碲(IV)成黃色絡合物,曾用作測定碲的光度法<sup>[3,4]</sup>,但灵敏度較差。

在盐酸溶液中,碲(IV)和碲(IV)可用磷酸三丁酯(简称 TBP,下同)萃取,利用酸度不同可分离碲和碲<sup>[5]</sup>。在氫溴酸溶液中,用 TBP 萃取碲(IV)和碲(IV)似尚未見記錄。用 TBP 从氫溴酸溶液中萃取碲(IV)应比盐酸溶液更为有用,因为一方面既可分离多种干扰元素,另一方面又可提高溴化碲光度法灵敏度,萃取后 TBP 溶液即可直接比色測定。如于溶液中另加抗坏血酸,既可还原去除游离溴,并可同时还原碲、金、銀、汞、鉍等,从而消除其干扰。本文試驗在氫溴酸溶液中 TBP 萃取測定碲的各种条件和干扰元素的影响。

## 实 驗 部 份

### 仪器

Uvispek 分光光度計 H 700 型,鎢絲灯,石英稜鏡,1 厘米厚比色池。

### 主要試剂

标准碲溶液:溶解 0.06254 克光譜純二氧化碲(英国 Johnson, Matthey 公司出品)于 500 毫升氫溴酸中(1 毫升含 100 微克碲)。用氫溴酸稀释成 1 毫升含 10 微克碲的标准溶液。

氫溴酸:分析純,一般为 7—8N。

TBP:化学用。

甲苯:化学純,重蒸餾一次。

抗坏血酸:分析純。

### 測定手續

在 25 毫升有塞比色管中置 20 毫升标准碲溶液,加少許固体抗坏血酸,搖匀。用 5 毫升 30% TBP 甲苯溶液萃取半分钟。待分层后,用干移液管,将上层有机溶液移至干的 10 毫升有塞比色管中,用无水硫酸鈉除去水分,使溶液澄清。以甲苯为参考溶液,在 450 毫微米,測定消光度。

**吸收曲綫:** 30 微克碲在 5 毫升 30% TBP 甲苯溶液中,以甲苯为参考溶液,在不同波长測定消光度,繪制吸收曲綫。从图 1 可以看出黃色溶液吸收最高峯在 450 毫微米,而空

\* 一九六三年十二月七日收到。

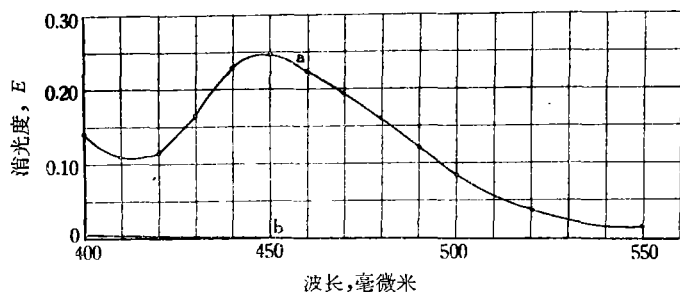


图1 碲(IV)在 TBP- $C_6H_5CH_3$  中的吸收曲线  
a——30 微克碲; b——空白溶液。

白溶液在可見光区几不吸收。

**TBP 浓度:** 30 微克碲在 5.6N 氢溴酸溶液中,用不同浓度的 TBP 甲苯溶液萃取。从图 2 可以看到 TBP 浓度达到 20% 后,消光度即达至最高点。故在以后試驗采用 30% TBP 萃取。

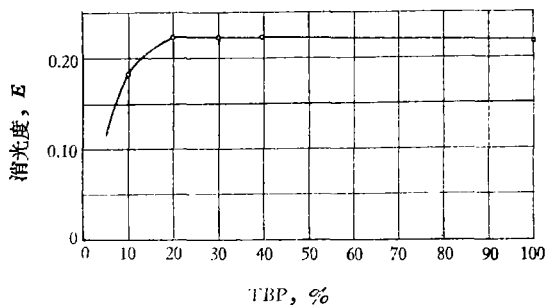


图2 TBP 浓度的影响

**稳定度:** 在 TBP 溶液中黄色絡合物的顏色較稳定。例如一溶液消光度讀数为 0.281,放置六小时后,为 0.285,变化不大。但比色管塞必須盖严,防止甲苯挥发。温度对其影响也小,从春季室温(十余度),至夏季室温(35℃以上),黄色溶液消光度无显著变化。

#### 氢溴酸和溴化鈉浓度对萃取的影响

**影响:** 取 30 微克碲,在不同浓度的氢溴酸溶液中試驗其萃取情况。同时試驗在 1.5, 2.5, 3.5 和 4.5M 溴化鈉存在下,水溶液中氢溴酸浓度变化与萃取的关系。試驗結果如图 3。

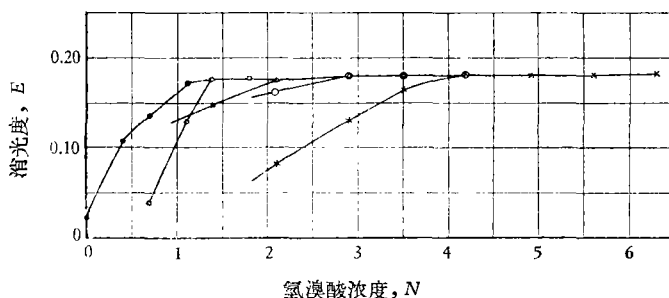


图3 氢溴酸与溴化鈉浓度对萃取的影响(图内消光度值均已減去相应的试剂空白)

×——无溴化鈉存在; O——溴化鈉 1.5M; △——溴化鈉 2.5M;  
□——溴化鈉 3.5M; ●——溴化鈉 4.5M。

从图 3 可見增加溴化鈉量可降低氢溴酸的浓度。无溴化鈉时需氢溴酸达 4.2N,而当有 1.5, 2.5, 3.5, 4.5M 溴化鈉时,氢溴酸則分別只需达 2.8, 2.1, 1.4, 1.1N,消光度即达最大值。

**萃取率和分配系数:** 5 毫升碲-127 溶液(比度 315 脉冲/分/毫升),用氢溴酸稀释为 20 毫升并使氢溴酸浓度为 4.9N。用 5 毫升 30% TBP 甲苯溶液萃取半分钟,測得萃

取率和分配系数如下\*：

$$\text{萃取率} = \frac{\text{萃取后有机相放射性强度(脉冲/分)}}{\text{萃取前水相放射性强度(脉冲/分)}} \times 100\% = 95.6\%$$

$$\text{分配系数, } D = \frac{\text{萃取后有机相放射性强度(脉冲/分)}}{\text{萃取后水相放射性强度(脉冲/分)}} = 21.7$$

使用 MCT-17 计数管, B-2 定标器, 工作电压 1300 伏。

**标准曲线：**共绘制两条标准曲线。一曲线其标准色阶溶液中无溴化钠存在，氢溴酸为 4.9N。另一曲线的标准色阶溶液中溴化钠浓度为 2.5M，氢溴酸浓度为 2.8N。

从图 4 可见此两标准曲线都符合 Beer 定律，且平行。

**铁的影响：**萃取时水溶液含氢溴酸 2.8N，溴化钠为 2.5M。表 1 的结果说明 10 微克铁存在无影响，但 50 微克以上铁影响严重，产生正误差。

TBP 不萃取铁(II)，但能萃取铁(III)。在萃取过程中，水溶液中铁(III)虽已由抗坏血酸还原，但不免局部再由空气氧化至三价。萃取时摇动时间越长，铁量越多。水溶液酸度越大，氧化也更易。为减轻铁的影响，以后试验溶液均选用 2.8N 氢溴酸和 2.5M 溴化钠溶液。

**硒的影响：**在加入抗坏血酸后立即萃取。从表 2 可见，硒量达 1 毫克对碲测定尚无显著影响。硒 100 微克以上在加入抗坏血酸还原后，即有红色细粒状元素硒析出，散布于全部溶液中。萃取后沉淀凝聚在两液层间或附着管壁，但有机层的中部澄清，可用于移液管吸取澄清部分比色。

在加入抗坏血酸后，放置一小时再萃取。从表 2 可见，硒 300 微克以上显著影响碲测定，碲的结果大为趋低。

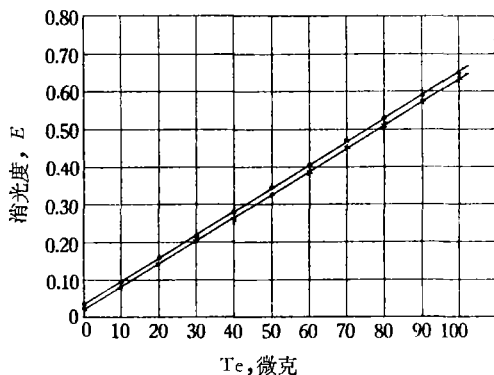


图 4 标准曲线

450 毫微米，比色池厚 1 厘米，以甲苯为比色参考溶液。  
×——4.9N HBr；○——2.5M NaBr, 2.8N HBr。

表 1 铁的影响(50 微克碲)

加入铁量, 微克	测得碲量, 微克
10	50.2
20	53.0
30	53.0
40	53.3
50	56.0
1000	65.5
2000	70.2

表 2 硒的影响

50 微克碲。加入抗坏血酸后，(a) 立即萃取，(b) 放置一小时再萃取

加入硒量, 微克	测得碲量, 微克	
	(a)	(b)
10	48.6	48.5
100	49.5	49.8
300	—	41.6
500	49.9	33.4
1000	49.4	30.6

\*由姚海蕙同志协助测得，特此致谢。

另取碲 50 微克和硒 1 毫克,在加入抗坏血酸还原后,放置不同时间后萃取。直至半小时,数据良好(得 50.0—51.0 微克碲)。此后时间愈长,结果愈低(四十分钟为 43.6 微克碲,一小时为 39.5 微克碲)。所以还原后,放置时间不能超过半小时。

**其他元素的影响:** 50 微克碲与表 3 内所列元素或化合物共存时,萃取。从表 3 内所列结果可见,仅硝酸、硝酸盐,锡(II)和铜(1 毫克以上)影响碲的测定。其他元素或化合物在表中所注明含量内影响结果不显著。可溶性硅酸本身并不影响黄色的 TBP 溶液,但由于其被 TBP 溶液萃取后,呈白色胶冻状沉淀析出而干扰。

表 3 其他元素的影响(50 微克碲)

加 入 物	测得碲量,微克	加 入 物	测得碲量,微克
HCl (比重 1.19) 1 毫升	51.0	Ni(NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O) 5 毫克	48.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (比重 1.84) 1 毫升	51.5	Co(CoSO <sub>4</sub> ) 5 毫克	49.0
HNO <sub>3</sub> (比重 1.42) 1 毫升	干扰	Bi(BiCl <sub>3</sub> ) 5 毫克	49.0
HClO <sub>4</sub> (比重 1.67) 1 毫升	48.9	As(V)(As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 10 毫克	50.4
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (比重 1.69) 1 毫升	53.0*	As(III)(As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 10 毫克	48.8
NaCl 1 克	51.0	Sn(IV)(SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O) 10 毫克	52.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 克	49.5	Sn(II)(SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) 10 毫克	析出碲
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O 1 克	51.2	V(NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> 浓 HBr 溶液) 1 毫克	50.0
NaNO <sub>3</sub> 1 克	干扰	Hg(HgCl <sub>2</sub> ) 1 毫克	49.2
Ca(CaCO <sub>3</sub> ) 0.2 克	50.0	Ag(AgNO <sub>3</sub> ) 1 毫克	52.0
Mg(MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) 0.2 克	51.0	Sb(酒石酸锑钾稀 HCl 溶液) 1 毫克	50.0
Al(Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) 0.2 克	50.6	Au 0.5 毫克	49.4
Ti(K <sub>2</sub> TiO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 稀H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液)0.05克	50.2	Pt(H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 稀 HCl 溶液) 0.1 毫克	50.2
Mn(MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O) 0.05 克	49.8	Pd(PdCl <sub>2</sub> 稀 HCl 溶液) 0.1 毫克	52.0
Pb(PbCO <sub>3</sub> ) 0.2 克	50.0	Tl(TlNO <sub>3</sub> ) 0.1 毫克	52.3
Zn(ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) 0.2 克	49.1	Ga(GaCl <sub>3</sub> 稀 HCl 溶液) 0.1 毫克	52.0
Cu(CuSO <sub>4</sub> ) 1 毫克	50.5	Ge (Ge 稀 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液) 0.1 毫克	50.6
5 毫克	69.0	In (In 稀 HCl 溶液) 0.1 毫克	49.0
Cd(CdCl <sub>2</sub> ) 5 毫克	50.2	Mo(VI) (MoO <sub>3</sub> 稀NaOH溶液)0.1毫克	49.5

\* 试剂不纯,内含微量铁。

## 摘 要

在氢溴酸溶液中,加抗坏血酸还原游离溴后,用 TBP 萃取黄色溴化碲络合物,使碲与其他干扰元素分离,而直接比色测定碲。实验结果表明黄色络合物在 TBP 甲苯溶液中最 大吸收在 450 毫微米,溶液颜色稳定,并符合 Beer 定律。用 20% TBP 甲苯溶液萃取即能使萃取液消光度达最高值。溴化钠可代替部分氢溴酸。萃取率和分配系数分别为 95.6% 和 21.7。

微量铁、毫微量铜、强氧化剂和强还原剂干扰,而其他包括常与碲在矿石中共生的硒、金、银、汞、铊等元素及一些常见的酸及盐类均无显著影响。

## 参 考 文 献

- [1] J. Jankovský and O. Kšir, *Talanta* **5**, 233 (1960).
- [2] A. И. Иванкова и И. А. Блюм, *Зав. Лаб.* **27**, 371 (1961).
- [3] N. W. Fletcher and R. Wardle, *Analyst*, **82**, 743 (1957).

- [4] Г. Г. Шираева, *Зав. Лаб.* **27**, 1196 (1961).  
[5] 稻荷田万里子, 日本化学杂志 **80**, 273 (1959)。

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF TELLURIUM AFTER EXTRACTION WITH TBP

CHANG PEI-HUA

*(The Central Laboratory, Institute of Geological Science of East-China, Ministry of Geology)*

### ABSTRACT

In the hydrobromic acid solution, tellurium(IV) forms a yellow bromide complex which can be extracted by tributyl phosphate (TBP). The addition of ascorbic acid to the aqueous solution serves to remove some interferences.

Experiments show that the maximum absorption of the yellow complex is at  $450\text{ m}\mu$ . Its solution is stable and obeys Beer's law. TBP may be diluted by toluene. Extinction reaches maximum, when extraction is made with 20% TBP in toluene. The extractability of tellurium complex by TBP depends on the concentration of the bromide ions in the aqueous solution. In the absence of sodium bromide, extinction will not reach maximum, when the hydrobromic acid concentration is below 4.2 N. However, the presence of sodium bromide enhances the extraction in lower acid concentration. In the presence of 1.5, 2.5, 3.5, and 4.5 M sodium bromide, the maximum of extinction is reached at 2.8, 2.1, 1.4, and 1.1 N hydrobromic acid respectively. The percentage extraction of tellurium is 95.6% and the distribution coefficient, 21.7.

With the exception of strong oxidizing agents, reducing agents, traces of iron and milligram quantities of copper, the common acids and elements including those which usually accompany tellurium in minerals and ores, such as selenium, gold, silver, mercury, thallium, etc., do not interfere with the determination.