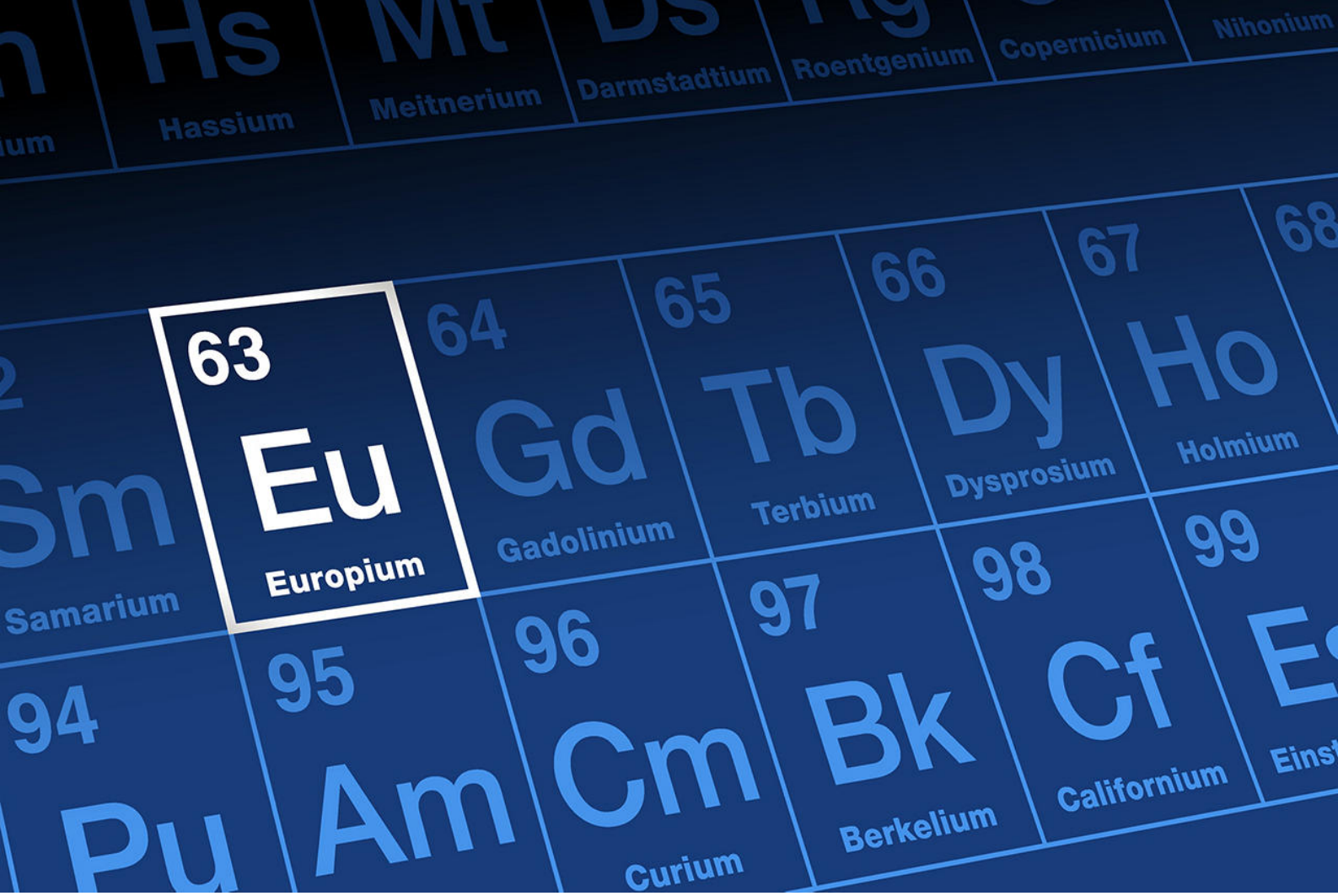

Application Note AN-T-250

Análisis potenciométrico de los elementos de tierras raras (ETR)

Retitulación precisa y exacta de elementos de tierras raras con el electrodo selectivo de cobre

Los metales de tierras raras están compuestos por 17 elementos, entre los que se incluyen la serie de los lantánidos, así como el escandio y el itrio. Estos elementos de tierras raras (REE) se utilizan principalmente en baterías, nanotecnología, energía fotovoltaica, tecnología médica, industria aeroespacial y tecnología militar.

Es necesario medir las concentraciones de elementos de tierras raras en el mineral y la roca para determinar la viabilidad de un yacimiento de tierras raras. Tras la trituración, los minerales se disuelven, se separan y se purifican, y los elementos de tierras raras, junto con otros elementos, se controlan a lo largo de esta etapa. Determinar la fracción másica de los metales de tierras raras en esta fase es crucial y supone un esfuerzo considerable.

Esta nota de aplicación presenta un método de retitración rápido y preciso que utiliza el Cu-ISE, el cual separa claramente varios metales de tierras raras, incluso cuando se encuentran combinados con otros elementos, y permite analizarlos con una recuperación cercana al 100 %.

INTRODUCCIÓN

Junto con la gravimetría, la titulación de metales de tierras raras es un método absoluto que se utiliza a menudo como referencia para los métodos cromatográficos y espectroscópicos. Dado que la preparación de la muestra para la titulación y para el ICP (plasma acoplado inductivamente) es prácticamente idéntica, la titulación ofrece en este caso ventajas inigualables en cuanto a coste y esfuerzo. Además, la titulación inversa es muy flexible y puede adaptarse a las muestras específicas de cada cliente. Por lo tanto, la titulación puede utilizarse sin duda como un método analítico rápido in situ.

Se anade una solución estandarizada de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en exceso a la muestra de tierras raras disuelta y tamponada (Ln3+). A continuación, se forma un complejo de EDTA y metal. El EDTA no utilizado se titula a la inversa con sulfato de cobre.

Las siguientes reacciones ofrecen una descripción muy simplificada de la titulación:

$Ln^{3+} + EDTA \rightarrow Ln(EDTA)$

$CuSO_4 + EDTA_{(excess)} \rightarrow Cu(EDTA)$

La cantidad de tierras raras se puede calcular a partir de la cantidad de sulfato de cobre utilizada.

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Esta aplicación se ha demostrado con soluciones patrón de itrio, escandio, lantano, cerio y neodimio. Además, se realizaron ensayos con una mezcla de lantano y escandio, así como con una muestra de mineral sintético muy similar a la steenstrupina.

No es necesario preparar las muestras.

EXPERIMENTO

El análisis se lleva a cabo utilizando un robot de muestras OMNIS Sample Robot S – WSM, un titulador OMNIS Professional equipado con módulos de dosificación OMNIS, así como un electrodo selectivo de cobre (Figura 1).

Se pesa una cantidad adecuada de muestra en el vaso de titulación y se anaden tampón de acetato y solución estandarizada de EDTA. Tras un tiempo de espera, la solución se titula con solución estandarizada de CuSO4 hasta después del primer o segundo punto de equivalencia.

Figura 1. OMNIS Sample Robot S – WSM equipado con un titulador OMNIS, módulos de dosificación y un electrodo selectivo de cobre para la determinación automatizada de muestras de tierras raras.

RESULTADOS

Como se muestra en la Tabla 1, los resultados de los patrones de REE presentan altos índices de recuperación y confirman la solidez de la titulación inversa.

La Tabla 2 muestra los resultados de la mezcla de muestras de lantano y escandio. Esto demuestra el potencial para separar estos dos elementos de tierras raras, con buenos índices de recuperación para ambos.

El resultado del mineral de REE sintético «steenstrupina», con una concentración másica de 8,000 g/L de cerio y una composición molecular aproximada de Na7,9HXCe6Mn1,6Fe1,8Zr0,3P4,5Si1,7Cl4,4N7,9S6OY, se resume en la Tabla 3.

En la figura 2 se muestra una curva de titulación ejemplar de una mezcla de lantano y escandio.

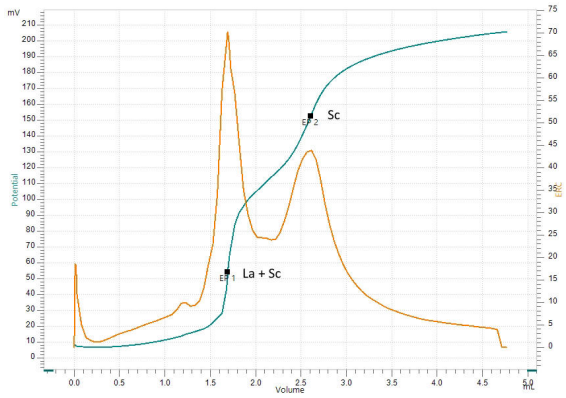

Figura 2. Retrotitulación de una mezcla de lantano y escandio con el Cu-ISE. EP1 corresponde a la suma de lantano y escandio. EP2 corresponde únicamente al escandio.

Tabla 1. Resultados de la titulación potenciométrica de elementos de tierras raras con el 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

Tabla 2. Resultados de la mezcla de la muestra de lantano y escandio mediante titulación inversa con el Cu-ISE (n = 2).

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

Tabla 3. Resultados de la determinación del contenido en elementos de tierras raras (REE) en la «steenstrupina» mediante titulación inversa con el Cu-ISE (n = 3).

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

CONCLUSIÓN

La titulación inversa es una alternativa rentable y precisa a los métodos analíticos convencionales, como el ICP, para determinar la presencia de elementos de tierras raras. Como método de determinación, la titulación potenciométrica ofrece flexibilidad a la hora de manejar la amplia variedad de minerales de elementos de tierras raras. Gracias a la optimización de la matriz analítica y al uso de química de complejos, puede incluso separar entre sí determinados elementos de tierras raras en mezclas. El sistema automatizado con el OMNIS Sample Robot S – WSM, equipado con un titulador OMNIS, módulos de dosificación OMNIS y un electrodo selectivo de cobre, destaca por su alto nivel de profesionalidad y ofrece análisis flexibles combinados con un software de última generación.

REFERENCIAS

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

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN

OMNIS Sample Robot S – WSM (1T/2P)

OMNIS Sample Robot S – WSM equipado con un OMNIS Workstation Module con 2 bombas para limpiar y aspirar los sensores y recipientes de muestras, 1 puesto de trabajo y agitador de varilla, así como una extensa gama de accesorios para acceder directamente a la titulación completamente automática. Este sistema ofrece en 2 gradillas de muestras espacio para 32 vasos de muestra de 120 mL cada uno. Este sistema modular se suministra totalmente montado y, por ello, puede ser puesto en funcionamiento en muy poco tiempo. Si se desea, el sistema puede ampliarse con 2 bombas peristálticas más y otro puesto de trabajo, para así duplicar el rendimiento. Si fueran necesarios más puestos de trabajo, el Sample Robot S puede ampliarse con un OMNIS Sample Robot del tamano L, de modo que se puedan procesar paralelamente muestras de 7 gradillas en hasta 4 puestos de trabajo para cuadriplicar así la capacidad en cuanto al número de muestras.

OMNIS Professional Titrator sin agitador

OMNIS Titrator, innovador, modular y potenciométrico para la titulación a punto final y la titulación a punto de equivalencia (monótona/dinámica). Gracias a Liquid Adapter con tecnología 3S, este titulador resulta más seguro que nunca para el manejo de productos químicos. El titulador se puede configurar libremente con módulos de medida y unidades de cilindro y, si es necesario, se le puede anadir un agitador. Incluye la licencia funcional "Professional" para la titulación en paralelo con módulos de titulación o dosificación adicionales.

- Control a través de ordenador o red local
- Posibilidad de conexión de hasta 4 módulos de titulación o dosificación más para otras aplicaciones o soluciones auxiliares
- Ampliable con agitador magnético y/o agitador de varilla
- Diferentes tamanos de cilindro disponibles: 5, 10, 20 o 50 mL
- OMNIS Liquid Adapter con tecnología 3S: manejo seguro de productos químicos, transferencia automática de los datos originales del reactivo del fabricante

Modos de medida y opciones de software:

- Titulación a punto final: licencia funcional "Basic"
- Titulación a punto final y titulación a punto de equivalencia (monótona/dinámica): licencia funcional "Advanced"
- Titulación a punto final y titulación a punto de equivalencia (monótona/dinámica) con titulación quíntuple en paralelo: licencia funcional "Professional"

OMNIS Dosing Module sin agitador

Módulo de dosificación para la conexión de un titulador OMNIS para incluir una bureta adicional de titulación/dosificación. Se puede ampliar con un agitador magnético o de varilla para su uso como stand de titulación independiente. Libre selección de la unidad de cilindro con 5, 10, 20 o 50 mL.

Electrodo ion-selectivo, Cu

Electrodo selectivo de cobre con membrana de cristal.

Este electrodo ion-selectivo debe utilizarse en combinación con un electrodo de referencia y es adecuado para:

- Medidas de iones de Cu2+
- Medidas de iones en volúmenes de muestra muy pequenos (profundidad de inmersión mínima = 1 mm)
- Titulaciones complexométricas con CuEDTA

Gracias a un eje de plástico EP robusto y a prueba de roturas, este sensor puede soportar altas cargas mecánicas.

El kit de pulido suministrado facilita la limpieza y la regeneración de la superficie del electrodo.