

# Phát triển quy trình phân tích các nguyên tố đất hiếm trên nền mẫu đất, lá và cao su bằng kỹ thuật ICP-MS

Nguyễn Văn Đông<sup>1</sup>, Nguyễn Thu Hương<sup>1</sup>, Ngô Trang Như Ngọc<sup>1</sup>, Lê Thị Huỳnh Mai<sup>1</sup>, Lê Thành Long<sup>1,\*</sup>, Trần Văn Thành<sup>2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Việt Nam là một trong những nước trồng và xuất khẩu cao su hàng đầu thế giới với hơn 930.000 ha đất trồng và sản lượng xuất khẩu trên 800.000 tấn năm<sup>-1</sup>, vì vậy tăng sản lượng và chất lượng cao su là mối quan tâm hàng đầu đối với ngành công nghiệp này. Từ lâu, vi lượng các nguyên tố đất hiếm đã được sử dụng trong thành phần phân bón nhằm nâng cao năng suất, chất lượng của nhiều loại cây công nghiệp. Mục đích của nghiên cứu này phát triển một quy trình phân tích đáng tin cậy các nguyên tố đất hiếm (REEs) trong mẫu đất, lá và cao su được thu thập ở vùng cây công nghiệp của Việt Nam nhằm đánh giá ảnh hưởng của chúng lên cây cao su. Phương pháp ICP-MS được sử dụng để xác định nồng độ của nguyên tố đất hiếm trong thực vật và đất. Nghiên cứu này thử nghiệm thành công các quy trình phân hủy mẫu bằng tổ hợp các acid HCl + HNO<sub>3</sub> + HF trong lò vi sóng đối với mẫu đất, xử lý mẫu tro hóa khô đối với mẫu lá và hỗn hợp H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> đối với mẫu mủ cao su phục vụ phân tích hàm lượng tổng số các nguyên tố đất hiếm, hiệu suất thu hồi các REEs đạt 92,8-104,5%. Phương pháp ICP-MS có giới hạn phát hiện thấp (7-70 ppt), độ lặp lại cao (RSD < 10%) đối với các nền mẫu đất, lá, và mủ cao su. Hơn nữa, nghiên cứu cũng phát triển được phương pháp ly trích các dạng REEs để tiêu trong đất thông qua đánh giá tương quan với sản lượng mủ cao su, đạt hệ số tương quan R tốt từ 0,57-0,61 đối với dịch chiết từ KCl 0,05 M và 0,52-0,55 đối với dịch chiết HCl 0,10 M.

**Từ khóa:** đất hiếm, rare earth elements, REEs, ICP-MS, latex

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu Cao su Việt Nam, Việt Nam

## Liên hệ

**Lê Thành Long**, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: ltlong@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 18-8-2022
- Ngày chấp nhận: 11-12-2022
- Ngày đăng: 31-12-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i4.1226



## Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## GIỚI THIỆU

Cao su là một trong những cây công nghiệp trọng điểm ở Việt Nam, với diện tích trồng khoảng 930.000 ha<sup>1</sup>, cao su tỏ ra vượt trội so với các cây công nghiệp khác vì có thể khai thác mủ, gỗ và khả năng cải thiện môi trường sinh thái nhờ tầng lá dày, rộng giúp hấp thụ một lượng lớn khí thải nhà kính. Mở rộng diện tích đất trồng cao su ngày càng khó khăn do quỹ đất có hạn bên cạnh yêu cầu tính chất đất và điều kiện khí hậu các vùng phải phù hợp. Vì vậy để tăng sản lượng và chất lượng sản phẩm từ cây cao su cần tiếp cận các quy trình kỹ thuật canh tác tiên tiến bao gồm tuyển chọn giống, bảo vệ thực vật, kỹ thuật khai thác và chế độ dinh dưỡng, trong đó chế độ dinh dưỡng phù hợp cho cây cao su là một giải pháp cần được quan tâm phát triển.

Từ lâu, vi lượng các nguyên tố đất hiếm (REEs) được biết có ảnh hưởng đến sản lượng và chất lượng của nhiều loại cây trồng. Từ năm 1972 ở Trung Quốc đã tiến hành nghiên cứu một cách có hệ thống hiệu lực của đất hiếm trong nông nghiệp. Các nghiên cứu ảnh hưởng của đất hiếm trên sinh trưởng, sản lượng, chất lượng của cây trồng ở Trung Quốc đã cho thấy có sự

gia tăng đáng kể về mặt sản lượng, chất lượng của 50 loại cây trồng bao gồm ngũ cốc, mía đường, cây công nghiệp, cây ăn trái, rau củ và khoảng 20 loại cây thảm phủ khác nhau<sup>2-4</sup>. Sử dụng đất hiếm bổ sung trên cây khoai tây với liều lượng phun 750 g REEs ha<sup>-1</sup> giúp tăng năng suất 1,5% và nồng độ acid ascorbic trong củ đạt 38,9 mg kg<sup>-1</sup><sup>5</sup>. Trong một nghiên cứu khác, hạt lúa mì được xử lý với một lượng REEs sẽ có tỷ lệ nảy mầm tăng từ 8-21% nhưng liều lượng REEs quá cao sẽ ức chế nảy mầm<sup>6</sup>. Tuy có nhiều nghiên cứu về REEs đối với nhiều cây trồng khác nhau nhưng đối tượng cây cao su chưa được quan tâm. Vì vậy, việc đánh giá ảnh hưởng của các nguyên tố đất hiếm đến sinh trưởng và phát triển của cây cao su rất quan trọng, thông qua đó ứng dụng để tăng sản lượng và chất lượng cao su. Để làm tiền đề cho các nghiên cứu nói trên, việc phát triển một quy trình định lượng các nguyên tố REEs là điều cần thiết.

Hiện nay, ICP-MS là một trong những công cụ có hiệu năng cao nhất đối với phân tích các REEs, phương pháp này dùng ICP năng lượng cao (15,76 eV, Ar-plasma) để nguyên tử hóa mẫu và ion hóa các chất phân tích. Các REEs có thể ion hóa thứ nhất khá thấp (5-7 eV) nên đảm bảo các chúng được ion hóa

**Trích dẫn bài báo này:** Đông N V, Hương N T, Ngọc N T N, Mai L T H, Long L T, Thành T V. **Phát triển quy trình phân tích các nguyên tố đất hiếm trên nền mẫu đất, lá và cao su bằng kỹ thuật ICP-MS.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(4):2368-2377.

với hiệu suất cao nhất<sup>7-11</sup>. Dòng ion nguyên tử của các nguyên tố từ plasma được phân giải theo số khối m/z, kết hợp với các kỹ thuật loại nhiễu thích hợp, làm việc phân tích các hợp chất REEs bằng ICP-MS có độ chính xác và độ nhạy cao nhất.

Mục đích của nghiên cứu này nhằm phát triển một phương pháp phân tích các nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp ICP-MS trong đất, lá và mù cao su đảm bảo độ nhạy, ổn định và tin cậy. Các quy trình chuẩn bị và xử lý mẫu khác nhau trên 3 loại nền mẫu đất, lá và mù cao su được thực hiện và thẩm định.

## THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất, thiết bị

Các hoá chất sau đây được sử dụng cho các thí nghiệm: HCl 37% (w/v), HNO<sub>3</sub> 65% (w/v), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (w/v), HF 48% (w/v), chuẩn hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), tất cả các hoá chất sử dụng đều của hãng Merck (Đức). Hệ thống xử lý mẫu lò vi sóng ETHOS (Italia). Hệ thống ICP-MS 7500 Agilent (USA).

### Lấy mẫu và xử lý mẫu sơ bộ

Mẫu đất được lấy cách mặt đất 30 cm, độ dày lớp đất 2 cm, đất được phơi khô ngoài không khí và rây qua rây 2 mm và 0,25 mm, bảo quản trong túi plastic. Mẫu lá được lấy khi cây được 6 tháng tuổi, không sâu bệnh. Lá được rửa sạch, tráng lại với nước cất, cắt bỏ cuống, thu phiến lá, sấy ở 70°C cho đến khi khô giòn, nghiền và rây qua rây 0,25 mm, bảo quản trong túi plastic sạch. Đối với mẫu cao su, dùng muỗng nhựa, lấy mẫu mù lỏng trên tờ chứa, đem về phòng thí nghiệm được lược ngay qua rây 0,25 mm, cho vào các đĩa petri, sao cho bề dày lớp mù không quá 3 mm, sấy khô ở 75°C cho đến khi mù có màu vàng đều, trong, gom các tờ mù khô, cắt nhỏ, cán lại bằng máy cán chuyên dụng, cho vào túi plastic.

### Quy trình xử lý mẫu

Mẫu đất xác định tổng số được xử lý theo hai quy trình<sup>8,9</sup>: hệ kín (PS-1) và hệ hở (PS-2). 0,3g mẫu đất (qua rây 0,25 mm) được xử lý với 20 mL hỗn hợp HCl:HF:HNO<sub>3</sub> (1:1:3). Đối với PS-1 mẫu được xử lý bằng lò vi sóng và PS-2 mẫu được đun cách cát hở trong 48 giờ. Sau đó HF dư được loại bỏ bằng 8 mL HNO<sub>3</sub> và 0,5 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bão hoà. Hai quy trình được khảo sát trên hai nền mẫu đất đỏ và đất xám.

Mẫu đất xác định REEs dễ tiêu<sup>12,13</sup>: cân khoảng 5 (± 0,0001) g mẫu đất (qua rây 2 mm) vào bình tam giác 100-mL, thêm 25 mL một trong các dung dịch EDTA 0,05 M, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 0,10 M, CH<sub>3</sub>COOH 0,10 M,

KCl 0,05 M, HCl 0,10 M, lắc trên máy lắc 30 phút với tốc độ 200 vòng/phút, đánh siêu âm 15 phút, ly tâm thu phần dung dịch trong suốt để xác định hàm lượng các REEs.

Mẫu lá được xử lý theo 4 quy trình xử lý mẫu khác nhau dựa trên hai kỹ thuật xử lý lò vi sóng và xử lý mẫu khô<sup>7</sup>. Đối với quy trình xử lý bằng lò vi sóng, 0,1g mẫu được chuẩn bị, các quy trình được xử lý với các hỗn hợp acid sau: (i) PLe-1: 20 mL HCl:HF:HNO<sub>3</sub> (1:1:3); (ii) PLe-2: 16 mL HCl:HNO<sub>3</sub> (1:3) và (iii) PLe-3: 16 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> (1:3) HF dư được loại bỏ bằng 8 mL HNO<sub>3</sub> và 0,5 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bão hoà. Đối với quy trình phá huỷ mẫu khô PLe-4, 0,5 g mẫu được tro hoá ở 550°C, hoà tan cạn bằng 20 mL HNO<sub>3</sub> 1% và 5 giọt HF, sau đó loại bỏ HF dư bằng 4 mL HNO<sub>3</sub> và 0,5 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bão hoà.

Mẫu mù cao su được khảo sát xử lý trong lò vi sóng theo 3 quy trình. 0,2g mẫu được xử lý với các hỗn hợp chất oxy hoá sau đây: (i) Pla-1: 20 mL HCl:HF:HNO<sub>3</sub> (1:1:3); (ii) Pla-2: 16 mL HCl:HNO<sub>3</sub> (1:3) (iii) Pla-3: 16 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> (1:3). Sau đó HF dư được loại bỏ bằng 8 mL HNO<sub>3</sub> và 0,5 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bão hoà.

Các phương pháp thích hợp được lựa chọn thông qua đánh giá hiệu suất thu hồi (%HSTH) của quy trình xử lý mẫu, theo phương pháp thêm chuẩn.

### Xác định giới hạn phát hiện (MDL) và định lượng của phương pháp (MQL)

Giới hạn phát hiện của phương pháp được xác định thông qua việc thêm chuẩn REEs nồng độ thấp vào từng nền mẫu sau đó xử lý giống như mẫu thật. Mẫu đất: xử lý 11 mẫu thêm chuẩn 10 ppb REEs tương tự mẫu thật, quy trình PS-1 và PS-2. Mẫu lá: chuẩn bị 11 chén thạch anh 50-mL, cân 0,01 g mẫu lá vào mỗi chén, thêm vào mỗi chén 10 ppb REEs, xử lý theo quy trình PLe-4. Mẫu mù cao su: chuẩn bị 11 bình Teflon, cân 0,1 g mẫu vào mỗi bình, thêm vào mỗi chén 200 ppt REEs, xử lý theo quy trình Pla-3.

### Điều kiện vận hành thiết bị ICP-MS

Công suất cao tần và tốc độ phun sương ảnh hưởng đến năng lượng plasma, sự nguyên tử hóa và ion hóa trong plasma. Điểm đặc biệt oxide của các nguyên tố đất hiếm rất bền nhiệt hơn so với các nguyên tố khác, liên kết M-O rất khó bị cắt đứt dù nhiệt độ plasma Ar rất cao 7000-8000 K. Tỷ số tín hiệu giữa MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup> được theo dõi khi thay đổi điều kiện công suất cao tần và tốc độ phun sương. Nhận thấy điều kiện công suất RF đạt 1500 W và tốc độ phun sương trong khoảng 0,9-1,1 L/min cho tỷ lệ MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup> nhỏ nhất, không thay đổi nhiều ở vùng này.

### Loại trừ nhiễu đồng khối bằng phương pháp toán học

Đối với các nguyên tố đất hiếm, nhiễu đồng khối do các mảnh oxide, hydroxide là rất nghiêm trọng do liên kết M-O rất bền. Các nguyên tố đất hiếm có số khối không chênh lệch nhau nhiều nên các nguyên tố nặng hơn bị nhiễu bởi các mảnh oxide và hydroxide của các nguyên tố nhẹ hơn. Sự xác định các mảnh ion nhiễu khối phổ được căn cứ thông qua 4 phương trình:

$$\frac{(MO^+/M^+)}{(M'O^+/M'^+)} = e^{(D_{Mo}^o - D_{M'o}^o)} = K_{M/M'} \quad (1)$$

$D^o$ : năng lượng đứt nối M-O (eV);  $K_{M/M'}$ : là hằng số trong cùng điều kiện plasma

$$\left[ \frac{(MO^+/M^+)}{(M'O^+/M'^+)} \right]_{spl} = \left[ \frac{(MO^+/M^+)}{(M'O^+/M'^+)} \right]_{std} = K_{M/M'} \quad (2)$$

$$M_{-16}O^+ = M_{-16}^+ \times K_{(M_{-16}/M')} \times (M'O^+/M'^+) \quad (3)$$

$$M_{-17}OH^+ = M_{-17}^+ \times K_{(M_{-17}/M')} \times (M'OH^+/M'^+) \quad (4)$$

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Lựa chọn và đánh giá quy trình xử lý mẫu

Hàm lượng các REEs trong các mẫu khác nhau nên với mỗi đối tượng nên mẫu cần thêm chuẩn ở các mức nồng độ khác nhau. Đánh giá hiệu năng phân hủy mẫu thông qua hiệu suất thu hồi của các quy trình tương ứng, hiệu suất thu hồi được chất nhận nằm trong khoảng cho phép theo AOAC<sup>14</sup>.

### Nền mẫu đất

Từ kết quả trên (Hình 1 và Hình 2) cho thấy, hiệu suất thu hồi các REEs trong mẫu đất khi xử lý bằng lò vi sóng (PS-1) từ 93,6-100,7% và xử lý trên bếp cách cát kết hợp siêu âm (PS-2) từ 92,8-102% trên cả 2 loại nền đất đỏ và đất xám. Như vậy cả hai quy trình đều có thể ứng dụng vào xử lý nền mẫu đất phân tích tổng số các nguyên tố đất hiếm.

### Nền mẫu lá

Xử lý mẫu lá bằng lò vi sóng dùng 20 mL HCl:HF:HNO<sub>3</sub> (1:1:3) (PLe-1), 16 mL HCl:HNO<sub>3</sub> (1:3) (PLe-2) và 16 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> (1: 3) (PLe-3), quá trình loại bỏ acid dư lại hình thành các muối kết tủa, các kết tủa này chỉ tan trong acid nồng độ cao. Tuy nhiên nồng độ acid trong dung dịch mẫu khi đưa vào plasma là 1-2% nên các quy trình trên không phù hợp. Cách xử lý tro hóa khô (PLe-4) có ưu điểm nhất, mẫu được xử lý triệt để, không sử dụng nhiều HF và không hình thành kết tủa trong quá trình loại bỏ acid

dư. Hiệu suất thu hồi (Hình 3) đạt 95,3-104,5% cho thấy quy trình xử lý mẫu khô trong lò nung đối với mẫu lá cao su (PLe-4) phù hợp cho phép phân tích tổng số các nguyên tố đất hiếm.

### Nền mẫu mù cao su

Mẫu mù cao su được xử lý theo 3 quy trình khác nhau, trong đó việc dùng hỗn hợp HCl:HF:HNO<sub>3</sub> (Pla-1) và hỗn hợp HCl:HNO<sub>3</sub> (Pla-2) cũng gặp phải tình huống tương tự như khi xử lý mẫu lá là xuất hiện kết tủa khi loại bỏ acid dư, kết tủa chỉ tan khi tăng nồng độ acid, tuy nhiên việc tăng nồng độ acid không phù hợp với thiết bị ICP-MS. Quy trình sử dụng hỗn hợp H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> (Pla-3) phân hủy mẫu trong thiết bị vi sóng đã cho kết quả tốt nhất biểu hiện qua dung dịch mẫu trong suốt, thời gian phân hủy mẫu nhanh, việc loại bỏ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cũng đơn giản hơn so với việc loại bỏ HF. Hiệu suất thu hồi từ 95,1-104,5% (Hình 4) đối với tất cả các nguyên tố cho thấy việc xử lý mù cao su bằng hỗn hợp HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trong lò vi sóng (Pla-3) phù hợp cho mục đích phân tích tổng số các nguyên tố đất hiếm.

### Đánh giá độ chụm

#### Quy trình xử lý mẫu đất

Độ lặp lại (Bảng 1) của cả hai quy trình xử lý mẫu khá tốt, qua 3 lần thí nghiệm lặp hàm lượng các REE sai khác nhau không quá 10%. Kết quả thực nghiệm cho thấy các quy trình chuẩn bị mẫu có hiệu suất thu hồi cao, độ lặp lại tốt, chính xác, thích hợp cho việc xử lý các mẫu đất xác định tổng hàm lượng các REE phục vụ ngành cao su.

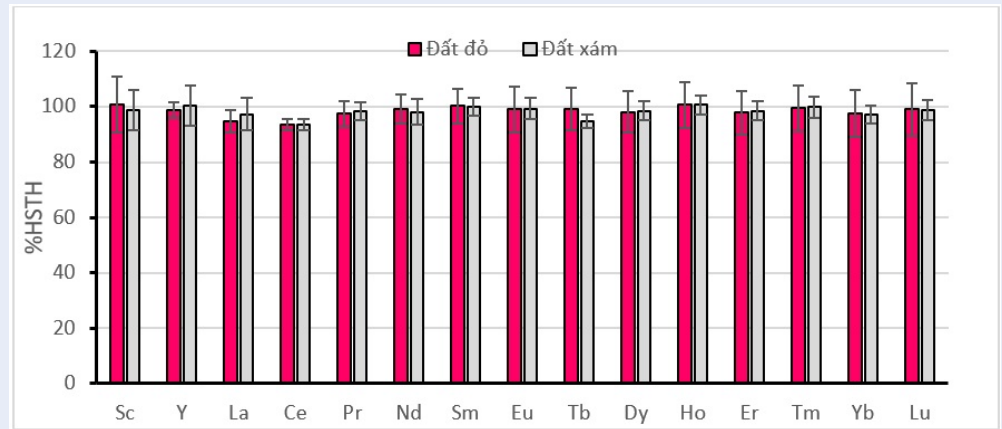
#### Quy trình xử lý mẫu lá và mẫu mù cao su

Đánh giá độ lặp lại của quy trình xử lý mẫu lá (PLe-4) và mẫu mù cao su (PLa-3) bằng cách tiến hành xử lý mẫu với 3 lần lặp lại, xác định độ lệch chuẩn tương đối. Kết quả thực nghiệm (Bảng 2) cho thấy quy trình xử lý mẫu lá và mẫu mù cao su có độ lặp lại tốt, hiệu suất thu hồi cao, để tiến hành tại phòng thí nghiệm, thích hợp cho việc xử lý xác định tổng các nguyên tố kim loại đất hiếm.

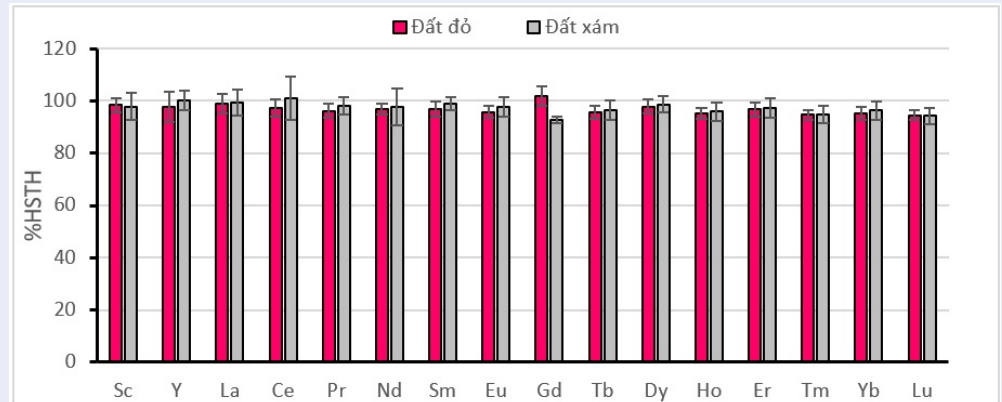
### Ước lượng giới hạn phát hiện (MDL) và định lượng (MQL) của phương pháp

#### Xử lý mẫu đất

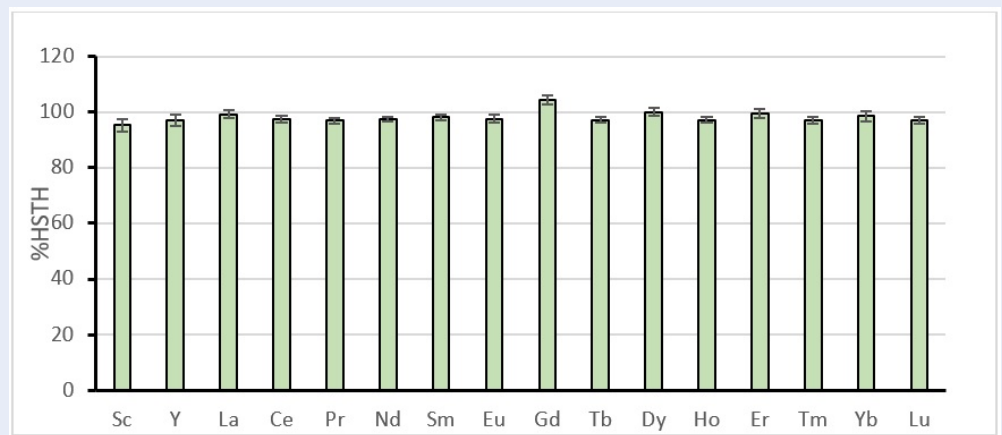
Đối với quy trình PS-1, MDL và MQL lần lượt của các kim loại REEs dao động trong khoảng 0,0069-0,12ppb; 0,015-0,39 ppb đối với mẫu đất đỏ và 0,0014-0,094 ppb; 0,0044-0,32 ppb đối với mẫu đất xám. Tương tự trên quy trình PS-2, MDL và MQL lần lượt



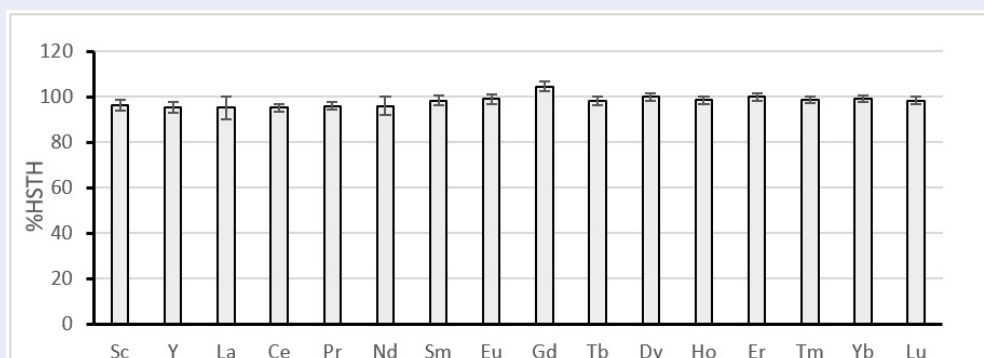
**Hình 1:** Hiệu suất thu hồi REEs (n=3) chiết mẫu đất bằng HCl:HF:HNO<sub>3</sub> (1:1:3) dùng lò vi sóng (PS-1). Thêm 30,05 ppb và 63,18 ppb.



**Hình 2:** Hiệu suất thu hồi REEs (n=3) chiết mẫu đất bằng HCl:HF:HNO<sub>3</sub> (1:1:3) đun cách cát kết hợp siêu âm (PS-2). Thêm 30,05 ppb và 63,18 ppb.



**Hình 3:** Hiệu suất thu hồi REEs (n = 3) mẫu lá cao su. Xử lý tro hóa khô (PLe-4). Thêm 5,06 ppb và 9,03 ppb.



**Hình 4:** Hiệu suất thu hồi REEs (n = 3) trong mẫu mù cao su, xử lý trong H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> (1:3) dùng vi sóng (Pla-3). Thêm 4,57 ppb và 8,23 ppb.

**Bảng 1:** Kết quả phân tích độ chụm (n=3) trên quy trình xử lý mẫu đất đất đỏ và đất xám; quy trình xử lý PS-1 và PS-2.

Nguyên tố - (đồng vị)	Quy trình 1 (hệ kín)				Quy trình 2 (hệ hở)			
	Đất đỏ		Đất xám		Đất đỏ		Đất xám	
		%RSD		%RSD		%RSD		%RSD
<sup>45</sup> Sc	89,9	3,3	13,3	1,7	93,4	0,9	11,9	8,3
<sup>89</sup> Y	62,6	3,9	17,6	8,3	65,9	2,7	17,5	3,2
<sup>139</sup> La	342,1	1,5	26,1	3,6	344,9	2,5	26,0	4,6
<sup>140</sup> Ce	40,7	1,3	41,5	2,3	41,4	5,3	44,4	3,0
<sup>141</sup> Pr	159,4	1,5	3,6	2,9	158,5	2,1	5,3	9,5
<sup>146</sup> Nd	32,6	1,7	15,7	2,4	31,8	8,0	12,6	3,3
<sup>147</sup> Sm	9,8	1,2	2,3	8,5	12,1	4,5	2,5	2,9
<sup>153</sup> Eu	14,7	0,5	0,5	6,1	14,8	5,3	0,6	4,8
<sup>157</sup> Gd	3,9	0,7	3,0	1,6	3,7	5,1	2,8	1,0
<sup>159</sup> Tb	19,3	0,9	0,4	2,7	18,6	9,4	0,3	3,1
<sup>163</sup> Dy	3,1	0,1	2,5	0,9	3,3	7,7	2,4	3,4
<sup>165</sup> Ho	7,4	0,1	0,6	1,5	6,1	9,3	0,5	7,9
<sup>166</sup> Er	0,9	0,5	1,9	1,9	1,2	6,1	1,9	6,6
<sup>169</sup> Tm	5,3	0,8	0,3	2,0	5,1	4,9	0,3	3,6
<sup>172</sup> Yb	0,7	0,6	2,1	1,8	0,6	8,3	2,2	8,6
<sup>175</sup> Lu	89,9	3,3	0,3	3,7	93,4	0,9	0,3	2,4

**Bảng 2:** Độ chụm kết quả phân tích REEs (n=3) trên quy trình xử lý mẫu lá (PLE-4) và mù cao su (PLa-3)

Mẫu lá				Mẫu mù cao su			
	ppb (%RSD)		ppb (%RSD)		ppb (%RSD)		ppb (%RSD)
<sup>45</sup> Sc	116,9 (3,2)	<sup>157</sup> Gd	24,0 (3,2)	<sup>45</sup> Sc	626,3 (6,1)	<sup>157</sup> Gd	147,1 (3,8)
<sup>89</sup> Y	333,9 (4,2)	<sup>159</sup> Tb	2,0 (4,7)	<sup>89</sup> Y	940,5 (2,0)	<sup>159</sup> Tb	20,5 (3,5)
<sup>139</sup> La	117,4 (7,1)	<sup>163</sup> Dy	24,3 (4,4)	<sup>139</sup> La	1902,5 (2,2)	<sup>163</sup> Dy	156,0 (2,1)
<sup>140</sup> Ce	248,7 (7,5)	<sup>165</sup> Ho	6,1 (2,2)	<sup>140</sup> Ce	2364,9 (7,0)	<sup>165</sup> Ho	35,1 (3,1)
<sup>141</sup> Pr	19,2 (8,2)	<sup>166</sup> Er	28,0 (7,6)	<sup>141</sup> Pr	268,3 (5,9)	<sup>166</sup> Er	114,7 (6,1)
<sup>146</sup> Nd	114,4 (6,3)	<sup>169</sup> Tm	4,6 (4,8)	<sup>146</sup> Nd	805,5 (4,8)	<sup>169</sup> Tm	17,8 (2,4)
<sup>147</sup> Sm	16,5 (5,7)	<sup>172</sup> Yb	43,0 (6,7)	<sup>147</sup> Sm	114,3 (7,8)	<sup>172</sup> Yb	125,4 (1,7)
<sup>153</sup> Eu	26,0 (3,6)	<sup>175</sup> Lu	7,3 (3,2)	<sup>153</sup> Eu	22,5 (4,1)	<sup>175</sup> Lu	18,7 (6,2)

của các kim loại REE dao động trong khoảng 0,0065-0,12 ppb; 0,022-0,42 ppb đối với mẫu đất đỏ và 0,0030-0,11 ppb; 0,011-0,35 ppb đối với mẫu đất xám. Từ kết quả trên cho thấy sự khác biệt về nền mẫu đất và quy trình xử lý mẫu không ảnh hưởng nhiều đến MDL và MQL.

### Quy trình xử lý mẫu lá và mẫu mù

Kết quả cho thấy MDL và MQL lần lượt của các kim loại REEs dao động trong khoảng 0,014-0,077; 0,045-0,26 ppb đối với mẫu lá cao su và 0,0050-0,086 ppb; 0,017-0,29 ppb đối với mẫu mù cao su.

### Xác định hàm lượng REEs dễ tiêu

Các dung dịch chiết như nước, acid/base loãng hay muối loãng có thể hòa tan một số thành phần các chất trong đất, các chất này có khả năng cung cấp ngay cho cây trồng, các thành phần này được xác định là thành phần dễ tiêu. Để hợp lý hóa phương pháp ly trích REEs dễ tiêu trong đất, cần phải phân tích tương quan giữa hàm lượng ly trích được với cây trồng thông qua những biểu hiện về sinh trưởng, sản lượng mù hay chất lượng mù. Tuy nhiên sự sinh trưởng của cây trong giai đoạn khai thác rất chậm, vì vậy sự đánh giá dựa vào tương quan tập trung vào sản lượng và chất lượng mù cao su.

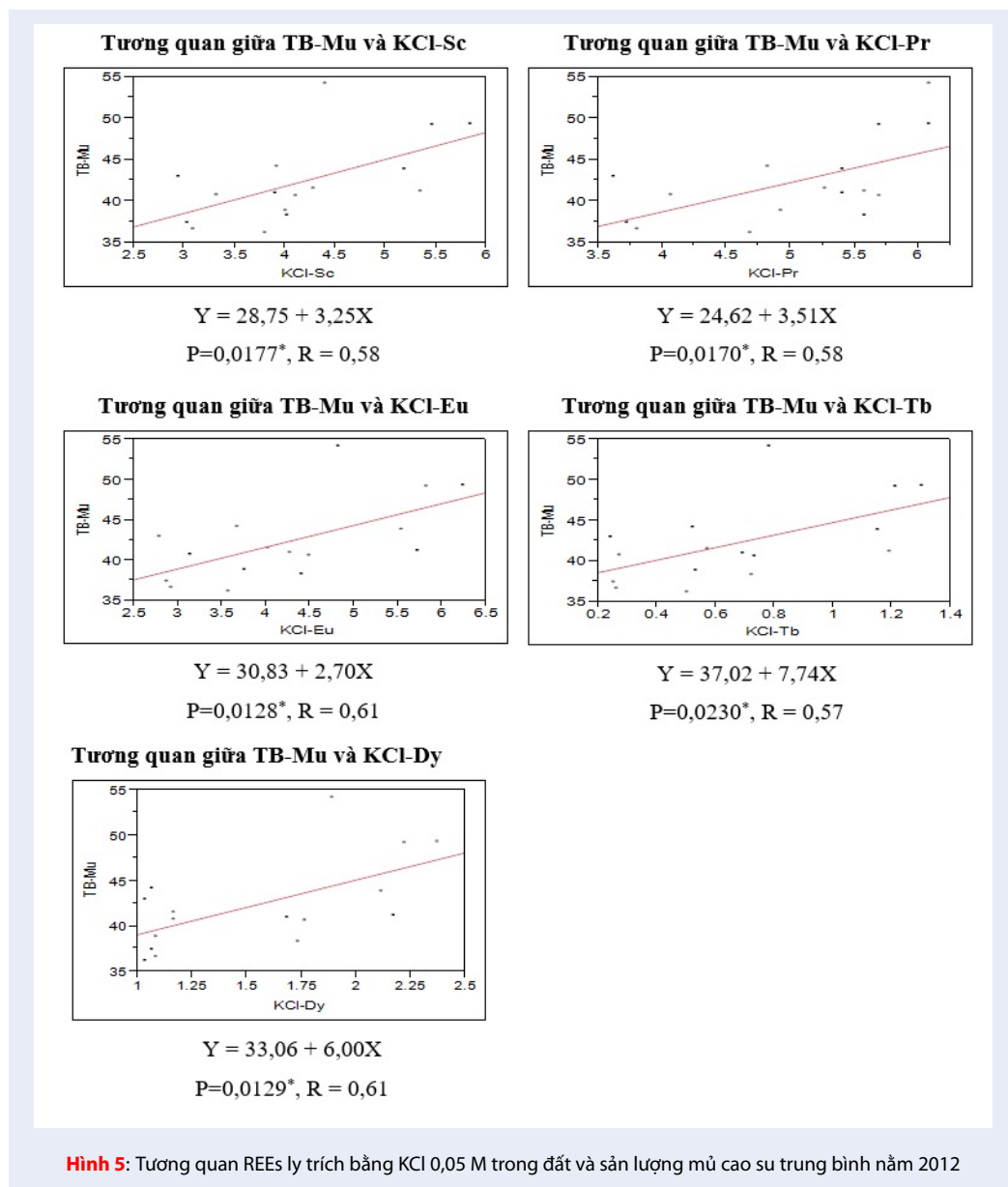
Kết quả cho thấy, CH<sub>3</sub>COOH 0,10 M không ly trích được một số REEs và ly trích tách các REEs bằng EDTA 0,05 M và CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 0,10 M không phù hợp đối với cây cao su vì không có hoặc có rất ít mối tương quan với sản lượng trung bình. Hai phương pháp có sự tương quan nhiều nhất với sản lượng trung bình là phương pháp ly trích bằng KCl 0,05 M và HCl 0,10 M.

Kết quả phân tích tương quan giữa hàm lượng các REEs dạng dễ tiêu ly trích bằng KCl 0,05 M với sản

lượng trung bình cao su năm 2012 (Hình 5) cho thấy có 5 nguyên tố là Sc, Pr, Eu, Tb và Dy có tương quan chặt, tuyến tính với hệ số tương quan R từ 0,57-0,61. Kết quả phân tích tương quan giữa hàm lượng các REEs dạng dễ tiêu ly trích bằng HCl 0,10 M với sản lượng trung bình năm 2012 (Hình 6) cho thấy có 5 nguyên tố là La, Ce, Pr, Nd và Gd có tương quan chặt, tuyến tính với hệ số tương quan R từ 0,52-0,55. Điều này có thể lý giải rằng, đất ở Việt Nam chứa nhiều keo âm, hấp phụ và trao đổi cation mạnh mẽ, dung dịch KCl 0,05 M và HCl 0,1 M chứa các cation linh động, dễ dàng trao đổi với cation kim loại linh động trong keo đất nên có thể ly trích được chúng vào dung dịch. Hơn nữa, sự tương quan tuyến tính giữa hàm lượng REEs ly trích được với SLTB mù cao su cho thấy hai phương pháp này phù hợp cho phân tích REEs dễ tiêu trong đất trồng cao su.

### KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã đưa ra được các điều kiện phân tích thích hợp nhóm kim loại đất hiếm trong các đối tượng đất, lá và mù cao su. Dựa trên phương pháp phân tích REEs bằng ICP-MS, nghiên cứu đã đưa ra các quy trình xử lý mẫu phù hợp trong: (i) Xác định tổng số các nguyên tố REEs trong đất với tổ hợp HCl: HF: HNO<sub>3</sub> có khả năng ứng dụng cao cho các phòng phân tích có hoặc không có trang bị lò vi sóng; (ii) Xác định tổng số các nguyên tố REEs trong mẫu lá cao su bằng phương pháp tro hóa khô hòa tan cạn bằng một lượng nhỏ HF; (iii) Xác định tổng số các nguyên tố REEs trong mẫu mù cao su dùng tổ hợp H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> phù hợp với phòng phân tích ngành cao su; và (iv) Xác định dạng dễ tiêu các nguyên tố REEs trong đất dùng hai dung dịch trích ly là KCl 0,05 M và HCl 0,1 M. Nghiên cứu cũng tìm được sự tương quan chặt chẽ



giữa hàm lượng REEs dễ tiêu với sản lượng mủ cao su.

### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ đề tài HH 2021-07.

### DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (khối phổ plasma ghép cặp cảm ứng cao tần)  
 REEs: Rare Earth Elements (các nguyên tố đất hiếm)

MDL: Method Detection Limit (giới hạn phát hiện của phương pháp)

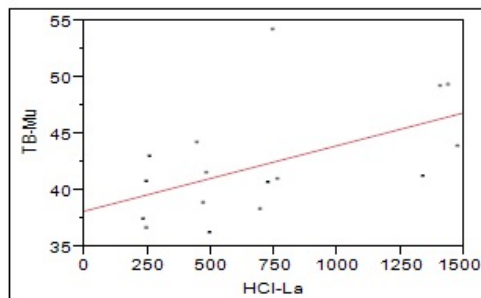
### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố

### ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

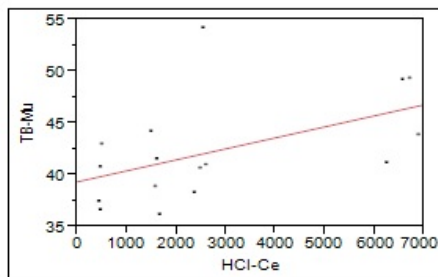
Trần Văn Thành thực hiện các thí nghiệm, thu thập dữ liệu. Lê Thành Long và Lê Thị Huỳnh Mai thực hiện xử lý số liệu và viết bản thảo. Nguyễn Thu Hương và Ngô Trang Như Ngọc đóng vai trò thẩm định và xử lý số liệu tương quan. Nguyễn Văn Đông có vai trò thảo

**Tương quan giữa TB-Mu và HCl-La**



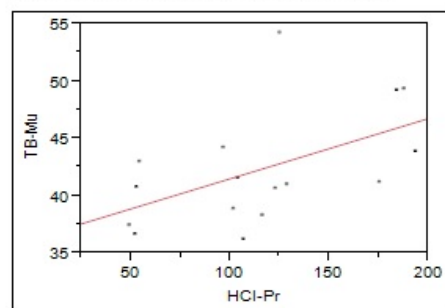
$$Y = 38,15 + 0,0057X$$
$$P=0,0354^*, R = 0,53$$

**Tương quan giữa TB-Mu và HCl-Ce**



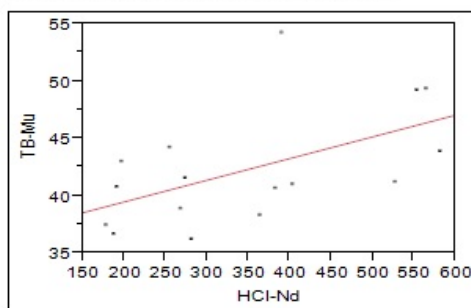
$$Y = 39,34 + 0,0010X$$
$$P=0,0433^*, R = 0,51$$

**Tương quan giữa TB-Mu và HCl-Pr**



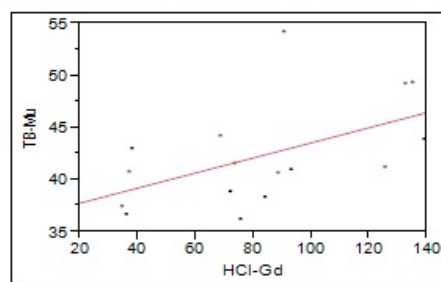
$$Y = 36,24 + 0,052X$$
$$P=0,0385^*, R = 0,52$$

**Tương quan giữa TB-Mu và HCl-Nd**



$$Y = 35,68 + 0,018X$$
$$P=0,0289^*, R = 0,55$$

**Tương quan giữa TB-Mu và HCl-Gd**



$$Y = 36,31 + 0,072X$$
$$P=0,0378^*, R = 0,52$$

**Hình 6:** Tương quan giữa REEs ly trích bằng HCl 0,10 M trong đất và sản lượng mù cao su trung bình năm 2012



luyện, định hướng nghiên cứu và hoàn chỉnh bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Evans CH. Biochemistry of the Lanthanides: Springer Science & Business Media; 2013;.
2. Wan Q, Tian J, Peng H, Zhang X, Lee D, Woo C, et al., editors. The effects of rare earth on increasing yield, improving quality and reducing agricultural chemical remained in crop production. Proceedings 2nd International Symposium on Trace Elements and Food Chain, 12; 1998;.
3. Guo B, Zhu W, Xiong B, Ji Y, Liu Z, Wu Z. Rare earths in agriculture. Agricultural scientific technological press. 1988:23-208;.
4. Guo B. The Application of rare earth elements on agriculture and breeding. Chinese Rare Earths. 1993;15(6):37-43;.
5. Fengmin C, Jianhe F, Tiejun Z. Studies on application of rare earth elements in potato cultivation. Chinese Potato Journal. 1990;.
6. Chang J, Zhu W, Zhang L, Xiong J, Zhang J, Hu Z, editors. Study on environmental effects of rare earth elements. 2nd International Symposium on Trace Elements and Food Chain; 1998;.
7. Spalla S, Baffi C, Barbante C, Turreta C, Cozzi G, Beone G, et al. Determination of rare earth elements in tomato plants by inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2009;23(20):3285-92;PMID: 19757452. Available from: <https://doi.org/10.1002/rcm.4244>.
8. Bayon G, Barrat JA, Etoubleau J, Benoit M, Bollinger C, Révilion S. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. Geostandards Geoanalytical Research. 2009;33(1):51-62;Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00880.x>.
9. Nandy A, Manjhi J, Roy N. Stream sediment and soil samples by microwave digestion followed by ICP-MS measurement. Atomic Spectroscopy. 2008;29(4):115-23;.
10. Raut NM, Huang L-S, Aggarwal SK, Lin K-C. Determination of lanthanides in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using thorium as oxide and hydroxide correction standard. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2003;58(5):809-22;Available from: [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00016-8).
11. Nakamura K, Chang Q. Precise determination of ultra-low (sub-ng g<sup>-1</sup>) level rare earth elements in ultramafic rocks by quadrupole ICP-MS. Geostandards Geoanalytical Research. 2007;31(3):185-97;Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2007.00859.x>.
12. Bray RH, Kurtz LT. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. Soil science. 1945;59(1):39-46;Available from: <https://doi.org/10.1097/00010694-194501000-00006>.
13. Lu A, Zhang S, Shan X-q, Wang S, Wang ZJC. Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils. 2003;53(9):1067-75;PMID: 14512110. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00672-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00672-6).
14. Analysis AOMo. Appendix F: guidelines for standard method performance requirements. AOAC International Gaithersburg, MD; 2016;.

# Method development for rare earth elements analysis in soil, leaf and latex by ICP-MS

Nguyen Van Dong<sup>1</sup>, Nguyen Thu Huong<sup>1</sup>, Ngo Trang Nhu Ngoc<sup>1</sup>, Le Thi Huynh Mai<sup>1</sup>, Le Thanh Long<sup>1,\*</sup>, Tran Van Thanh<sup>2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

Vietnam is one of the world's leading rubber growers and exporters, with more than 930,000 hectares of arable land and an export output of over 800,000 tons per year, so increasing rubber production and quality is a top concern in this industry. For a long time, trace elements of rare earth elements have been used in fertilizers to improve the yield and quality of many industrial crops. This study was carried out to develop a reliable analytical procedure for rare earth elements in soil, leaf and latex samples collected in the industrial croplands of Vietnam to evaluate their effects on latex yield and quality. The ICP-MS is used to determine the concentration of rare earth elements. This study successfully tested the sample decomposition by combining HCl + HNO<sub>3</sub> + HF acids with a microwave oven for soil samples, treatment of dry ashing for leaf samples and a mixture of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:HNO<sub>3</sub> for latex samples serving to analyze the total content of rare earth elements. The ICP-MS method has a low detection limit (7-70 ppt), and high precision (RSD < 10%) for soil, leaf, and latex samples. Moreover, the study also developed a method to extract bio-available forms of REEs in soil through correlation assessment with rubber latex yield, achieving good correlation coefficient R from 0.57-0.61 for 0.05 M KCl and 0.52-0.55 for 0.10 M HCl.

**Key words:** rare earth elements, REEs, ICP-MS, quality of latex, latex yield

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup>Rubber Research Institute of Viet Nam, Vietnam

## Correspondence

**Le Thanh Long**, Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: ltlong@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 18-8-2022
- Accepted: 11-12-2022
- Published: 31-12-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i4.1226



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Dong N V, Huong N T, Ngoc N T N, Mai L T H, Long L T, Thanh T V. **Method development for rare earth elements analysis in soil, leaf and latex by ICP-MS.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(4):2368-2377.