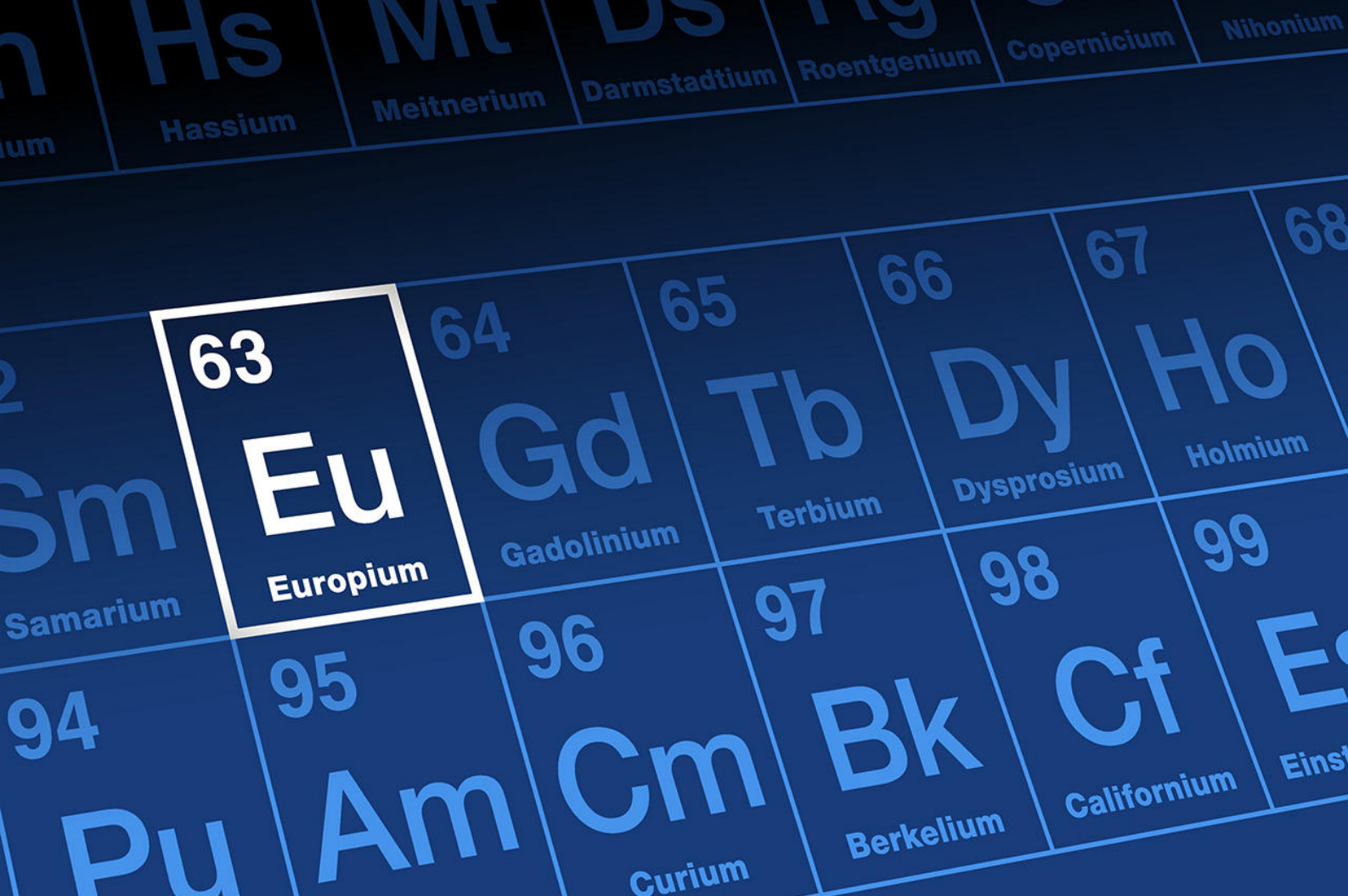




Application Note AN-T-250

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**.

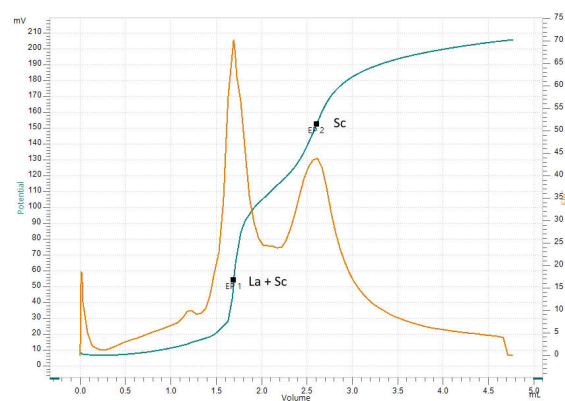


Figure 2. Back-titration of a mixture of lanthanum and scandium with the Cu-ISE. EP1 corresponds to the sum of lanthanum and scandium. EP2 corresponds only to scandium.

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
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
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

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1
null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

CONFIGURATION



OMNIS Sample Robot S – WSM (1T/2P)

OMNIS Sample Robot S – WSM には、センサーとサンプル容器の洗浄および吸引のためのポンプ 2 台、ワークステーション 1 台、ロッドスターラ、ならびに多様な付属品が装備されており、全自動滴定をすぐに開始できます。このシステムでは 2 つのサンプルラックにおいて、120 mL のサンプルビーカー 32 個分のスペースが設けられており、モジュール式のシステムは、完全に組み立てられた状態で納品されるため、最短時間で運転開始できます。ご要望に応じて、システムは更に 2 台のペリスタリックポンプおよび追加のワークステーションでの拡張が可能ですので、スループットを倍増することができます。更なるワークステーションが必要な場合、Sample Robot S は L サイズまでの OMNIS Sample Robot に拡張することで最高 4 台までのワークステーションで 7 つのラックのサンプルを並行して処理し、スループットを 4 倍に増やすことができます。



OMNIS Professional Titrator

終点滴定および当量点滴定 (等量/変動) のための革新的なモジュール式の電位差 OMNIS Titrator です。3S OMNIS Liquid Adapter テクノロジーにより、化学薬品の取り扱いに関してはこれまでにないほどの安全性を誇ります。滴定装置は測定モジュールおよびシリンダーユニットによって自由にコンフィグレーションすることができ、必要に応じてスターラで拡張することも可能です。他の滴定モジュールまたはドージングモジュールによる並行滴定のためのファンクションライセンス「Professional (プロフェッショナル)」を含みます。

- コンピューターまたはローカルネットワークを介した制御
- 他のアプリケーションまたは補助溶液のための他の滴定モジュールまたはドージングモジュールを 4 つまで接続可能
- マグネチックスターラおよび/またはロッドスターラによる拡張が可能
- 様々なシリンダーサイズに対応: 5、10、20、50 mL
- 3S テクノロジーによる OMNIS Liquid Adapter: 化学物質の安全な取り扱い、メーカーのオリジナル試薬データの自動転送

測定モードおよびソフトウェアオプション:

- 終点滴定: ファンクションライセンス「Basic (ベーシック)」
- 終点滴定および当量点滴定 (等量/変動): ファンクションライセンス「Advanced (アドバンス)」
- 5 つの並行滴定を伴う終点滴定および当量点滴定 (等量/変動): ファンクションライセンス「Professional (プロフェッショナル)」



OMNIS

滴定/ドージング用追加ビュレットによって拡張するためのOMNIS滴定装置への接続のためのドージングモジュールです。別個の滴定スタンドとして用いるためのマグネチックスターラもしくはプロペラスターラによって拡張可能です。5、10、20、50 mLのシリンダーユニットが自由に選択可能です。



Cu

結晶皮膜を有する銅選択性電極。

このイオン選択性電極は参照電極と組み合わせて使用しなければならず、以下の用途に適しています：

- Cu^{2+} (10^{-8} ~ 0.1 mol/L) のイオン測定
- ごく少量のサンプルでのイオン測定 (最小浸漬深度 1 mm)
- CuEDTAを用いた錯滴定

頑丈で耐破損性のEP製プラスチックシャフトにより、これは機械的に非常に耐性の高いセンサーとなっています。

同梱の研磨セットにより、電極表面の洗浄および再生が簡単になります。