

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ĐẤT HIẾM TỔNG SỐ VÀ DỄ TIÊU TRONG MẪU ĐẤT PHÙ SA TRỒNG LÚA BẰNG KỸ THUẬT ICP-OES

Đến tòa soạn 10-09-2024

Trần Hoàng Mai*, Lê Bá Thuận, Lê Thị Giang, Ngô Quang Huy, Đoàn Thị Mơ
Viện Công nghệ xạ hiếm, 48 Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội
*Email: tranhoangmai.khtn@gmail.com

SUMMARY

DETERMINATION OF TOTAL AND BIOAVAILABLE RARE EARTH ELEMENTS IN ALLUVIAL SOIL SAMPLES FOR RICE CULTIVATION USING ICP-OES

In this study, the total and bioavailable rare earth element (REE) concentrations in alluvial soil samples from the Mekong Delta and Red River Delta were determined using ICP-OES. The method detection limits ranged from 0,27 to 0,85 mg/kg, and the quantitation for individual elements limits ranged from 0,85 to 2,7 mg/kg. Recoveries for spiked samples were between 81,2% and 109,4%, and relative errors for a certified reference material were between 1,1% and -14,4%. Samples were acid-digested with aqua regia and HClO_4 to analyze total REEs, while bioavailable REEs were assessed using 0,1 M HCl. Soils, on which rice were planted with REEs-containing fertilizers spraying exhibited significantly higher total and bioavailable REE concentrations than the soils without applying REEs-containing fertilizers and the regional averages. These findings highlighted the potential impact of REEs-containing fertilizers on REE levels in agricultural soils.

Keywords: total rare earth elements, bioavailable rare earth elements, ICP-OES, alluvial soil samples

1. MỞ ĐẦU

Đất là cầu nối quan trọng giữa cây trồng và phân bón, là nơi dự trữ và cung cấp chất dinh dưỡng từ phân bón cho cây trồng. Trong đất luôn có hàm lượng các nguyên tố đất hiếm (REEs) nhất định và tổng lượng này được gọi là đất hiếm tổng số. Một phần trong tổng lượng này, do khả năng tan trong điều kiện nhất định và cây có thể đồng hóa được nên được gọi là đất hiếm dễ tiêu. Để sử dụng hàm lượng đất hiếm hợp lý thông qua việc bón phân thì cần phải tính đến hàm lượng của đất hiếm tổng số và dễ tiêu có trong đất. Mặt khác, nếu có số liệu về hàm lượng đất hiếm trong đất và cây thì sẽ có cơ sở để xác định nhu cầu và mức sử dụng phân

bón thích hợp với từng loại cây trồng ở từng giai đoạn sinh trưởng, phát triển khác nhau và thích hợp với nông hóa thổ nhưỡng của từng loại đất mà không gây nên sự tích tụ đất hiếm gây nguy hại cho cây cũng như cho đất trồng và hệ sinh thái nói chung [1]. Như vậy, việc xác định được vùng đất có hàm lượng đất hiếm tổng số và dễ tiêu thấp, trung bình, cao có thể giúp phát triển việc quản lý cho từng khu vực trồng trọt một cách hiệu quả. Hàm lượng REEs trong đất có thể được xác định bởi một số phương pháp phân tích hiện đại khác nhau. Trong đó, ICP-OES là một trong những kỹ thuật đang được phát triển với một số ưu điểm như:

nồng độ giới hạn phát hiện thấp (cỡ ppm), khoảng tuyến tính rộng, thiết bị chịu được tổng chất rắn hòa tan lớn nên mẫu có thể đo trực tiếp, không cần qua tách và làm giàu, thiết bị không quá đắt tiền. Tại Việt Nam, lúa là một trong những cây trồng chủ lực và có diện tích gieo trồng lớn nhất. Lúa được gieo trồng chủ yếu tại đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long. Tính chung cả hai vùng, diện tích trồng lúa chiếm khoảng 68% và sản lượng chiếm trên 70% so với cả nước [2]. Tại hai khu vực này, phân bón vì lượng đất hiếm đã bắt đầu được sử dụng nhưng những nghiên cứu về đất hiếm trong môi trường đất vẫn còn hạn chế. Bài báo trình bày kết quả đánh giá khả năng sử dụng kỹ thuật phân tích ICP-OES vào việc xác định hàm lượng đất hiếm tổng số và dễ tiêu trong đất phù sa trồng lúa tại đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long, có so sánh với khu vực có sử dụng phân bón đất hiếm và không sử dụng phân bón đất hiếm. Đây là những số liệu ban đầu góp phần định hướng cho việc sử dụng hợp lý phân bón đất hiếm trong canh tác lúa nói riêng, tiến tới sử dụng phân bón đất hiếm hiệu quả, bền vững trong nông nghiệp nói chung.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ

- Máy quang phổ phát xạ plasma cảm ứng ICP-OES, Horiba, độ phân giải < 5 pm (160-390 nm) và <10 pm (390 - 800 nm);
- Cân phân tích AND Nhật: Max 120g; độ chính xác 0,0001g;
- Bếp điện;
- Lò nung
- Tủ sấy Lenton có thể điều chỉnh được nhiệt độ $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$;
- Các dụng cụ thông thường phòng thí nghiệm.

2.2. Hoá chất và dung dịch chuẩn

- Nước dùng để chuẩn bị mẫu và pha loãng là nước cất hai lần (độ dẫn điện riêng $\leq 1 \mu\text{S.cm}^{-1}$);
- Dung dịch chuẩn các nguyên tố đất hiếm riêng rẽ (PA) 1000 mg/L (Merck);
- Acid HNO_3 (PA, $d = 1,51\text{g/cm}^3$);
- Acid HCl (PA, $d=1,19 \text{ g/cm}^3$);
- Acid HClO_4 (PA, $d=1,67\text{g/cm}^3$),
- Acid CH_3COOH (PA, $d= 1,049 \text{ g/cm}^3$)
- Muối KCl (PA);
- Muối $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (PA).

2.3. Chuẩn bị dung dịch đường chuẩn

-Dãy dung dịch chuẩn có nồng độ:

La: 0; 0,025; 0,05; 0,25; 1; 5 mg/L;

Y, Ce: 0;0,05;0,1 0,5; 2; 10; mg/L;

Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb:0;0,025; 0,05; 0,25; 0,5; 2,5 mg/L.

được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn riêng rẽ REEs 1000 mg/L và 10 mg/L, định mức đến vạch bằng dung dịch HNO_3 1%.

2.4. Lấy mẫu, bảo quản mẫu

Mẫu đất phù sa trồng lúa được lấy theo TCVN 7538-2-2005 tại ruộng có sử dụng phân bón đất hiếm và không sử dụng phân bón đất hiếm, thuộc đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long.

Tại đồng bằng sông Hồng:

Mẫu được lấy tại khu vực ruộng xung quanh chùa Am Vô, Phố Tăng, Phong Châu, Đông Hưng, Thái Bình.

Tại đồng bằng sông Cửu Long:

Mẫu được lấy tại xã Thạnh An, huyện Vĩnh Thạnh, thành phố Cần Thơ và tại ấp Tân Thạnh, xã Tân Long, Thanh Bình, Đồng Tháp và khu vực lân cận. Tại ấp F1 thuộc xã Thạnh An, phân bón lá vì lượng

đất hiếm đã được phun trên cây lúa trong 3 vụ đông-xuân, hè-thu, thu-đông, liều lượng phun: 3 lần /vụ, vào các ngày 20, 40 và 65 ngày sau sạ, thời gian từ tháng 11/2021 đến tháng 1/2023, với diện tích khoảng 2ha. Mẫu đất tại khu vực này được lấy đại diện là mẫu có sử dụng phân bón đất hiếm. Mẫu không sử dụng phân bón đất hiếm được lấy tại khu vực lân cận. Sau khi mẫu được lấy về, sẽ được sấy khô và nghiền mịn, bảo quản mẫu trước khi thực hiện những nghiên cứu tiếp theo.

2.5. Chuẩn bị mẫu phân tích

-Xác định đất hiếm tổng số: Cân 0,6 g mẫu chính xác đến 0,0001 g cho vào chén sứ đã được sấy khô trước đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 105°C , đốt chén ở nhiệt độ $500-550^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ cho cháy hết các chất hữu cơ. Chuyển mẫu vào cốc chịu nhiệt 100 mL, thêm vào cốc chứa mẫu 30 mL hỗn hợp cường thủy. Đậy nắp kính, đặt cốc lên bếp điện và gia nhiệt từ từ, phân hủy trong thời gian 3 giờ. Đun cạn mẫu, sau đó thêm 1,5 mL acid HClO_4 vào, tiếp tục phân hủy đến khi mẫu khô và hết khói trắng. Thêm vào 10 mL HNO_3 , đun nhẹ. Lấy cốc ra khỏi bếp điện, để nguội, lọc trên giấy lọc băng xanh và chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 50 mL, định mức đến vạch bằng nước cất, lắc đều và đo hàm lượng đất hiếm bằng ICP-OES.

-Xác định đất hiếm dễ tiêu: Cân 7g mẫu chính xác đến 0,0001 g cho vào bình tam giác 250 mL có nút nhám, thêm 100mL các dung dịch HCl 0,1M, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,1M, CH_3COOH 0,1M, KCl 0,05M, chiết trong thời gian 15 giờ đối với mẫu đất phù sa đồng bằng sông Hồng và chiết trong 20 giờ đối với mẫu đất phù sa đồng bằng sông Cửu Long, với tốc độ lắc chiết 150 vòng/phút, tại nhiệt độ phòng. Sau thời gian trên, mẫu được lấy ra, lọc trên giấy lọc băng xanh vào cốc 250 mL. Cô

nhẹ mẫu trên bếp, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 50 mL, định mức đến vạch bằng nước cất, lắc đều và đo hàm lượng đất hiếm bằng ICP-OES. Với mẫu chiết bằng $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,1M, sau khi cô trên bếp, sấy đến khô, sau đó nung ở 550°C rồi hòa tan lại bằng acid HNO_3 và đo hàm lượng đất hiếm bằng ICP-OES. Với mẫu chiết bằng CH_3COOH , mẫu được cô cạn trắng trên bếp, hòa tan hòa tan lại bằng acid HNO_3 và đo ICP-OES. Mẫu trắng, mẫu đối chứng, mẫu chuẩn được làm đồng thời với mẫu phân tích, tại các điều kiện như nhau. Mẫu đối chứng được lấy từ ruộng không sử dụng phân bón đất hiếm.

Các thông số điều kiện hoạt động của ICP-OES của máy như sau:

Công suất plasma	1200 W
Tốc độ bơm	20 vòng/phút
Khí plasma	14 L/phút
Tốc độ khí bao	0,2 L/phút
Tốc độ khí phụ trợ	1 L/phút
Thời gian ổn định khí bao	15,0 s
Tốc độ Nebulizer	0,02 L/min
Áp suất Nebulizer	1 bar

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá phương pháp phân tích

Phương pháp phân tích được đánh giá thông qua việc xác định các thông số: giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), độ chính xác, hệ số hồi quy tuyến tính của đường chuẩn. Độ chính xác của phương pháp phân tích được đánh giá thông qua độ chụm và độ đúng. Trong nghiên cứu này, độ chụm được đánh giá qua độ lặp lại; độ đúng được thực hiện thông qua 02 cách: sử dụng mẫu chuẩn đã được chứng nhận CRM và xác định độ

thu hồi trên mẫu đất phù sa thêm chuẩn. Kết quả đánh giá phương pháp được trình bày trong bảng 1.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, phương pháp có giới hạn phát hiện nằm trong khoảng 0,27-0,85 mg/kg, giới hạn định lượng nằm trong khoảng 0,85-2,71 mg/kg, tương ứng với nguyên tố Lu-Y. Độ lệch chuẩn tương đối RSD của 16 nguyên tố đất hiếm nằm trong khoảng từ 1,0-9,3%, đều nhỏ hơn 10% chứng tỏ sự sai khác trong các lần làm lặp lại nhỏ và độ biến động thấp. Hiệu suất thu hồi REEs nằm trong khoảng 81,2-109,4 (%),

đáp ứng yêu cầu trong mức nồng độ nghiên cứu (80-110%). Sai số giữa kết quả đo được và kết quả được chứng nhận trong mẫu CRM-OREAS-460 của 16 nguyên tố đất hiếm dao động từ 1,1%- (-14,4)%, đều nhỏ hơn 15%. Hệ số hồi quy tuyến tính của đường chuẩn $R \geq 0,9991$, đạt yêu cầu để định lượng. Tất cả các thông số thẩm định phương pháp phân tích ICP-OES đều đáp ứng yêu cầu của Hiệp hội các nhà hóa học phân tích chính thức (AOAC, 2016) [3]. Như vậy, phương pháp phân tích có độ chính xác và độ tin cậy cao.

Bảng 1. Kết quả đánh giá phương pháp phân tích các nguyên tố đất hiếm trong đất phù sa bằng ICP-OES

Ng.tố, bước sóng (nm)	Hệ số hồi quy	LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	RSD (%)	Hiệu suất thu hồi (%)	Kết quả được chứng nhận (mg/kg)	Kết quả đo được trung bình (mg/kg)	Sai số (%)
Sc335,373	0,9999	0,27	0,86	5,0	108,4		27,1	
Y324,228	0,9999	0,85	2,71	1,0	97,6	59,9	55,1	-7,9
La 387,163	0,9999	0,71	2,26	3,5	106,1	1369,5	1344,2	-1,8
Ce 418,660	0,9999	0,77	2,44	4,7	103,0	179,0	1817,2	1,1
Pr 529,263	0,9998	0,77	2,46	5,1	91,3	243,4	214,7	-11,8
Nd 406,109	0,9999	0,62	1,98	5,3	91,8	780,9	813,9	4,2
Sm 359,260	0,9998	0,52	1,64	7,1	107,8	107,8	112,2	4,2
Eu 282,078	0,9999	0,76	2,43	7,6	106,9	22,7	19,4	-14,4
Gd 342,246	0,9999	0,59	1,88	3,2	109,3	50,3	54,0	7,2
Tb 350,917	0,9998	0,39	1,23	8,7	88,2	4,8	4,8	-1,8
Dy 340,780	0,9999	0,47	1,48	9,3	106,4	19,9	19,4	-2,2
Ho 345,600	0,9999	0,26	0,81	8,1	81,2	2,8	3,1	10,1
Er 369,265	0,9999	0,54	1,73	6,3	83,3	6,0	5,2	-14,2
Tm 317,281	0,9994	0,29	0,92	8,3	109,4	0,7	<1,0	
Yb 211,667	0,9999	0,28	0,90	9,1	98,2	3,9	3,6	-7,9
Lu 261,542	0,9999	0,27	0,85	3,6	104,1	0,5	<1,0	

3.2. Hàm lượng tổng số các nguyên tố đất hiếm

Kết quả phân tích hàm lượng đất hiếm dạng tổng số của các mẫu đất phù sa vùng

đồng bằng sông Hồng (n=12), đồng bằng sông Cửu Long (n=10) và mẫu đất phù sa trồng lúa có sử dụng phân bón đất hiếm, không sử dụng phân bón đất hiếm được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng đất hiếm (mg/kg) dạng tổng số của các mẫu đất phù sa

Ng.tổ	Mẫu đất phù sa ĐB Sông Hồng (n=12)	Mẫu đất phù sa ĐB Sông Cửu Long (n=10)	Mẫu có sử dụng phân bón đất hiếm (n=1)	Mẫu không sử dụng phân bón đất hiếm (n=1)
Sc	9,32±0,59	8,87±1,81	12,50	10,94
Y	16,98±4,56	15,65±1,90	15,13	14,51
La	27,26±5,20	26,92±11,50	35,93	26,67
Ce	68,47±7,30	64,36±26,98	85,00	59,77
Pr	18,25±9,23	9,71±5,51	12,69	6,40
Nd	28,63±3,71	29,76±10,13	30,92	24,43
Sm	4,84±2,22	5,29±2,21	5,78	3,28
Eu	3,25±2,34	3,56±1,68	4,59	3,24
Gd	9,35±1,37	8,20±1,59	7,30	5,50
Tb	2,84±2,19	2,16±1,51	1,65	0,24
Dy	3,78±0,90	3,55±1,35	4,05	3,68
Ho	0,83±0,59	0,97±0,57	2,03	0,55
Er	2,27±0,73	2,34±0,64	2,68	0,89
Tm	2,22±1,23	1,86±1,80	5,50	4,50
Yb	1,13±0,25	1,19±0,37	1,40	1,39
Lu	1,33±0,25	1,28±0,34	0,82	0,61
Tổng	200,17±24,88	186,52±59,67	227,96	166,60

Hàm lượng trung bình các nguyên tố đất hiếm trong mẫu đất vùng đồng bằng Sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long giảm theo thứ tự: Ce>Nd>La>Pr>Y>Gd>Sc>Sm>Dy>Eu>Tb>Er>Tm>Lu>Yb>Ho. Ce và Nd là hai nguyên tố phổ biến nhất trong mẫu đất phù sa ở hai đồng bằng trên. Trong mẫu đất đồng bằng sông Hồng, Ce chiếm 42,8% đất hiếm nhóm nhẹ và 34,2% đất hiếm tổng số, tại đồng bằng sông Cửu Long, tỉ lệ này lần lượt là 43,5% và 34,5%. Điều này phù hợp với nghiên cứu trước đó của Silvio J. Ramos [4]. Trong 79 mẫu đất được lấy tại Brazil, hàm lượng đất hiếm cao nhất nằm trong khoảng 15-286 mg/kg, trung bình 82 mg/kg, Nd chiếm hàm lượng cao thứ hai, trung bình 25 mg/kg. Hàm lượng các nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Sm) chiếm phần lớn với tỷ lệ là 79,2 % (đất đồng bằng sông Cửu Long) và 80,0 % (đất đồng bằng sông Hồng), chứng tỏ tại hai đồng bằng này thành phần khoáng giàu đất hiếm nhóm nhẹ hơn đất hiếm

nhóm nặng. Hàm lượng đất hiếm tổng số đất phù sa vùng đồng bằng sông Hồng cao hơn so với đất đồng bằng sông Cửu Long (200,17±24,88 mg/kg và 186,52±59,67 mg/kg, tương ứng), nhưng đều thấp hơn hàm lượng đất hiếm trong đất đỏ bazan trồng cam tại Nghĩa Đàn và Quỳ Hợp vùng Phú Quỳ, Nghệ An (564,920±68,176 mg/kg và 248,036±63,382 mg/kg, tương ứng) [1]. Nguyên nhân của sự khác nhau này là do hàm lượng đất hiếm trong đất cơ bản phụ thuộc vào nguồn gốc đá mẹ. Đất có nguồn gốc từ đá lửa, đá phiến và sa thạch có xu hướng chứa nhiều REEs hơn đất có nguồn gốc từ các vật liệu khác [4]. Ở đây, đất đỏ bazan được hình thành từ quá trình phun trào núi lửa, có nguồn gốc từ đá macma nên có hàm lượng đất hiếm có xu hướng cao hơn so với đất phù sa được hình thành trong quá trình bồi đắp ở ven sông trong suốt thời gian dài. Ngoài ra, các yếu tố như điều kiện thời tiết, việc sử dụng phân bón, hoạt động của con người...cũng góp phần làm thay đổi hàm lượng đất hiếm

trong đất, đặc biệt là đất nông nghiệp. Kết quả phân tích cho thấy rằng, trong mẫu đất không sử dụng phân bón đất hiếm, nhưng vẫn phát hiện thấy hàm lượng đất hiếm đáng kể trong đất. Hàm lượng đất hiếm dạng tổng số của mẫu có sử dụng phân bón đất hiếm là 227,96 mg/kg cao hơn mẫu không sử dụng phân bón đất hiếm là 166,60 mg/kg, đồng thời cao hơn hàm lượng trung bình trong mẫu đất được lấy tại đồng bằng sông Hồng và Đồng Tháp, đồng bằng sông Cửu Long. Như vậy, bước đầu có thể nhận định rằng, việc sử dụng phân bón đất hiếm có xu hướng gây ra sự tích lũy đất hiếm trong đất.

3.3. Hàm lượng đất hiếm dễ tiêu

Trong đất, REEs nằm trong các phân đoạn khác nhau bao gồm: có thể hòa tan trong nước, trao đổi, liên kết với khoáng cacbonat, liên kết với chất hữu cơ, liên kết với oxit Fe-Mn và bả [5]. Tuy nhiên, cây trồng chỉ có khả năng sử dụng một phần nhỏ tổng hàm lượng đất hiếm có trong đất, gọi là đất hiếm dễ tiêu. Đất hiếm dễ tiêu bao gồm: dạng hòa tan được, dạng trao đổi trong đất và dạng liên kết và tạo phức với cacbonat dưới tác dụng của các acid tiết ra từ rễ cây [5]. Việc sử dụng các dung dịch chiết như acid vô cơ hoặc acid hữu cơ, muối trung tính có thể giúp hòa tan các thành phần dễ tiêu này và cung cấp ngay cho cây trồng [6]. Trong nghiên cứu này, dạng đất hiếm dễ tiêu trong mẫu đất ở hai đồng bằng đã được chiết bởi 4 tác nhân: HCl 0,1M, CH₃COONH₄ 0,1M, CH₃COOH 0,1M, KCl 0,05M. Kết quả phân tích chỉ ra rằng, hiệu quả chiết đất hiếm giảm dần theo thứ tự: HCl 0,1M > CH₃COONH₄ 0,1M > CH₃COOH 0,1M > KCl 0,05M, với phần trăm đất hiếm dễ tiêu được chiết ra tương ứng là 26,7 %; 2,1 %; 1%; 0,1 % so với đất hiếm tổng số (đồng bằng sông Hồng) và phần trăm đất hiếm được chiết ra tại đồng bằng sông Cửu Long tương ứng với các tác

nhân trên là 22,7 %; 0,4 %; 0,3%; 0,05 % so với đất hiếm tổng số. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Anxiang Lu và cộng sự khi hiệu quả chiết của EDTA > HCl > CaCl₂ > CH₃COOH [7]. Trong nghiên cứu về “Phát triển quy trình phân tích các nguyên tố đất hiếm trên nền mẫu đất, lá và cao su bằng kỹ thuật ICP-MS” cũng cho thấy CH₃COOH có hiệu quả chiết thấp và không chiết tách được một số nguyên tố đất hiếm ra khỏi nền mẫu [6]. Khi sử dụng tác nhân chiết là CH₃COOH, dạng dễ tiêu trong đất đỏ bazan Nghĩa Đàn và Quỳ Hợp chiếm tỷ lệ lần lượt là 0,27% và 5,23% đất hiếm tổng số [1]. Hàm lượng đất hiếm dễ tiêu trong đất sông Cửu Long (0,3 %) có sự tương đồng với đất Nghĩa Đàn (0,27%). Mặt khác, có sự tương đồng giữa hàm lượng đất hiếm tổng số và hàm lượng đất hiếm dễ tiêu được chiết ra bằng các tác nhân khác nhau giữa hai đồng bằng sông Hồng và Sông Cửu Long. Theo đó, đất phù sa đồng bằng sông Hồng có hàm lượng đất hiếm tổng số và hàm lượng đất hiếm dễ tiêu cao hơn đất phù sa đồng bằng sông Cửu Long. Kết quả này cũng góp phần phản ánh ảnh hưởng của pH đến hiệu quả chiết đất hiếm. Tại pH càng cao, sự cố định các hợp chất đất hiếm xảy ra nhanh hơn và các hợp chất không tan sẽ được hình thành khi các ion đất hiếm phản ứng OH⁻ tạo thành hydroxit đất hiếm kết tủa. Tuy nhiên, tại pH thấp, REEs bị hòa tan và được giải phóng. Dung dịch HCl 0,1 M có pH nhỏ nhất, lại là acid mạnh nên HCl có khả năng chiết tốt nhất. Các tác nhân chiết đất hiếm trong đất thường được chia làm ba nhóm: nhóm 1: có khả năng trao đổi ion như KCl, CH₃COONH₄..., nhóm 2: có khả năng tạo phức như EDTA..., nhóm 3: có tính acid như HCl, CH₃COOH... [8]. Trong đó, nhóm 1 thường là các chất chiết nhẹ, lượng đất hiếm được chiết ra thường chiếm cỡ <1% đất hiếm tổng số. Điều này khá phù hợp

với kết quả nghiên cứu này khi lượng đất hiếm được chiết ra trong mẫu đất đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long bằng $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ lần lượt là 2,1% và 0,4%, chiết bằng KCl là 0,1% và 0,05%. Các nguyên tố đất hiếm có khả năng tạo phức tan với nhóm CH_3COO^- nên lượng đất hiếm được chiết ra vì thế cũng cao hơn. Nhóm 3 là nhóm có tính acid nên sẽ có phản ứng hòa tan của các acid này với các dạng tồn tại khác nhau của đất hiếm trong đất như oxit, kim loại, muối... HCl 0,1 M là acid mạnh hơn CH_3COOH 0,1 M nên hiệu quả chiết đất hiếm của HCl 0,1M cao hơn so với CH_3COOH 0,1 M. Điều này được thể hiện rất rõ trong kết quả phân tích mẫu đất ở cả hai đồng bằng. Khi xem xét yếu tố tác động đến môi trường thì KCl nên được chọn vì có pH trung tính, dễ dàng phù hợp với nhiều loại đất đồng thời cũng là biện pháp bổ sung kali cho cây trồng. Tuy nhiên, nếu xét về hiệu quả chiết đất

hiếm thì HCl là tác nhân có khả năng chiết đất hiếm trong đất tốt nhất. Đồng thời, kết quả chiết đất hiếm bằng HCl có thể định lượng bằng ICP-OES (bảng 3). Hàm lượng đất hiếm được chiết ra bởi ba tác nhân còn lại quá thấp để có thể định lượng bằng ICP-OES. Do đó, HCl 0,1 M là tác nhân duy nhất có thể được lựa chọn để chiết đất hiếm dễ tiêu trong đất cho phép đo bằng ICP-OES trong số bốn tác nhân nêu trên. Theo kết quả phân tích trong bảng 3, hàm lượng đất hiếm dễ tiêu trung bình trong mẫu đất phù sa đồng bằng sông Hồng là $47,83 \pm 11,8$ mg/kg cao hơn hàm lượng đất hiếm dễ tiêu trung bình trong mẫu đất phù sa đồng bằng sông Cửu Long là $46,39 \pm 7,19$ mg/kg. Dạng dễ tiêu trong đất phù sa ở hai đồng bằng đều thấp hơn mẫu có sử dụng phân bón đất hiếm. Như vậy, có thể nhận định rằng, việc sử dụng phân bón đất hiếm cũng làm tăng lượng đất hiếm dễ tiêu có trong đất.

Bảng 3. Hàm lượng đất hiếm (mg/kg) dạng dễ tiêu của các mẫu đất phù sa (chiết bằng HCl 0,1M)

Ng.tố	Mẫu đất phù sa ĐB Sông Hồng (n=12)	Mẫu đất phù sa ĐB Sông Cửu Long (n=10)	Mẫu có sử dụng phân bón đất hiếm	Mẫu không sử dụng phân bón đất hiếm
Sc	0,44±0,06	0,54±0,15	0,64	0,40
Y	8,42±2,14	6,40±1,07	7,54	6,84
La	5,36±2,04	5,73±4,05	7,19	6,88
Ce	14,89±4,08	15,44±2,30	17,27	13,75
Pr	2,67±1,06	2,88±0,87	2,40	2,36
Nd	7,00±1,54	6,86±0,80	7,69	7,28
Sm	2,01±0,38	1,78±0,29	1,98	1,96
Eu	0,64±0,11	0,66±0,25	0,84	0,83
Gd	2,41±0,38	2,05±0,29	2,11	2,09
Tb	0,47±0,10	0,35±0,12	0,38	0,32
Dy	1,70±0,31	1,70±0,87	1,57	1,56
Ho	0,30±0,07	0,28±0,08	0,27	0,30
Er	0,73±0,14	0,67±0,14	0,72	0,71
Tm	0,24±0,13	0,48±0,49	0,29	0,22
Yb	0,49±0,07	0,44±0,08	0,51	0,46
Lu	0,14±0,02	0,14±0,04	0,17	0,12
Tổng	47,83±11,8	46,39±7,19	51,59	46,09

4. Kết luận

Quá trình nghiên cứu đã thu được những kết quả sau:

1. Phương pháp sử dụng kỹ thuật ICP-OES vào việc xác định hàm lượng đất hiếm tổng số và dễ tiêu trong mẫu đất phù sa đã được nghiên cứu và phát triển, có độ chính xác và độ tin cậy cao, với LOD: 0,27-0,85 mg/kg, LOQ: 0,85-2,71 mg/kg. Mẫu sau khi xử lý có thể đo trực tiếp trên ICP-OES, không cần qua tách và làm giàu, với các bước chuẩn bị mẫu tương đối đơn giản, thiết bị không quá đắt tiền nên có thể được áp dụng trong thực tế tại đa số phòng thí nghiệm tại Việt Nam trong việc phân tích các mẫu đất nói chung và tiến tới phục vụ vào việc điều tra, khảo sát phân loại đất nông nghiệp.

2. Việc sử dụng phân bón đất hiếm có xu hướng gây ra sự tích lũy đất hiếm trong đất. Như vậy, có thể có những tác động tiềm tàng của phân bón đất hiếm đối với đất nông nghiệp nên cần có những nghiên cứu rộng hơn và sâu hơn về vấn đề này.

LỜI CẢM ƠN: Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp cơ sở mã số CS/24/03-01. Trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của Viện Công nghệ xạ hiếm - Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Hoa Du, Lê Văn Điệp (2014). Đánh giá hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong đất đỏ bazan trồng cam vùng Phú Quỳ - Nghệ An. *Tạp chí Nông nghiệp và phát triển nông thôn*, **2(10)**, 10-13.
- [2]. Viện Khoa học Kỹ thuật nông nghiệp miền Nam, Biến động một số tính chất đất trồng lúa vùng đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long,

<https://iasvn.org/tin-tuc/Bien-dong-mot-so-tinh-chat-dat-trong-lua-vung-dong-bang-song-Hong-va-dong-bang-song-Cuu-Long-4552.html>.

- [3]. AOAC Official Methods of Analysis (2016), Guidelines for Standard Method Performance Requirements, https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf
- [4]. Silvio J. Ramos, Guilherme S. Dinali, Cynthia Oliveira, Gabriel C. Martins, Cristiano G. Moreira, José O. Siqueira & Luiz R. G. Guilherme, (2016). Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Curr Pollution Rep*, **2**, 28–50
- [5]. EL-Ramady, H. R (2010). Ecotoxicology of rare earth elements: Ecotoxicology of rare earth elements within soil and plant environments, Germany: VDM Verlag Dr. Müller
- [6]. Nguyễn Văn Đông, Nguyễn Thu Hương Ngô Trang Như Ngọc Lê Thị Huỳnh Mai, Lê Thành Long, Trần Văn Thành (2022). Phát triển quy trình phân tích các nguyên tố đất hiếm trên nền mẫu đất, lá và cao su bằng kỹ thuật ICP-MS. *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ - Khoa học Tự nhiên*, **6(4)**, 2368-2377.
- [7]. Anxiang Lu, Shuzhen Zhang, Xiao-quan Shan, Songxue Wang, Zhongwen Wang (2003). Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils. *Chemosphere*, **53**, 1067-1075.
- [8]. Chebrolu Rama Mohan Rao, Angels Sahuquillo, Jose Fermin Lopez-Sanchez (2010). Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils. *Analytica Chimica Acta*, **662(2)**, 128-136.