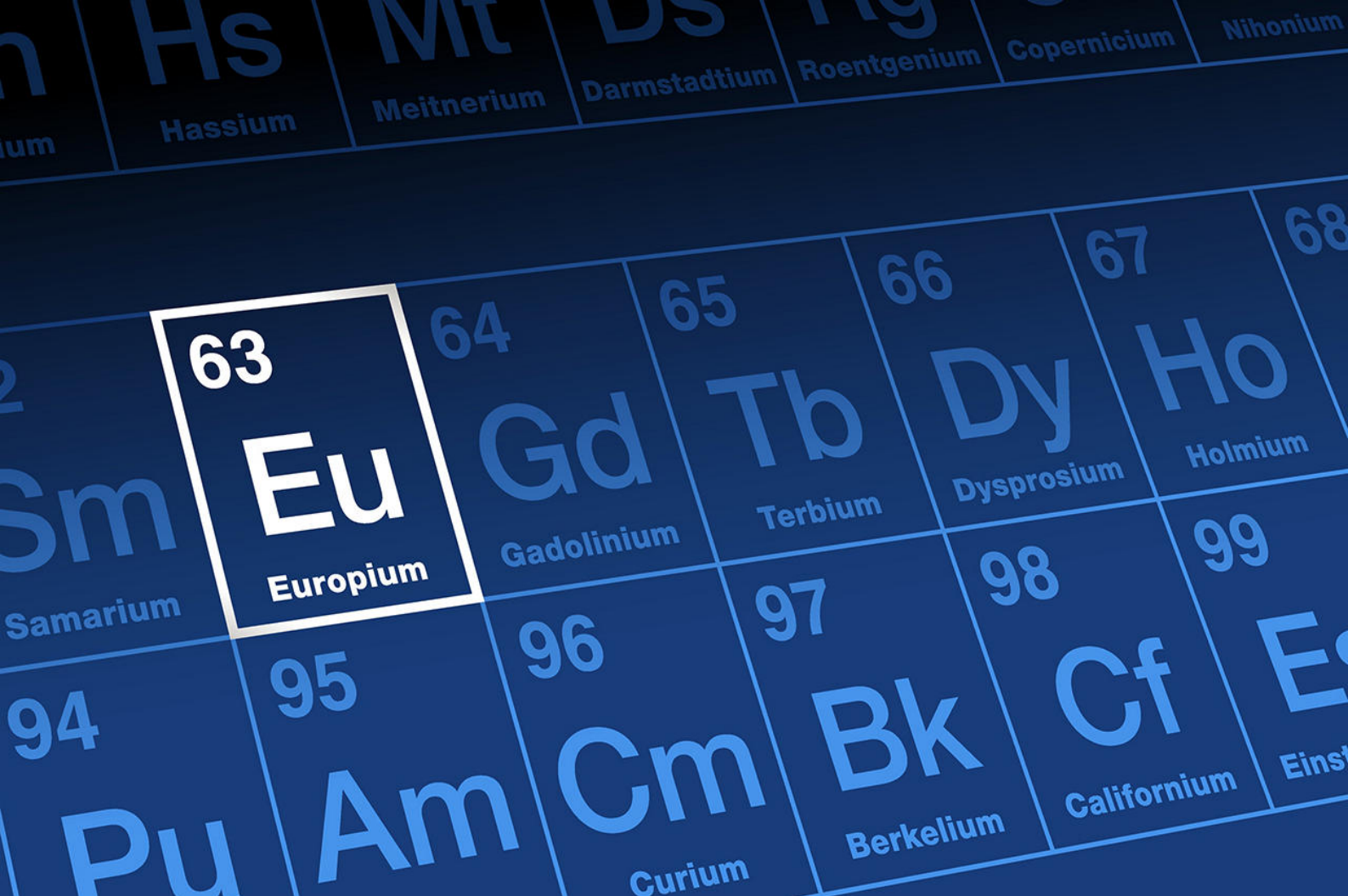




Application Note AN-T-250

Potentiometric analysis of rare earth elements (REEs)

Accurate and precise back-titration of rare earth elements with the copper-selective electrode

Rare earth metals are comprised of 17 elements including the lanthanide series as well as the elements scandium and yttrium. These REEs are primarily used in batteries, nanotechnology, photovoltaics, medical technology, aerospace, and military technology. The concentrations of REEs in ore and rock must be measured to determine the viability of a rare earth deposit. After crushing, the ores are dissolved, separated, and purified, and the REEs, along with

other elements, are monitored throughout this stage. Determining the mass fraction of rare earth metals here is crucial and involves significant effort. This Application Note presents a rapid and precise back-titration method using the Cu-ISE, which clearly separates a number of rare earth metals, even when they are combined with other elements, and enables them to be analyzed with nearly 100% recovery.

INTRODUCTION

Alongside gravimetry, rare earth metals titration is an absolute method which is often used as a reference for chromatographic and spectroscopic methods. As sample preparation for titration and ICP (inductively coupled plasma) is virtually identical, titration offers unbeatable cost and effort advantages in this case. Furthermore, back-titration is highly flexible and can be adapted to individual customer samples. Titration can therefore certainly be used as a rapid on-site analytical method.

A standardized ethylenediaminetetraacetic acid

(EDTA) solution is added in excess to the dissolved and buffered rare earth sample (Ln^{3+}). An EDTA-metal complex then forms. Any unused EDTA is then back-titrated with copper sulfate.

The following reactions offer a highly simplified description of the titration:



The amount of rare earth content can be calculated based on the amount of copper sulfate used.

SAMPLE AND SAMPLE PREPARATION

This application is demonstrated on yttrium, scandium, lanthanum, cerium, and neodymium standard solutions. In addition, testing was performed on a mixture of lanthanum and scandium, as well as a

synthetic mineral sample that closely resembles steenstrupine.

No sample preparation is required.

EXPERIMENTAL

The determination is carried out using an OMNIS Sample Robot S – WSM, an OMNIS Professional Titrator equipped with OMNIS Dosing Modules, as well as a copper-selective electrode (Figure 1).

An appropriate amount of sample is weighed into the titration beaker, and acetate buffer as well as standardized EDTA solution are added. After a waiting time, the solution is titrated until after the first or second equivalence point with standardized CuSO_4 solution.



Figure 1. OMNIS Sample Robot S – WSM equipped with an OMNIS Titrator, dosing modules, and copper-selective electrode for the automated determination of rare earth samples.

RESULTS

As shown in **Table 1**, the results for the REE standards present high recovery rates and confirm the robustness of the back-titration.

Table 2 shows the results for the lanthanum and scandium sample mixture. This demonstrates the potential for separating the two rare earth elements, with good recovery rates for both.

The result of the synthetically made REE mineral «steenstrupine» with a mass concentration of 8.000 g/L of cerium and an approximate molecular composition of $\text{Na}_{7.9}\text{H}_x\text{Ce}_6\text{Mn}_{1.6}\text{Fe}_{1.8}\text{Zr}_{0.3}\text{P}_{4.5}\text{Si}_{1.7}\text{Cl}_{4.4}\text{N}_{7.9}\text{S}_6\text{O}_Y$ is summarized in **Table 3**.

An exemplary titration curve of a mixture of lanthanum and scandium is given in **Figure 2**.

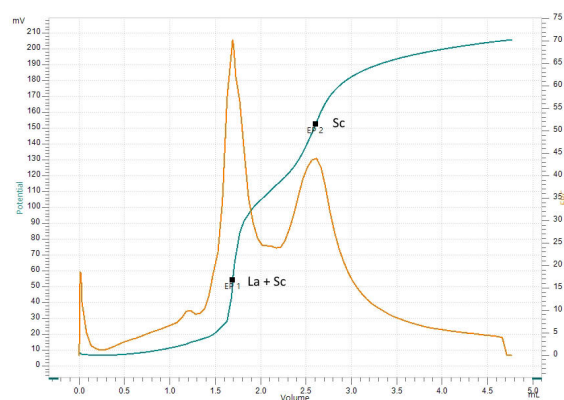


Figure 2. Back-titration of a mixture of lanthanum and scandium with the Cu-ISE. EP1 corresponds to the sum of lanthanum and scandium. EP2 corresponds only to scandium.

Table 1. Results of the potentiometric titration of rare earth elements with the Cu-ISE (n = 6).

Sample (n = 6)	Content (g/L)	Recovery (%)
Yttrium	10.07	100.9
Scandium	10.07	100.6
Lanthanum	13.88	99.6
Cerium	16.01	100.1
Neodymium	10.06	100.6

Table 2. Results of the sample mixture lanthanum and scandium by back-titration with the Cu-ISE (n = 2).

Sample (n = 2)	Content (g/L)	Recovery (%)
Lanthanum	6.88	98.7
Scandium	5.13	102.4

Table 3. Results of the REE mineral determination in «steenstrupine» by back-titration with the Cu-ISE (n = 3).

Sample (n = 3)	Content Ce(III) (g/L)	Recovery (%)
Steenstrupine	7.93	99.1

CONCLUSION

Back-titration is a cost-effective and precise alternative to conventional analytical methods, such as ICP, for determining the presence of rare earth elements. As a method of determination, potentiometric titration is flexible in handling the wide variety of REE minerals. Thanks to optimization of the analytical matrix and the use of complex chemistry, it can even separate

certain REEs from each other in mixtures.

The automated system with the OMNIS Sample Robot S – WSM equipped with an OMNIS Titrator, OMNIS Dosing Modules, and copper-selective electrode, impresses with its high level of professionalism and offers flexible analyses combined with high-end software.

REFERENCES

1. Misumi, S.; Taketatsu, T. Complexometric Titration of Rare Earth Elements. Dissolution of the Rare Earth Oxalate with Ethylenediaminetetraacetic Acid and Back Titration with Magnesium Sulfate. *bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32 (8), 873–876.
[DOI:10.1246/bcsj.32.873](https://doi.org/10.1246/bcsj.32.873)
2. Seel, F. Die Komplexmtrische Titration. Die Chemische Analyse. Band 45. Von G. Schwarzenbach Und H. Flaschka. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1965. 5. Neubearbeitete Aufl., XVI, 339 S., 42 Abb., 12 Tab., 48,- DM. *Angewandte Chemie* **1966**, 78 (8), 455–455.
[DOI:10.1002/ange.19660780817](https://doi.org/10.1002/ange.19660780817)
3. *Chelates in Analytical Chemistry – A Collection of Monographs*; Flaschka, H. A., Barnard, A. J., Eds.; Marcel Dekker, Incorporated, 1967; Vol. 3.
4. Krebs, D.; Furfaro, D. Concentrated Hydrochloric Acid Leaching of Greenland Steenstrupine to Obviate Silica Gel Formation. In *Rare Earth Elements - Emerging Advances, Technology Utilization, and Resource Procurement*; IntechOpen, 2022.
[DOI:10.5772/intechopen.107012](https://doi.org/10.5772/intechopen.107012)

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

CONFIGURATION



OMNIS Sample Robot S – WSM (1T/2P)

OMNIS Sample Robot S – WSM ausgestattet mit einem OMNIS Workstation Module mit zwei Pumpen zum Reinigen und Absaugen der Sensoren und Probengefässe, einer Arbeitsstation, Stabrührer, sowie umfangreichem Zubehör für den direkten Einstieg in die vollautomatisierte Titration. Das System bietet in zwei Probenracks Platz für 32 Probenbecher à 120 mL. Dieses modulare System wird komplett montiert geliefert und kann somit in kürzester Zeit in Betrieb genommen werden. Auf Wunsch kann das System mit noch zwei weiteren Peristaltikpumpen sowie einer weiteren Arbeitsstation ausgebaut werden um den Durchsatz zu verdoppeln. Sollten weitere Arbeitsstationen benötigt werden kann der Sample Robot S bis zu einem OMNIS Sample Robot der Grösse L ausgebaut werden, so dass Proben von sieben Racks an bis zu vier Arbeitsstationen parallel bearbeitet werden können um den Probendurchsatz zu vervierfachen.



OMNIS Professional Titrator ohne Rührer

Innovativer, modularer potentiometrischer OMNIS Titrator für die Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch). Dank 3S-Liquid-Adapter-Technologie ist der Umgang mit Chemikalien so sicher wie nie. Der Titrator kann mit Messmodulen und Zylindereinheiten frei konfiguriert werden und bei Bedarf um einen Rührer erweitert werden. Inklusive Funktionslizenz „Professional“ für die parallele Titration mit weiteren Titrier- oder Dosiermodulen.

- Ansteuerung via PC oder lokales Netzwerk
- Anschlussmöglichkeit für bis zu vier weitere Titrier- oder Dosiermodule für weitere Applikationen oder Hilfslösungen
- Erweiterbar mit Magnet- und/oder Stabrührer
- Verschiedene Zylindergrößen verfügbar: 5, 10, 20 oder 50 mL
- Liquid Adapter mit 3S-Technologie: Sicherer Umgang mit Chemikalien, automatischer Transfer der originalen Reagenzdaten des Herstellers

Messmodi und Software-Optionen:

- Endpunkttitration: Funktionslizenz „Basic“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch): Funktionslizenz „Advanced“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch) mit 5-fach paralleler Titration: Funktionslizenz „Professional“



OMNIS Dosing Module ohne Rührer

Dosiermodul zum Anschluss an einen OMNIS Titrator zur Erweiterung um eine zusätzliche Bürette für Titration/Dosierung. Erweiterbar mit einem Magnet- oder Stabrührer zur Verwendung als separater Titrierstand. Frei wählbare Zylindereinheit mit 5, 10, 20 oder 50 mL.



Ionenselektive Elektrode, Cu

Kupferselektive Elektrode mit Kristallmembran.

Diese ISE muss in Kombination mit einer Referenzelektrode verwendet werden und eignet sich für:

- Ionenmessungen von Cu^{2+} (10^{-8} bis 0.1 mol/L)
- Ionenmessungen in sehr kleinen Probenvolumina (minimale Eintauchtiefe 1 mm)
- komplexometrische Titrations mit CuEDTA

Dank einem robusten/bruchsicheren Kunststoffschacht aus EP ist dieser Sensor mechanisch sehr belastbar.

Das mitgelieferte Polierset ermöglicht eine einfache Reinigung und Erneuerung der Elektrodenoberfläche.