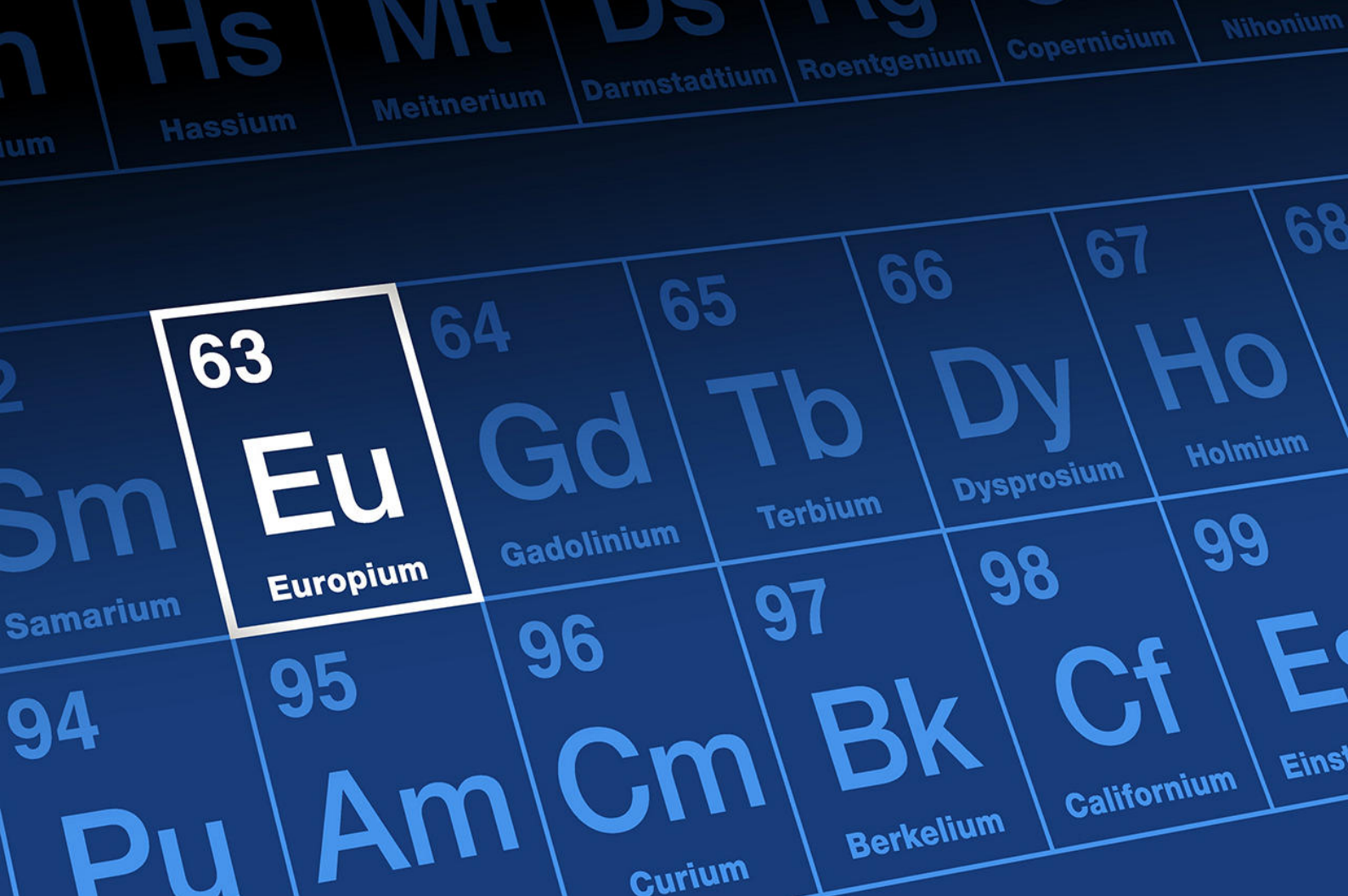




Application Note AN-T-250

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**.

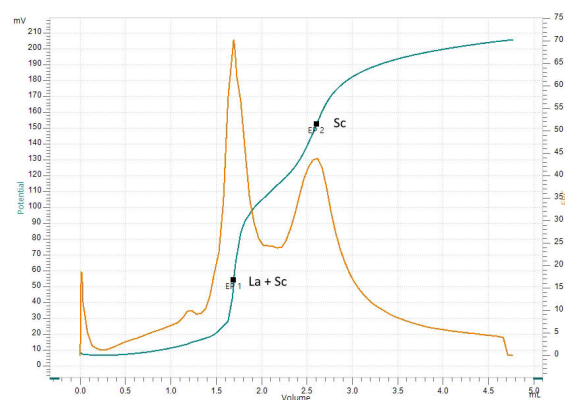


Figure 2. Back-titration of a mixture of lanthanum and scandium with the Cu-ISE. EP1 corresponds to the sum of lanthanum and scandium. EP2 corresponds only to scandium.

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 Komplexometrische 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 Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURATION



OMNIS Sample Robot S – WSM (1T/2P)

OMNIS Sample Robot S – WSM dotato di 1 OMNIS Workstation Module con 2 pompe per la pulizia e l'aspirazione di sensori e contenitori portacampione, una postazione di lavoro, un agitatore ad elica, nonché tanti accessori per accedere direttamente alla titolazione completamente automatizzata. Con 2 rack dei campioni, il sistema offre spazio per 32 beaker per campioni da 120 mL. Questo sistema modulare viene fornito completamente montato e può pertanto essere messo in esercizio in tempi brevissimi. Su richiesta il sistema può essere ampliato con ulteriori 2 pompe peristaltiche e un'altra postazione di lavoro per raddoppiare la portata. Se dovessero essere necessarie ulteriori postazioni di lavoro, questo Sample Robot S può essere ampliato fino a un OMNIS Sample Robot della misura L, in modo da poter lavorare parallelamente i campioni di 7 rack su un massimo di 4 postazioni di lavoro, quadruplicando così il numero di campioni.



OMNIS Professional Titrator senza agitatore

Titolatore OMNIS potenziometrico, innovativo e modulare per la titolazione a punto finale e la titolazione dinamica a punto di equivalenza (monotonica/dinamica). Grazie a Liquid Adapter con tecnologia 3S, la gestione delle sostanze chimiche è più sicura che mai. Il titolatore è configurabile liberamente con moduli di misura e unità cilindro e, in caso di necessità, può essere ampliato con un agitatore. Inclusa la licenza di funzionamento "Professional" per la titolazione parallela con ulteriori moduli di titolazione e dosaggio.

- Comando tramite PC o rete locale
- Possibilità di collegare fino ad altri quattro moduli di dosaggio e titolazione per ulteriori applicazioni o soluzioni ausiliarie
- Ampliabile con agitatore magnetico e/o a elica
- Disponibili varie grandezze del cilindro: 5, 10, 20 o 50 mL
- Liquid Adapter con tecnologia 3S: gestione sicura delle sostanze chimiche, trasferimento automatico dei dati del reagente originale del produttore

Modalità di misura e opzioni del software:

- Titolazione a punto finale: licenza di funzionamento "Basic"
- Titolazione a punto finale e titolazione dinamica a punto di equivalenza (monotonica/dinamica): licenza di funzionamento "Advanced"
- Titolazione a punto finale e titolazione dinamica a punto di equivalenza (monotonica/dinamica) con titolazione parallela quintupla: licenza di funzionamento "Professional"



OMNIS Dosing Module senza agitatore

Modulo di dosaggio per il collegamento a un titolatore OMNIS per l'ampliamento di un'ulteriore buretta per titolazione/dosaggio. Ampliabile con un agitatore magnetico o a elica per l'utilizzo come stand di titolazione separato. Unità cilindriche a scelta libera da 5, 10, 20 o 50 mL.



Elettrodo iono-selettivo, Cu

Elettrodo rame-selettivo con membrana di cristallo.

Questo elettrodo iono-selettivo va utilizzato insieme a un elettrodo di riferimento ed è adatto per:

- Misure di ioni di Cu^{2+} (10^{-8} fino a $0,1 \text{ mol/L}$)
- Misure di ioni in volumi di campioni molto piccoli (profondità di immersione minima 1 mm)
- Titolazioni complessometriche con CuEDTA

Grazie allo stelo di plastica in EP robusto/a prova di rottura, questo sensore è molto resistente dal punto di vista meccanico.

Il set di lucidatura fornito in dotazione permette di pulire e rinnovare facilmente la superficie dell'elettrodo.