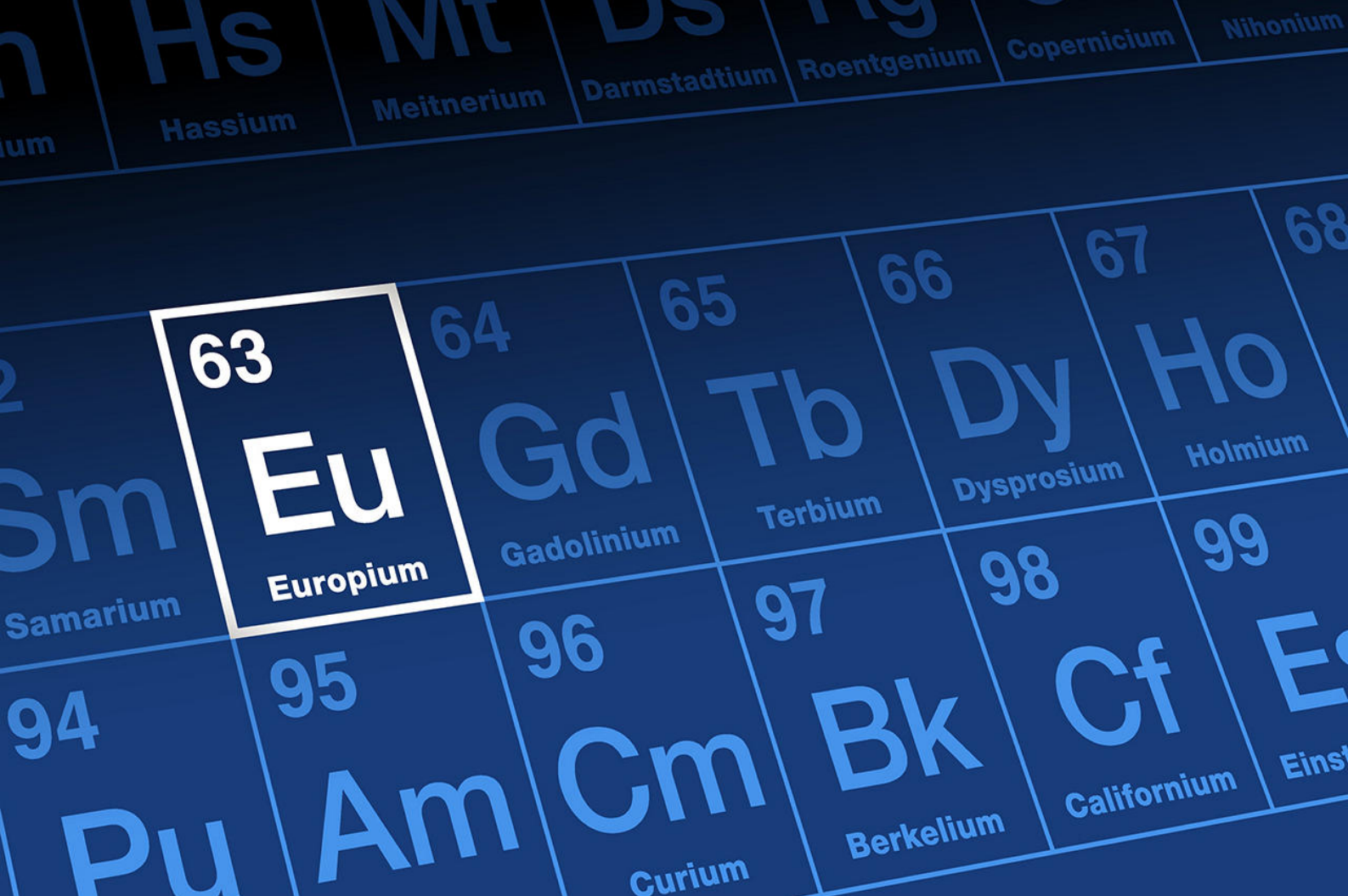




Application Note AN-T-250

Analisi potenziometrica degli elementi delle terre rare (REE)

Retrotitolazione accurata e precisa degli elementi delle terre rare con l'elettrodo selettivo per il rame

I metalli delle terre rare sono composti da 17 elementi, tra cui la serie dei lantanidi, nonché gli elementi scandio e ittrio. Questi metalli delle terre rare sono utilizzati principalmente in batterie, nanotecnologie, fotovoltaico, tecnologia medica, aerospaziale e militare.

Per valutare la fattibilità di un giacimento di terre rare, è necessario misurare le concentrazioni di elementi delle terre rare (REE) nei minerali e nelle rocce. Dopo la frantumazione, i minerali vengono disciolti, separati e purificati, e le terre rare, insieme ad altri elementi,

vengono monitorate durante tutta questa fase. Determinare la frazione di massa dei metalli delle terre rare in questa fase è cruciale e richiede un notevole impegno.

Questa Application Note presenta un metodo di retrotitolazione rapido e preciso che utilizza un elettrodo selettivo a ioni di rame (Cu-ISE), il quale consente di separare chiaramente diversi metalli delle terre rare, anche quando sono combinati con altri elementi, e di analizzarli con un recupero prossimo al 100%.

INTRODUZIONE

Insieme alla gravimetria, la titolazione dei metalli delle terre rare è un metodo assoluto spesso utilizzato come riferimento per metodi cromatografici e spettroscopici. Poiché la preparazione del campione per la titolazione e per l'ICP (plasma accoppiato induttivamente) è praticamente identica, la titolazione offre in questo caso vantaggi in termini di costi e tempo. Inoltre, la retrotitolazione è estremamente flessibile e può essere adattata ai singoli campioni del cliente. La titolazione può quindi essere certamente utilizzata come metodo analitico rapido in loco.

Una soluzione standardizzata di acido

etilendiamminotetraacetico (EDTA) viene aggiunta in eccesso al campione di terre rare (Ln^{3+}), disciolto e tamponato. Si forma così un complesso EDTA-metallo. L'EDTA non utilizzato viene quindi retrotitolato con solfato di rame.

Le seguenti reazioni offrono una descrizione molto semplificata della titolazione:



La quantità di terre rare contenute può essere calcolata in base alla quantità di solfato di rame utilizzata.

CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Questa applicazione è dimostrata su soluzioni standard di ittrio, scandio, lantanio, cerio e neodimio. Inoltre, sono stati effettuati test su una miscela di

lantano e scandio, nonché su un campione minerale sintetico che assomiglia molto alla steenstrupina.

Non è necessaria alcuna preparazione del campione.

ANALISI

La determinazione viene effettuata utilizzando un OMNIS Sample Robot S – WSM, un OMNIS Professional Titrator dotato di OMNIS Dosing Modules, nonché un elettrodo selettivo per il rame (Figura 1).

Una quantità appropriata di campione viene pesata nel becher di titolazione e vengono aggiunti tampone acetato e soluzione standardizzata di EDTA. Dopo un tempo di attesa, la soluzione viene titolata fino al raggiungimento del primo o del secondo punto di equivalenza con una soluzione standardizzata di CuSO_4 .



Figure 1. OMNIS Sample Robot S – WSM equipaggiato con OMNIS Titrator, moduli di dosaggio ed elettrodo selettivo per il rame per la determinazione automatizzata di campioni di terre rare.

RISULTATI

Come mostrato nella **Tabella 1**, i risultati per gli standard REE presentano alti tassi di recupero e confermano la robustezza della retrotitolazione.

La **Tabella 2** mostra i risultati relativi alla miscela di campioni di lantanio e scandio. Ciò dimostra la possibilità di separare i due elementi delle terre rare, con buoni tassi di recupero per entrambi.

Nella **Tabella 3** è riassunto il risultato relativo al

minerale di terre rare «steenstrupina» sintetizzato, con una concentrazione di massa di 8.000 g/L di cerio e una composizione molecolare approssimativa di $\text{Na}_{7.9}\text{H}_x\text{Ce}_6\text{Mn}_{1.6}\text{Fe}_{1.8}\text{Zr}_{0.3}\text{P}_{4.5}\text{Si}_{1.7}\text{Cl}_{4.4}\text{N}_{7.9}\text{S}_6\text{O}_Y$ is summarized in **Table 3**.

Nella **Figura 2** è riportata una curva di titolazione esemplificativa di una miscela di lanthanum e scandium.

Tabella 1. Risultati della titolazione potenziometrica di elementi delle terre rare con Cu-ISE (n = 6).

Campione (n = 6)	Contenuto (g/L)	Recupero (%)
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

Tabella 2. Risultati della miscela di campioni di lantanio e scandio mediante retrotitolazione con Cu-ISE (n = 2).

Campione (n = 2)	Contenuto (g/L)	Recupero (%)
Lanthanum	6.88	98.7
Scandium	5.13	102.4

Tabella 3. Risultati della determinazione dei minerali REE nella «steenstrupine» mediante retrotitolazione con il Cu-ISE (n = 3).

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

CONCLUSIONE

La retrotitolazione è un'alternativa economica e precisa ai metodi analitici convenzionali, come l'ICP, per la determinazione della presenza di elementi delle terre rare. Come metodo di determinazione, la titolazione potenziometrica è flessibile e si adatta alla grande varietà di minerali di terre rare. Grazie all'ottimizzazione della matrice analitica e all'utilizzo di una chimica complessa, è persino in grado di

separare alcuni elementi delle terre rare l'uno dall'altro in miscele.

Il sistema automatizzato con OMNIS Sample Robot S – WSM dotato di OMNIS Titrator, OMNIS Dosing Modules ed elettrodo selettivo per il rame, si distingue per l'elevato livello di professionalità e offre analisi flessibili abbinate a un software di fascia alta.

RIFERIMENTI

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

CONFIGURAZIONE



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+}
- 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.