



Application Note AN-T-249

Análise de metais de terras raras com base na ISO 23597

Determinação fotométrica rápida e precisa de elementos de terras raras (REEs) com o Optrode

Depois de extraídos e separados dos depósitos, os elementos de terras raras (REEs) são refinados e vendidos como lingotes metálicos, pós metálicos, óxidos de terras raras (REOs), ligas ou sais. Os REOs geralmente têm um nível de pureza superior a 97%, enquanto os lingotes e pós têm pelo menos 99%. A fração mássica de metais de terras raras nesses produtos é um parâmetro de qualidade importante e um determinante fundamental de preço e usabilidade. Os REEs puros geralmente são dissolvidos em ácido, e sua pureza é então analisada por diversos

métodos. Um dos mais importantes desses métodos é a titulação utilizando xilenol orange como indicador (ISO 23597).

A titulação é um método absoluto que oferece muitas vantagens em relação a outras técnicas consolidadas, como a espectroscopia de absorção atômica (AAS). Foi demonstrado que as titulações com o Optrode M2 produzem resultados precisos e reproduzíveis, com taxas de recuperação em torno de 100% para elementos de terras raras.

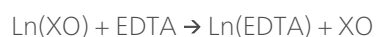
INTRODUÇÃO

A titulação fotométrica é um método altamente preciso, rápido e de baixo custo para determinar a pureza de metais de terras raras. Outros métodos de análise, como o AAS, exigem calibrações prévias. Os padrões utilizados para essa finalidade costumam ser analisados por titulação de metais de terras raras. Portanto, faz sentido determinar os elementos de terras raras diretamente por titulação, em vez de utilizar um método AAS complexo que também exige calibração.

Os elementos de terras raras totalmente dissolvidos são misturados com xilenol orange (XO). Esse indicador forma um complexo colorido com o cátion

de terra rara (Ln^{3+}), que é então titulado com ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). Depois que todos os íons metálicos são complexados ou titulados, a cor desse complexo muda.

As reações a seguir oferecem uma descrição bastante simplificada da titulação com um cátion lantanídeo:



O $\text{Ln}(\text{XO})$ é vermelho e o XO é amarelo. O Optrode pode ser utilizado para determinar essa mudança de cor com grande precisão em um comprimento de onda de 574 nm.

AMOSTRA E PREPARO DE AMOSTRA

Foram utilizados como amostras padrões de elementos de terras raras dissolvidos em ácido nítrico. Essas amostras são muito semelhantes aos REEs dissolvidos em ácido utilizados na indústria, como os empregados na determinação por AAS. O método foi

realizado com base na ISO 23597 [1], bem como no artigo de S. J. Lyle et al. [2].

Esta aplicação é demonstrada em soluções padrão de ítrio, samário e disprósio. Não é necessário nenhum preparo de amostra.

EXPERIMENTAL

As determinações são realizadas em um OMNIS Professional Titrator equipado com OMNIS Dosing Modules (Figura 1) e um Optrode M2.

Uma quantidade adequada de amostra é pesada no béquer de titulação, e são adicionados tampão de acetato e solução indicadora de xilenol orange. A solução é titulada até depois do primeiro ponto de equivalência com solução padronizada de EDTA.



Figura 1. Quando equipado com um Optrode M2, o OMNIS Professional Titrator com OMNIS Dosing Modules (mostrado aqui) é a configuração ideal para a determinação de metais de terras raras.

RESULTADOS

Como mostrado na Tabela 1, os resultados apresentam altas taxas de recuperação e confirmam a robustez da titulação fotométrica. Uma curva de titulação exemplar da solução padrão de ítrio é apresentada na Figura 2.

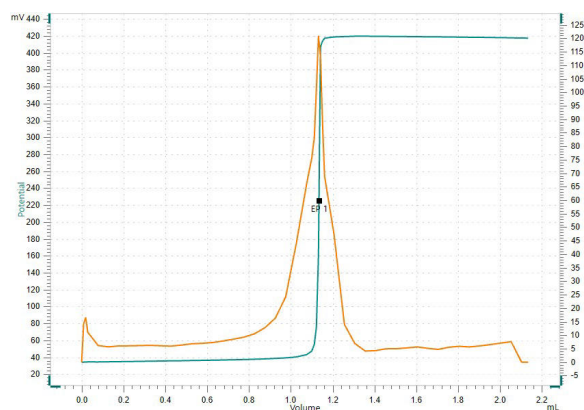


Figura 2. Titulação fotométrica da solução padrão de ítrio utilizando o Optrode M2.

Tabela 1. Resultados da titulação fotométrica de elementos de terras raras com o Optrode M2 (n = 6)

Amostra (n = 6)	Teor (g/L)	Recuperação (%)
Ítrio	9,98	100,0
Samário	10,10	100,6
Disprósio	10,08	100,9

CONCLUSÃO

Nesta Nota de Aplicação, a pureza de elementos de terras raras foi determinada fotometricamente com o Optrode M2. Esse método oferece uma alternativa convincente, precisa e de baixo custo às técnicas analíticas padrão, como o AAS, para a determinação da pureza de elementos de terras raras. Por se tratar de um método absoluto, não é necessária uma

calibração complexa, o que torna a titulação particularmente atraente para os clientes.

Gracas ao comprimento de onda individualmente ajustável do Optrode e à confiabilidade do OMNIS Software, a determinação de REEs com base na ISO 23597 pode ser realizada para todos os elementos de terras raras conhecidos.

REFERÊNCIAS

1. Rare Earth — Determination of Rare Earth Content in Individual Rare Earth Metals and Their Oxides — Titration Method; [ISO 23597:2023](#); 2023; p 10.
2. Lyle, S. J.; Rahman, Md. M. Complexometric Titration of Yttrium and the Lanthanons—I: A Comparison of Direct Methods. *Talanta* 1963, 10 (11), 1177–1182. [DOI:10.1016/0039-9140\(63\)80170-8](#)

CONTACT

Metrohm Portugal
R. Frei Luis de Granada 14G
1500-680 Lisboa

vendas@metrohm.pt

CONFIGURAÇÃO



OMNIS Professional Titrator with magnetic stirrer

Innovative, modular potentiometric OMNIS Titrator for stand-alone operation or as the core of an OMNIS titration system for endpoint titration and equivalence point titration (monotonic/dynamic). Thanks to 3S Liquid Adapter technology, handling chemicals is more secure than ever before. The titrator can be freely configured with measuring modules and cylinder units and can have a rod stirrer added as needed. Including "Professional" function license for parallel titration with additional titration or dosing modules.

- Actuation via PC or local network
- Connection option for up to four additional titration or dosing modules for additional applications or auxiliary solutions
- Connection option for one rod stirrer
- Various cylinder sizes available: 5, 10, 20 or 50 mL
- Liquid Adapter with 3S technology: Safe handling of chemicals, automatic transfer of the original reagent data from the manufacturer

Measuring modes and software options:

- Endpoint titration: "Basic" function license
- Endpoint and equivalence point titration (monotonic/dynamic): "Advanced" function license
- Endpoint and equivalence point titration (monotonic/dynamic) with 5-way parallel titration: "Professional" function license



OMNIS Dosing Module without stirrer

Dosing module for connection to an OMNIS Titrator for extending the system to include an additional buret for titration/dosing. Can be supplemented with one magnetic stirrer or rod stirrer for use as separate titration stand. Freely selectable cylinder unit with 5, 10, 20 or 50 mL.



Optrode M2

Optical sensor for photometric titrations offering 8 different wavelengths. The wavelength can be switched using the software (tiamo 2.5 or higher) or with a magnet. The glass shaft is completely solvent-resistant and easy to clean. For example, this space-saving sensor is suitable for:

- Non-aqueous titrations in accordance with USP or EP
- Determinations of carboxyl end groups
- TAN/TBN in accordance with ASTM D974
- Sulfate determination
- Fe, Al, Ca in cement
- Water hardness
- Chondroitin sulfate in accordance with USP

The sensor is not suitable for determinations of concentrations via measurement of color intensity (colorimetry).