

硫酸铈滴定法测定高铋铅中铈

谢磊^{1,2}, 杨天足^{*2}, 杨华东¹, 张卓佳¹

(1. 国家有色贵金属产品质量监督检验中心(湖南), 湖南郴州 423000; 2. 中南大学冶金与环境学院, 湖南长沙 410083)

摘要:准确测定高铋铅中杂质元素含量对电解精炼生产技术条件控制具有重要意义。实验对高铋铅中铈含量的测定进行了探讨。采用硝酸-酒石酸混酸溶解样品, 用硫酸碳化酒石酸, 硝酸除碳, 以硫酸联胺作还原剂将铈(V)还原为铈(III), 然后在盐酸介质中, 加磷酸掩蔽高价铁离子, 加热试液至 80~90℃, 以甲基橙、亚甲基蓝为指示剂, 以硫酸铈标准溶液进行滴定, 建立了硫酸铈滴定法测定高铋铅中铈的方法。干扰试验结果表明, 高铋铅中的共存元素(铅、铋、铜、银、锡、铁、砷、金)对铈的测定无影响。采用实验方法对高铋铅实际样品进行精密度和加标回收试验, 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=9$)为 1.0%~1.2%, 加标回收率为 99%~102%。样品经酒石酸-硝酸混酸处理后, 分别使用硫酸铈滴定法和火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定铈含量, 两种方法的测定结果相吻合。将实验方法应用于高铋铅实际样品中铈的测定, 并经过实验室间比对试验, 结果满意。

关键词:高铋铅; 硫酸铈; 滴定法; 铈

中图分类号: O655.2

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)06-0076-06

含铋量高于 10% (质量分数) 以上的粗铅俗称高铋铅(高铋粗铅), 一般铅质量分数为 50%~85%, 铋质量分数为 10%~40%, 银质量分数为 0.1%~3.5%, 铈质量分数小于 8%, 铜质量分数小于 5%, 同时含有少量的锡、铁、砷、碲及微量金等元素^[1]。如果采用传统的粗铅电解工艺处理该类高铋铅合金, 会造成电解精炼生产技术条件难以控制, 不能产出高品位电铅。各大冶炼厂都在探寻一种回收银、铋、铈, 同时产出高品位电铅的电解精炼新工艺^[2-4]。因此, 准确测定高铋铅中铈含量指导工艺条件的改进是非常有必要的。

测量铈的方法有滴定法^[5-7]、分光光度法^[8-9]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[10]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[11-12]、原子吸收光谱法(AAS)^[13]和原子荧光光谱法(AFS)^[14]等。目前, 还没有高铋铅中铈量测定的国家标准方法, 也鲜见有相关文献报道; 冶金行业标准 YS/T 248.3—2007《粗铅化学分析方法 铈量的测定 火焰原子吸收光谱法》中采用火焰原子吸收光谱法(FAAS), 而该方法的测定上限是 4.0% (质量分数), 并不适用

于高铋铅中铈量的测定; 另可查询到的滴定法测铈的文献大都是应用于矿石和渣料中, 且溶样条件和样品处理过程不适用于此类铅铋合金中铈的测定。本文采用硝酸-酒石酸混酸溶解试样, 加入硫酸、硝酸, 将碳消化完全后以硫酸联胺作还原剂, 用亚甲基蓝-甲基橙作指示剂, 建立了硫酸铈滴定法测定高铋铅中铈量的方法。方法用于生产中高铋铅的批量测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

盐酸; 盐酸(1+1); 硫酸; 硫酸(1+1); 硝酸; 硝酸(1+3); 硝酸(5+95); 磷酸; 硫酸联胺; 酒石酸; 酒石酸-硝酸混酸: 称取 100 g 酒石酸, 溶于 1000 mL 硝酸(1+3)中; 甲基橙指示剂: 1 g/L, 称取 0.1 g 甲基橙, 溶于 70℃水中, 用水稀释至 100 mL; 亚甲基蓝指示剂: 1 g/L, 称取 0.1 g 亚甲基蓝溶于 50 mL 无水乙醇中, 用水稀释至 100 mL; 硫酸铈标准溶液: $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.025 \text{ mol/L}$, 称取 10.1 g 硫酸铈, 置于 1000 mL 烧杯中, 加入 30 mL 硫酸, 搅

收稿日期: 2019-02-20

基金项目: 全国有色金属标准化技术委员会标准制修订项目([2017]95号)

作者简介: 谢磊(1982—), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为矿产品分析; E-mail: 57345251@qq.com

* 通讯联系人: 杨天足(1958—), 男, 教授, 博士, 研究方向为贵金属冶金; E-mail: tianzuyang@163.com

拌均匀,在电炉上逐渐升温加热溶成糊状,冒硫酸白烟约 20 min,取下冷却,加入 280 mL 硫酸(1+1),再缓缓加入 400 mL 水,搅拌溶解至清亮,冷却,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

硫酸铈标准溶液的标定:称取 0.0500 g 金属锑(纯度不小于 99.99%),置于 500 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 硫酸,加热溶解清亮后,继续加热至冒浓白烟 5~10 min,取下冷却。加入 0.6 g 硫酸联胺,用少量水吹洗瓶壁,加热至锥形瓶口以下无白烟,取下冷却。用少量水吹洗瓶壁,沿瓶壁缓慢加入 40 mL 水、5.0 mL 磷酸,摇匀,煮沸取下,立即加入 40 mL 盐酸(1+1),滴加 4 滴甲基橙指示剂、4 滴亚甲基蓝指示剂,保持溶液温度为 80~90℃,用硫酸铈标准溶液滴至溶液的红色消失,突变亮蓝色为终点。随同标定做空白试验,按式(1)计算硫酸铈标准溶液对锑的滴定度 T 。同时标定 4 份,其极差值偏差不大于 0.40%,若未达到需重新标定,取算术平均值。

$$T = \frac{m_0}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

式中: T 为单位体积硫酸铈标准溶液相当于锑的质量, g/mL; m_0 为金属锑的质量, g; V_1 为滴定锑溶液所消耗硫酸铈标准溶液的体积, mL; V_0 为空白试验所消耗硫酸铈标准溶液的体积, mL。

1.2 试样

因目前国家标准物质库中没有高铋铅合金标准物质,因此本次实验选用的 8 个高铋铅试样均为实际生产样品,如表 1 所示,由湖南金旺铋业股份有限公司提供,铋量参考值是采用硫酸铈滴定法^[5]测定 9 次的平均值,铋量参考值是采用 EDTA 法^[15]测定 9 次的平均值,铅量参考值是采用 EDTA 法^[16]测定 9 次的平均值,铁量参考值是采用火焰原子吸收光谱法^[17]测定 9 次的平均值。

表 1 高铋铅试样中各元素含量

Table 1 Content of each element in bismuth-rich lead

试样编号 Sample No.	bismuth-rich lead			$w/\%$
	Bi	Pb	Sb	Fe
GBQ-1	10.52	83.02	4.01	0.21
GBQ-2	21.16	72.74	5.08	0.03
GBQ-3	19.78	72.27	6.17	0.09
GBQ-4	11.54	80.45	6.82	0.06
GBQ-5	12.08	78.95	7.71	0.06
GBQ-6	18.18	78.33	1.38	0.11
GBQ-7	16.49	77.67	5.66	0.04
GBQ-8	19.92	72.54	3.27	0.08

1.3 实验方法

将高铋铅试样加工成最大边长不超过 3 mm 的样屑,用磁铁除去加工时带入的铁屑,用 0.45 mm 标准筛过筛,试样分为筛上、筛下两部分,分别称量筛上和筛下的质量,然后根据筛上和筛下的质量计算得到筛上和筛下部分各占试样的比例^[18]。

按筛上、筛下比例称取 2.0 g(精确至 0.0001 g)试样,置于 300 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸-酒石酸混酸,加热至试样分解完全,煮沸,驱除氮的氧化物,取下冷却。将试液转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容,摇匀,静置。移取 25.00 mL 试液置于 500 mL 锥形瓶中,用少量水吹洗瓶壁,加入 20 mL 硫酸,置于电炉上加热至酒石酸碳化,逐滴加入硝酸至碳消化完全,继续加热至冒浓白烟 5~10 min,取下冷却,溶液呈无色或浅黄色(铁高时)。加入 0.6 g 硫酸联胺,用少量水吹洗瓶壁,加热至锥形瓶口以下无白烟,取下冷却。用少量水吹洗瓶壁,沿瓶壁缓慢加入 40 mL 水、5.0 mL 磷酸,摇匀,煮沸取下,立即加入 40 mL 盐酸(1+1),滴加 2 滴甲基橙指示剂、2 滴亚甲基蓝指示剂,保持溶液温度为 80~90℃,用硫酸铈标准溶液滴定,近终点时补加 2 滴甲基橙指示剂、2 滴亚甲基蓝指示剂,继续滴至溶液的红色消失,以突变亮蓝色(铁高时为黄绿色)为终点。

1.4 分析结果的计算

按式(2)计算铋含量。

$$w_{\text{sb}}/\% = \frac{T \times (V_2 - V_3) \cdot V_4}{m \cdot V_5} \times 100 \quad (2)$$

式中: w_{sb} 为铋的含量, %; V_2 为滴定试液所消耗硫酸铈标准溶液的体积, mL; V_3 为滴定空白溶液所消耗硫酸铈标准溶液的体积, mL; V_4 为试液定容体积, mL; V_5 为试液分取体积, mL; m 为试样的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 溶样条件

溶解铅合金试样主要采用的试剂有:(a)硝酸^[16]、(b)盐酸-硝酸、(c)硝酸-酒石酸^[19-21]。采用硝酸溶样难以使试样溶解完全,有大量的白色沉淀产生;采用盐酸-硝酸溶样,虽然可将试样溶解完全,但在定容过程容易产生水解现象;采用硝酸-酒石酸混酸溶样,试样溶解完全,且定容过程无水解现象。考虑到过量的酒石酸会增加碳化时间,试验对不同浓度酒石酸的溶样效果也进行了比较。结果表明:采用 100 g 酒石酸溶于 1000 mL 硝酸(1+3)配制混

酸,当其用量为 45~55 mL 时,试样溶解完全,定容过程无水解现象。因此,本法选用 100 g 酒石酸溶于 1000 mL 硝酸(1+3)的混酸溶样。

2.2 还原剂

分别选用滤纸和硫酸联胺作为还原剂将铋(V)还原为铋(III),按照实验方法对 GBQ-6 号高铋铅试样和 GBQ-7 号高铋铅试样进行铋量的测定,GBQ-6 号高铋铅试样 7 次试验的测定平均值分别为 1.40%、1.39%,GBQ-7 号高铋铅试样 7 次试验的测定平均值分别为 5.65%、5.69%,采用两种还原剂测定的结果基本一致。但是在试验过程中发现,采用滤纸还原时,溶液变黑,至少要加热 40 min 以上暗色才完全消失,如果滤纸加入过量,所需时间更长且可能还有少量碳残留,从而影响滴定终点的判定;而选用硫酸联胺作为还原剂,还原时间约为 15~25 min,且无碳残留,滴定终点明显。因此,本法选用硫酸联胺作为还原剂。

2.3 滴定温度

以硫酸联胺作为还原剂,按照实验方法对 GBQ-8 号高铋铅试样选择不同滴定温度分别进行了 5 次试验,结果见表 2。表 2 数据表明:滴定时试液温度低于 70℃ 时,反应速度较慢,滴定终点颜色变化不是很明显,有延迟,测定值偏高,且相对标准偏差(RSD, $n=5$) 偏高;滴定时试液温度为 70~90℃ 时,反应速度较快,终点颜色变化明显,测定值

表 2 滴定温度对铋测定结果的影响

Table 2 Effect of titration temperature on the determination results of antimony

滴定温度 Titration temperature/℃	测定值 Found w/%	RSD ($n=5$)/ %	试验现象 Experimental phenomenon
50	3.69	4.3	反应速度较慢,终点模糊
60	3.58	3.6	反应速度较慢,终点模糊
70	3.29	1.3	反应速度较快,终点清晰
80	3.27	0.82	反应速度较快,终点清晰
90	3.27	0.86	反应速度较快,终点清晰
95	3.10	4.1	反应速度较快,终点清晰

表 4 共存元素对铋测定结果的影响

Table 4 Effect of interference elements on the determination results of antimony

m_{Sb}/mg	m_{Pb}/mg	m_{Bi}/mg	m_{Cu}/mg	m_{Ag}/mg	m_{Sn}/mg	m_{Fe}/mg	m_{As}/mg	m_{Au}/mg	测定值 Found/mg	回收率 Recovery/%
	0	0	0	0	0	0	0	0	50.00	100.0
50.00	400	50	5	5	5	0.4	5	0.010	49.97	99.9
	600	100	10	7	7	0.6	10	0.020	50.04	100.1
	800	200	25	12.5	10	0.75	20	0.025	49.93	99.9

基本一致,RSD 在 1.0% 左右;滴定时试液温度高于 90℃ 时,反应速度较快,终点颜色变化明显,但是测定值偏低,且 RSD 也增大,这是因为温度过高容易造成指示剂局部破坏。因此本法选择在滴定时将试液加热至 80~90℃。

2.4 盐酸(1+1)加入量

按照实验方法对 GBQ-1 号高铋铅试样溶解后,分别加入不同体积盐酸(1+1),再按照实验方法滴定,结果见表 3。由表 3 可见,当盐酸(1+1)加入量小于 30 mL 时酸度过低,部分铋可能水解,导致测定值偏低甚至滴定终点无突变现象;当盐酸(1+1)加入量为 40~50 mL 时可得到清晰的终点;而盐酸(1+1)加入量大于 60 mL 时,酸度过高则滴定不在等当点变色导致测定结果偏离。因此本法选择盐酸(1+1)加入量为 40 mL。

表 3 盐酸(1+1)加入量对铋测定结果的影响

Table 3 Effect of addition amount of hydrochloric acid on the determination results of antimony

盐酸(1+1)体积 $V_{HCl(1+1)}/$ mL	测定值 Found w/%	试验现象 Experimental phenomenon
20		终点模糊
30	3.21	终点模糊
40	3.96	终点清晰
50	4.01	终点清晰
60	4.15	终点清晰

2.5 共存元素干扰试验

为了准确测定共存元素对铋的影响,分别移取 4 份 5.00 mL 10 mg/mL 铋标准溶液,再加入不同质量的共存元素标准溶液,置于 300 mL 烧杯中,按实验方法进行处理,结果见表 4。结果表明,在试验条件下,800 mg 铅、200 mg 铋、25 mg 铜、12.5 mg 银、10 mg 锡、0.75 mg 铁、20 mg 砷、0.025 mg 金,对铋量的测定无影响。高铋铅中共存元素与铋的质量比均未超过上述比例^[1],因此,使用本法时以上共存元素不影响铋的测定。

2.6 精密度和加标回收试验

按照实验方法对 5 个高铋铅试样平行测定 9

次,同时加入铋标准溶液随同试样处理进行加标回收试验,结果见表 5。

表 5 精密度和加标回收试验
Table 5 Test for precision and recovery

试样编号 Sample No.	测定值 Found $w/\%$	相对标准偏差 RSD ($n=9$)/%	加标量 Added $w/\%$	测得总量 Total found $w/\%$	回收率 Recovery/ %
GBQ-1	3.96	1.2	1.00	4.98	102
GBQ-2	5.10	1.1	2.00	7.12	101
GBQ-3	6.15	1.0	3.00	9.13	99
GBQ-4	6.92	1.0	4.00	10.78	99
GBQ-5	7.74	1.0	5.00	12.79	101

3 样品分析

采用实验方法测定 5 个高铋铅试样中的铋量,并将试样送至其他实验室进行验证,测定结果见表 6。同时试样经过硝酸-酒石酸混酸处理后采用火焰原子吸收光谱法进行比对试验,结果见表 6。

表 6 高铋铅试样中铋的测定结果

Table 6 Determination results of antimony in bismuth-rich lead $w/\%$

试样编号 Sample No.	测定值 Found	验证值* Proficiency testing results			FAAS ($n=3$)
		1	2	3	
GBQ-1	3.96	4.02	3.97	3.98	4.08
GBQ-2	5.10	5.12	5.11	5.08	5.13
GBQ-3	6.15	6.17	6.12	6.15	6.11
GBQ-4	6.92	6.87	6.98	6.91	7.05
GBQ-5	7.74	7.78	7.75	7.76	7.66

注: * 验证值 1、2、3 分别由广西中检检测技术服务有限公司、锡矿山闪星锡业有限公司质量检测中心、广东省工业分析检测中心提供,方法验证均采用本法。

参考文献:

[1] 李建红.高铋铅电解精炼回收 Ag、Bi 的实践[J].株冶科技 (Science & Technology of Zhuzhou Smelter), 2003, 31 (2):4-7,13.
[2] 刘金铭,粟明辉,刘可人,等.高铋粗铅电解精炼生产实践[J].湖南有色金属,2015,31(3):42-44,77.
LIU Jin-ming, SU Ming-hui, LIU Ke-ren, et al. Practice of electrolytic refining for lead with high bismuth[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(3):42-44, 77.
[3] 袁培新.水口山高铋粗铅电解精炼的改进与实践[J].有色金属工程,2013,5(5):42-45.
YUAN Pei-xin. Improvement and practice of electrolysis refining of crude lead with high bismuth in shuikoushan [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2013, 5(5):42-45.

[4] 何启贤,韦文宾,高铜、高铋粗铅的精炼实践[J].湖南有色金属,2008,24(2):22-24.
HE Qi-xian, WEI Wen-bin, GAO Tong. Practice for refining crude lead with high copper and bismuth[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2008, 24(2):22-24.
[5] 高云,宋召霞.硫化钠还原-硫酸铈滴定法测定含铋金精矿中铋[J].冶金分析,2017,37(3):39-43.
GAO Yun, SONG Zhao-xia. Determination of antimony in gold concentrate containing antimony by cerium sulfate titrimetry with sodium sulfide reduction[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3):39-43.
[6] 石文莹.硫酸铈滴定法测定湿法炼铋电解液中铋的含量[J].湖南有色金属,2017,37(3):76-77,80.
SHI Wen-ying. Determination of antimony content in wet antimony smelting electrolyte by cerium sulfate titration [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2017, 37(3):76-77, 80.
[7] 冯丽琼,金晓峰,陈兵,等.硫酸铈容量法测定矿渣中铋含量[J].云南冶金,2011,40(3):66-67.
FENG Li-qiong, JIN Xiao-feng, CHEN Bing, et al. Determination of antimony content in slag by cerium sulfate volumetric method[J]. Yunnan Metallurgy, 2011, 40(3):66-67.
[8] 王凯.孔雀绿分光光度法测定粗钢中铋[J].冶金分析,2004,24(2):66-67.
WANG Kai. Spectrophotometric determination of antimony in crude indium with malachite green[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3):39-43.
[9] 许瑞波,马卫兴,许兴友,等.铋(III)-铍试剂 III-TritonX-100 三元体系分光光度法测定铋[J].冶金分析,2008,28 (10):61-63.
XU Rui-bo, MA Wei-xing, XU Xing-you, et al. Spectrophotometric determination of stibium with Sb(III)-beryllon III-TritonX-100 ternary system[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(10):61-63.
[10] 陈丽梅,谢明丽,罗正波,等.ICP-AES 直接测定粗铅中铋、铜、铋[J].湖南有色金属,2016,32(2):74-76.

- CHEN Li-mei, XIE Ming-li, LUO Zheng-bo, et al. Determination method of antimony, copper and bismuth in crude lead by ICP-AES[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2016, 32(2): 74-76.
- [11] 张元, 赵文志, 杜少文, 等. 氢化物发生-电感耦合等离子体质谱法(HG-ICP-MS)测定地质样品中的砷锑[J]. 化学工程师, 2018, 32(1): 31-33, 37.
- ZHANG Yuan, ZHAO Wen-zhi, DU Shao-wen, et al. Determination of arsenic and antimony in geological samples by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry (HG-ICP-MS)[J]. Chemical Engineer, 2018, 32(1): 31-33, 37.
- [12] 庞振兴, 王贵玉, 金伟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定硅铁中痕量铌、砷、锑[J]. 中国测试, 2018, 44(5): 49-52.
- PANG Zhen-xing, WANG Gui-yu, JIN Wei, et al. Determination of trace niobium, arsenic and stibonium in ferrosilicon by ICP-MS[J]. China Measurement & Testing Technology, 2018, 44(5): 49-52.
- [13] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. YS/T 248. 3—2007 粗铅化学分析方法 铋量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [14] 李颜君, 杨占菊, 董更福, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定铅锭中砷锑[J]. 冶金分析, 2017, 37(11): 75-79.
- LI Yan-jun, YANG Zhan-ju, DONG Geng-fu, et al. Simultaneous determination of arsenic and antimony in lead ingot by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(11): 75-79.
- [15] 刘君侠, 葛小燕, 李先和, 等. EDTA 滴定法连续测定粗铅铋合金中的铅铋[J]. 山东化工, 2016, 45(1): 59-61.
- LIU Jun-xia, GE Xiao-yan, LI Xian-he, et al. Determine continuously lead and bismuth ions in lead-bismuth alloy by EDTA titration[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(1): 59-61.
- [16] 章连香, 王红霞, 尚丽远, 等. 铅铋合金中铅的测定方法研究[J]. 矿冶, 2006, 15(2): 91-93.
- ZHANG Lian-xiang, WANG Hong-xia, SHANG Li-yuan, et al. Study on the determination of lead in lead-bismuth alloy[J]. Mining and Metallurgy, 2006, 15(2): 91-93.
- [17] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. YS/T 248. 10—2007 粗铅化学分析方法 铁量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [18] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 312-316.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 4103. 1—2012 铅及铅合金化学分析方法 第 1 部分 锡量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [20] 胡长春, 王沿方, 陈作王. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锡铅合金中的锡[J]. 化学分析计量, 2018, 27(5): 72-75.
- HU Chang-chun, WANG Yan-fang, CHEN Zuo-wang. Determination of tin in tin-lead alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(5): 72-75.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 4103. 2—2012 铅及铅合金化学分析方法 第 2 部分 铋量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

Determination of antimony in bismuth-rich lead by cerium sulfate titration method

XIE Lei^{1,2}, YANG Tian-zu^{*2}, YANG Hua-dong¹, ZHANG Zhuo-jia¹

(1. National Quality Supervision and Inspection Center of Precious Metal and Heavy Nonferrous Products (Hunan), Chenzhou 423000, China; 2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The accurate determination of impurity elements in bismuth-rich lead was of great significance to the control of production technological conditions for electrolytic refining. The determination of antimony in bismuth-rich lead was discussed. The sample was dissolved with nitric acid-tartaric acid mixture. Then the tartaric acid was carbonated with sulfuric acid followed by removing carbon with nitric acid. The hydrazine sulfate was used as reducing agent to reduce antimony (V) to antimony (III). In the medium of hydrochloric acid, the phosphoric acid was added to mask high-valence iron ions. The solution was heated to 80-90°C and then titrated with cerium sulfate standard solution with methyl orange and methylene blue as the indicators. Thus, a determination method of antimony in bismuth-rich lead by cerium sulfate titration was

established. The results of interference experiments showed that the coexisting elements (Pb, Bi, Cu, Ag, Sn, Fe, As and Au) in bismuth-rich lead had no influence on the determination of antimony. The proposed method was applied for the precision and recovery tests of actual samples of bismuth-rich lead. The relative standard deviations (RSD, $n=9$) were between 1.0% and 1.2%, and the recoveries were between 99% and 102%. After the sample was treated with tartaric acid-nitric acid mixture, the content of antimony was determined by cerium sulfate titration method and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The determination results of the above two methods were consistent. The experimental method was applied to the determination of antimony in actual sample of bismuth-rich lead, and the results were satisfactory by inter-laboratory comparison test.

Key words: bismuth-rich lead; cerium sulfate; titration method; antimony