

XÁC ĐỊNH VI LƯỢNG ĐẤT HIẾM TRONG CHẾ PHẨM THỨC ĂN CHĂN NUÔI BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS

Đến tòa soạn 29-09-2022

Nguyễn Thị Kim Dung

Trung tâm Đào tạo hạt nhân

Phan Thị Luân

Trung tâm Ứng dụng kỹ thuật hạt nhân trong công nghiệp

Đỗ Tâm Nhân, Nguyễn Lê Anh, Nguyễn Giảng

Viện Nghiên cứu hạt nhân

Email: nguyentkdz91@gmail.com

SUMMARY

DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENT TRACES IN BREEDING FEED USING ICP-MS METHOD

The concentration of trace rare earth elements (REEs) in breeding feed samples, which were collected from the experimentally in vivo tests with the poultry and fish was determined by using ICP-MS under the identical conditions. ¹¹⁵In internal standard was used for the measurement on ICP-MS in order to eliminate of the sample matrix effect. The fine ground samples were ashed at about 650°C in a stove and digested in a mixture of HNO₃ and H₂O₂ on the hot plate, then followed by the evaporation until the moist residue obtained. The residue was dissolved in 2% (v/v) HNO₃ for ICP-MS measurement. The analytical results from raw material of feeding products showed that the average value of total rare earth elements ΣREE content was within 3 to 5 g/kg, meeting the product quality requirements. The analytical procedure has been validated through the addition of rare earth standards into a commercial sample and via a standard reference material (SRM), which have shown the good agreement with detection limits of the method (MDL). It can thus be applied to the analysis of trace rare earth elements in breeding feed samples. This is the first study to aim at establishing a standard procedure (SOP) to analyze the individual REEs traces in breeding feed for supporting the application of the organic REEs compounds in agriculture.

Keywords: Breeding feed; Rare earth element traces; ¹¹⁵In internal standard; ICP-MS

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trên thế giới, phụ gia thức ăn chăn nuôi chứa các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) ở dạng hợp chất hữu cơ đơn nguyên tố hoặc hỗn hợp nhiều nguyên tố được sử dụng rộng rãi bởi hiệu quả tích cực của chúng trong tăng trọng gia súc và cải thiện chất lượng trứng gia cầm [1]. Gần đây, các hợp chất hữu cơ đất hiếm được nghiên cứu tại nhiều quốc gia châu Âu nhằm thay thế thuốc kháng sinh (hiện đã bị cấm) làm phụ gia thức ăn

chăn nuôi hỗ trợ tăng trưởng [2]. Các nghiên cứu tại Thụy Sĩ [3] chỉ ra rằng việc bổ sung 200 mg citrate đất hiếm vào khẩu phần thức ăn heo làm tăng 8,8 % trọng lượng và giảm tỉ lệ thức ăn 3,6 % so với khối lượng tăng trọng do hiệu quả tiêu hóa. Phụ gia thức ăn chăn nuôi thường sử dụng các NTĐH nhóm nhẹ (La, Ce, Pr, Nd) ở cả dạng vô cơ (nitrat, chlorid...) và hữu cơ (ascorbate, citrate,...), trong đó sản phẩm hữu cơ được đánh giá cao hơn [4]. Ủy ban châu Âu

vào cuối năm 2020 đã cho phép sử dụng phụ gia citrate đất hiếm Lancer-Lanthanide citrate (Citrate Lanthanum and Cerium) trong thức ăn của heo con cai sữa [5] tại các nước thuộc liên hiệp châu Âu. Ở Việt Nam, việc sản xuất chế phẩm citrate đất hiếm (gồm lanthan, ceri và một vài nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ) làm phụ gia thức ăn chăn nuôi gia cầm được nghiên cứu từ năm 2019 trong khuôn khổ hợp tác giữa Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam và Viện Chăn nuôi. Sản phẩm thức ăn gia cầm dự kiến sẽ có hàm lượng phụ gia khoảng 0,03% citrate đất hiếm theo tiêu chuẩn của châu Âu, được sử dụng trong khảo nghiệm *in vivo*, chưa sản xuất đại trà. Một vài công ty sản xuất thức ăn tổng hợp cho cá cũng thử đưa phụ gia citrate và glutamate đất hiếm vào khảo nghiệm nuôi cá da trơn tại đồng bằng sông Cửu Long, nuôi cá tầm, cá hồi ở khu vực miền núi phía bắc và khu vực cao nguyên nam trung bộ. Thành phần đa lượng của thức ăn chăn nuôi tổng hợp (thường được gọi là “cám”) chủ yếu gồm tinh bột, chất xơ, bột cá, vitamin và các phụ gia muối, khoáng canxi (vỏ sò, bột đá),... Thức ăn tổng hợp cho gà (cám gà) thường được pha trộn theo TCVN 2265:1994, còn cám cá theo TCVN 10300:2014, hoặc các nhà sản xuất dựa theo công thức pha trộn của tiêu chuẩn để chọn cho những vật nuôi công thức chế tạo thức ăn phù hợp nhất [6].

Lượng vết các NTĐH riêng rẽ trong nền mẫu sinh học, mẫu cây, lá [7-9] hoặc nền pha trộn giữa các vật liệu sinh học khác nhau với một số vật liệu vô cơ có thể được định lượng đồng thời bằng nhiều phương pháp tiên tiến như kích hoạt neutron [10], phổ huỳnh quang tia X (XRF) [11], điện di mao quản (CE) [12], phổ phát xạ nguyên tử plasma cao tần cảm ứng (ICP-AES) [13]; phổ khối nguyên tử dùng plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) [14] hoặc kết hợp các phương pháp [15,16].

Thành phần các NTĐH (chủ yếu là lanthan và ceri, hoặc có thêm các nguyên tố khác) với cấp hàm lượng phần triệu (mg/kg hay ppm) trong nền mẫu thức ăn chăn nuôi cũng cần được xác định bằng các kỹ thuật phân tích tiên tiến phù hợp [17]. Phương pháp phổ khối cao tần cảm ứng plasma (ICP-MS) đã được chọn lựa sử dụng

[2,5] với kỹ thuật đo nội chuẩn để định lượng các nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ [18]. Tuy nhiên, việc nghiên cứu kỹ thuật nội chuẩn ít được sử dụng, vì việc lựa chọn nội chuẩn trong các nền mẫu tương đối hạn chế do sự có mặt của chúng trong nền.

Nghiên cứu trong bài báo này sử dụng kỹ thuật nội chuẩn khi định lượng đồng thời các NTĐH riêng rẽ bằng phương pháp ICP-MS để khắc phục ảnh hưởng của nền mẫu, nhằm mục tiêu xây dựng một quy trình tiêu chuẩn để phân tích vi lượng các NTĐH trong chế phẩm thức ăn chăn nuôi sử dụng cho các dự án thử nghiệm, hỗ trợ cho các nghiên cứu ứng dụng hợp chất đất hiếm hữu cơ trong nông nghiệp Việt Nam.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, dụng cụ và Hóa chất

Thiết bị khối phổ plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) của hãng PerkinElmer NexION 300X, phần mềm điều khiển và xử lý phổ NexION 300X version 1.5; khí Ar tinh khiết (99,999%); Các thiết bị và dụng cụ khác: cân phân tích đạt độ chính xác 0,0001 g; Tủ sấy, lò nung, bếp điện; Piston pipet, và các loại cốc chịu nhiệt, bình định mức thủy tinh;

Hóa chất (acid HNO_3 , H_2O_2) đạt độ tinh khiết phân tích (Merck, Germany); nước cất khử ion tinh khiết 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ (MiliQ); Dung dịch chuẩn gốc các nguyên tố đất hiếm dùng cho ICP-MS nồng độ 10 mg/L và các dung dịch nội chuẩn Rh hoặc In tinh khiết nồng độ 1ppm (1mg/L) do hãng PerkinElmer, USA cung cấp. Các dung dịch chuẩn có nồng độ thấp hơn được pha loãng từ dung dịch gốc ngay trước khi đo mẫu. Dung dịch acid HNO_3 2% được chuẩn bị từ acid đặc 65%, dùng để pha loãng mẫu.

Các dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ 0,1 ppb ($\mu\text{g/L}$); 1 ppb; 10 ppb; 100 ppb; 500 ppb; 1000 ppb được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn hỗn hợp NTĐH 10 mg/L. Các dung dịch này được thêm một lượng xác định dung dịch nội chuẩn ^{103}Rh [19] hoặc ^{115}In trước khi đo bằng ICP-MS.

2.2. Chuẩn bị mẫu

Mẫu chế phẩm thức ăn chăn nuôi (cám gà -CG) do Viện Chăn nuôi cung cấp; mẫu cám cá (CC) do công ty Atomfeed cung cấp. Mẫu sau khi nhận được nghiền mịn, sấy ở nhiệt độ 60°C đến

khối lượng không đổi, và bảo quản trong bình hút ẩm. Cân 0,5 gam mẫu (chính xác đến 0,0001 gam) vào chén sứ, đốt mẫu ở nhiệt độ 650°C trong khoảng 4 giờ trong lò nung để loại bỏ nền hữu cơ, trước khi phân hủy tro với hỗn hợp 5 mL HNO₃ (65%) và 2mL H₂O₂ (35%) [20] ở 220°C (trên bếp điện). Có thể phân hủy mẫu trong lò vi sóng để tiết kiệm thời gian. Mẫu được cô đến muối ẩm và hòa tan trong dung dịch acid HNO₃ loãng (2%), lọc cặn mẫu (nếu có) qua giấy lọc mịn chảy chậm hoặc màng lọc (kích thước lỗ 0,45µm), định mức bằng dung dịch HNO₃ loãng đến 50 mL. Dung dịch mẫu được pha loãng và thêm cùng một lượng xác

định dung dịch nội chuẩn ¹¹⁵In hoặc ¹⁰³Rh [19] (tương tự như xây dựng đường chuẩn) trước khi tiến hành đo định lượng bằng thiết bị ICP – MS. Mẫu trắng được chuẩn bị tương tự với mẫu thật.

2.3. Xác lập các thông số kỹ thuật của thiết bị ICP-MS và chọn đồng vị các nguyên tố đất hiếm

Thực nghiệm đo mẫu được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Thiết bị đã được tối ưu hóa sử dụng các dung dịch tuning (hãng PerkinElmer, USA cung cấp) và điều kiện vận hành được thể hiện trong bảng 1. Lựa chọn đồng vị đặc trưng của 16 NTĐH để phân tích đồng thời, không bị các đồng vị nguyên tố khác ảnh hưởng (xem bảng 1).

Bảng 1. Các thông số kỹ thuật của thiết bị tại điều kiện vận hành

Thiết bị ICP-MS	PerkinElmer NexION 300X
Công suất cao tần (RF)	1350 W
Lưu lượng khí Ar plasma	11,0 L/phút
Lưu lượng dòng Ar phụ trợ	1,40 L/phút
Lưu lượng khí Nebulizer mode đo	0,85 mL/phút
STD/KED	
Tốc độ hút mẫu	250 µL/phút
Thời gian tích phân	500 – 1500 ms
Đếm lặp lại một mẫu	3 lần
Các mode vận hành	Tiêu chuẩn (STD), Va chạm động học (dùng khí He), thu dữ liệu IS
Đồng vị phân tích	⁴⁵ Sc, ⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴² Nd, ¹⁵² Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁸ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁴ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷⁴ Yb, ¹⁷⁵ Lu

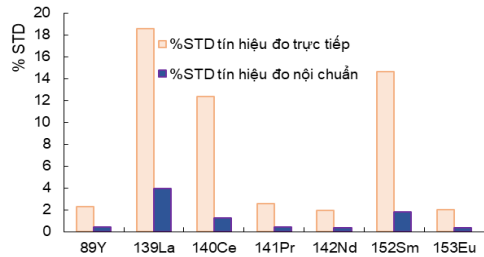
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nền mẫu thức ăn chăn nuôi và sử dụng nội chuẩn để giảm nhiễu

Thành phần thức ăn chăn nuôi [21-23] ngoài tinh bột, chất xơ, đạm,... thường có chất khoáng đá, muối và các phụ gia vô cơ khác. Các thành phần này được điều chỉnh trong những công thức riêng theo quá trình phát triển của vật nuôi [24]. Sau khi xử lý mẫu, những thành phần phụ gia vô cơ và khoáng đá trong dung dịch mẫu đóng góp nhiều tạp chất đa lượng và vi lượng vào nền mẫu đo. Sử dụng một mẫu thức ăn chăn nuôi (không chứa phụ gia đất hiếm) làm nền để khảo sát ảnh hưởng của nền mẫu (sau phân hủy) đến phép đo định lượng vi lượng các NTĐH. Tiến hành đo tín hiệu tại tất cả các số khối nêu trên đối với mẫu nền, mẫu nền thêm 10 µg/L

(ppb) dung dịch chuẩn hỗn hợp NTĐH và dung dịch chuẩn NTĐH 10 ppb trong HNO₃ 2% bằng kỹ thuật đo ICP-MS (số đếm trực tiếp - CPS) và dùng nội chuẩn ¹¹⁵In (hoặc ¹⁰³Rh [19]) với tỉ lệ số đếm của tín hiệu đo với tín hiệu nội chuẩn (mode đo IS). Kết quả cho thấy độ lệch chuẩn tương đối (%STD) của tín hiệu đo lặp (7 lần) trực tiếp lớn hơn so với tín hiệu đo dùng nội chuẩn ¹¹⁵In (Hình 1). Điều này chứng tỏ nền mẫu có ảnh hưởng đến độ chụm tín hiệu đếm lặp khi định lượng các NTĐH, đặc biệt các nguyên tố nhóm nhẹ (có trong phụ gia thức ăn chăn nuôi). Việc sử dụng nội chuẩn ¹¹⁵In đã cho kết quả độ chụm tốt hơn (%STD thấp), giúp phép đo định lượng các NTĐH trong mẫu thức ăn chăn nuôi giảm sai số do nền mẫu gây ra. Kết quả khảo sát thu được tương đồng với nội dung

đã công bố của các tác giả khác [18]. Việc sử dụng kỹ thuật đo nội chuẩn sẽ khắc phục được sự không đồng nhất của nền mẫu, do đó hạn chế sai số ngẫu nhiên từ nền mẫu khi pha trộn thức ăn theo khẩu phần vật nuôi trong thực tế khác nhau về hàm lượng tạp chất, mặc dù phụ gia đất hiếm có thể tương tự nhau.



Hình 1. Độ chụm của tín hiệu đo lặp lại một số NTĐH trong nền mẫu

3.2. Đánh giá phương pháp phân tích

Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL) đối với từng nguyên tố đất hiếm được khảo sát bằng cách thêm 100 µg/L (ppb) chuẩn hỗn hợp NTĐH vào nền mẫu (không chứa phụ gia đất hiếm). Mẫu nền được chuẩn bị theo mục 2.2, và sử dụng kỹ thuật đo nội chuẩn với ^{115}In . Giá trị MDL ghi tại bảng 2 được tính cho mẫu dạng rắn, cùng với giá trị giới hạn định lượng (LOQ) của từng nguyên tố được tính từ giới hạn phát hiện.

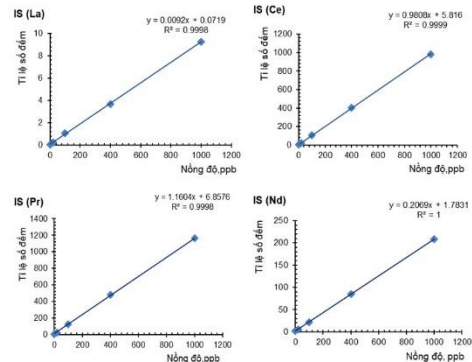
Bảng 2. Kết quả xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Đồng vị	Giới hạn phát hiện (MDL) (mg/kg)	Giới hạn định lượng (LOQ) (mg/kg)	Đồng vị	Giới hạn phát hiện (MDL) (mg/kg)	Giới hạn định lượng (LOQ) (mg/kg)
^{45}Sc	0,36	1,19	^{158}Gd	0,16	0,53
^{89}Y	0,12	0,40	^{159}Tb	0,16	0,53
^{139}La	0,48	1,58	^{164}Dy	0,16	0,53
^{140}Ce	0,08	0,26	^{165}Ho	0,04	0,13
^{141}Pr	0,12	0,40	^{166}Er	0,16	0,53
^{142}Nd	1,20	3,96	^{169}Tm	0,20	0,66
^{152}Sm	0,04	0,13	^{174}Yb	0,12	0,40
^{153}Eu	0,04	0,13	^{175}Lu	0,20	0,66

Số liệu thu được cho thấy phương pháp có độ nhạy đáp ứng được yêu cầu phân tích vết các NTĐH riêng rẽ trong mẫu thức ăn chăn nuôi chứa vi lượng đất hiếm.

Khoảng tuyến tính và đường chuẩn của các nguyên tố đất hiếm: Trong phương pháp ICP-MS, tín hiệu của phép đo (số đếm/giây-CPS) có thể thay đổi trong khoảng giá trị rất lớn (từ vài CPS đến bão hoà, 4.10^9 CPS) nên khoảng tuyến tính của phép đo rất rộng (từ vài ppb đến vài chục hay vài trăm ppm), thỏa mãn phép xác định đồng thời nhiều nguyên tố với các cấp nồng độ khác nhau. Tuy nhiên, do ảnh hưởng của nền mẫu đến tín hiệu đo, nên đường chuẩn thường được xây dựng trong những khoảng ngắn phù hợp với cấp hàm lượng được khảo sát. Đường chuẩn với nội chuẩn ^{115}In được lựa chọn để xác định hàm lượng từng NTĐH. Hình 2 sau đây là một số ví dụ đường chuẩn nội chuẩn.

Các hệ số tương quan tuyến tính R^2 của đường chuẩn dùng nội chuẩn ^{115}In xấp xỉ 1, phù hợp cho phân tích định lượng, đặc biệt với các nền mẫu phức tạp, nhiều cấu tử có thể gây ảnh hưởng đến phép phân tích vi lượng nguyên tố như nền thức ăn chăn nuôi trong nghiên cứu này.



Hình 2. Đường chuẩn nội chuẩn xác định La, Ce, Pr, Nd

Đánh giá độ đúng, độ lặp lại và hiệu suất thu hồi của phương pháp: Độ đúng (qua sai số), độ lặp lại và hiệu suất thu hồi của phương pháp được đánh giá thông qua mẫu chuẩn (SRM 2711a, các giá trị thông báo không có dấu *). Kết quả ghi trong bảng 3 dưới đây (các giá trị xác nhận được ghi trong chứng chỉ của mẫu).

Số liệu phân tích mẫu SRM cho thấy độ chụm của phương pháp (qua độ lệch chuẩn), độ đúng và hiệu suất thu hồi đối với các NTĐH khảo sát (nằm trong khoảng 90 đến 106%) đáp ứng yêu cầu phân tích mẫu thực. Một số nguyên tố hàm lượng thấp có độ lệch cao, tuy nhiên sai số đều

thấp dưới 15%, đáp ứng tiêu chí yêu cầu của AOAC (Hiệp hội các nhà hóa phân tích chính thống), do đó phù hợp yêu cầu phân tích mẫu thức ăn chăn nuôi.

Bảng 3. Kết quả phân tích mẫu chuẩn SRM

NTĐH	Giá trị xác nhận(*) (mg/kg)	Giá trị xác định (mg/kg)	Sai lệch với giá trị đã chuẩn cho (%)	Độ lệch chuẩn (%)	Hiệu suất thu hồi (%)
Sc	*8,5 ± 0,1	9,04	6,4	0,8	106
La	*38 ± 1	35,1	-7,6	3,5	92
Ce	70	65,5	-6,4	9,0	94
Nd	*29 ± 2	32,8	13,1	5,1	113
Sm	*5,93±0,28	5,51	-7,1	2,2	93
Eu	*1,1 ± 0,2	0,99	-10,0	0,4	90
Gd	5	4,7	-5,8	0,9	94
Tb	0,8	0,7	-8,8	0,3	91
Dy	5	4,9	-2,4	0,5	98
Yb	3	2,7	-10,0	0,3	90
Lu	0,5	0,46	-8,0	0,1	92

3.3. Phân tích mẫu chế phẩm thức ăn chăn nuôi

Một số mẫu chế phẩm (mẫu thử nghiệm) thức ăn chăn nuôi: CG-cám gà, CC-cám cá đã được tiến hành phân tích thành phần phụ gia NTĐH bằng quy trình phân tích vừa xây dựng. Các mẫu được phân tích lặp ít nhất 5 lần để đánh giá thống kê, ước lượng độ không đảm bảo đo (độ tin cậy 95%). Kết quả xác định hàm lượng các NTĐH ghi trong bảng 4 (dấu – là các giá trị dưới giới hạn phát hiện).

Các mẫu đối chứng CG1, CG3, CG5, CC0 (là mẫu thương phẩm bán trên thị trường) có chứa một lượng nhỏ các NTĐH nhóm nhẹ có nguồn gốc từ đất đá tự nhiên (chất khoáng từ đá vôi trong thành phần thức ăn chăn nuôi), trong khi các mẫu còn lại là những mẫu chế phẩm thức ăn chăn nuôi thử nghiệm đã phối trộn citrate đất hiếm với tổng hàm lượng NTĐH xấp xỉ 3-5 gam/kg thức ăn.

Bảng 4. Kết quả phân tích một số mẫu chế phẩm thức ăn chăn nuôi được sản xuất thử nghiệm

NTĐH	Hàm lượng (mg/kg)									
	CG1	CG2	CG3	CG4	CG5	CG6	CC0	CC1	CC2	CC3
Sc	14,1±0,	17,9±0,	3,4±0,	15,9±0,	1,5±0,	11,0±0,	15,8±0,	10,0±0,	7,3±0,	16,2±0,
Y	19,2±0,	222,1±1,	18,19±0,	245,5±1,	0,2±0,	137,0±1,	11,4±0,	107,5±0,	119,6±1,	98,2±0,
La	0,5±0,	18,5±0,	0,5±0,	248,5±1,	0,5±0,	170,3±1,	0,5±0,	123,7±1,	137,7±1,	104,0±0,
Ce	-	56,7±1,	-	49,5±1,	-	27,9±0,	-	29,0±0,	26,1±0,	26,0±0,
Pr	28,0±0,	315,0±1,	34,8±0,	864,4±2,	9,3±0,	520,3±3,	27,7±0,	487,8±2,	449,3±2,	454,8±3,
Nd	104,0±1,	540,4±38,	107,6±1,	111,2±35,	2,9±1,	864,0±21,	03,7±1,	761,7±17,	630,5±17,	644,8±18,
Eu	-	16,0±0,	-	12,1±0,	-	3,2±0,	-	4,3±0,	4,8±0,	4,4±0,
Gd	10,9±0,	499,9±1,	12,25±0,	432,4±2,	4,5±0,	257,2±1,	7,9±0,	233,1±1,	215,9±1,	214,2±1,
Tb	-	45,5±0,	-	38,8±1,	-	22,1±0,	-	22,1±0,	20,6±0,	20,7±0,
Dy	4,8±0,	130,2±1,	3,22±0,	115,1±1,	3,8±0,	67,4±0,	-	62,4±0,	58,6±1,	58,2±1,
Ho	-	8,8±0,	-	7,91±0,	-	3,4±0,	-	5,7±0,	5,4±0,	5,1±0,
Er	-	18,1±0,	-	17,6±0,	-	8,2±0,	-	10,4±0,	10,3±0,	9,1±0,
Yb	-	1,3±0,	-	2,3±0,	-	-	-	2,6±0,	2,7±0,	1,5±0,
ΣREE	181,4	4890,3	180,03	5161,2	142,8	3091,9	166,8	2860,2	2688,7	2657,2

Tùy thuộc khẩu phần ăn của từng loại vật nuôi, chế phẩm sẽ được bổ sung vào thức ăn hàng ngày hoặc hàng tuần theo công thức định trước [12] . Thành phần hợp chất hữu cơ đất hiếm (muối citrat hoặc glutamat) chủ yếu là các muối tan của neodymi và praseodymi bên cạnh một số tạp chất đất hiếm khác như ytri, lanthan,

gadolini, và dysprosi,... trong đó hàm lượng chính là neodym, và các NTĐH nhóm nhẹ chiếm tỉ lệ cỡ 84% tổng các NTĐH có trong mẫu. Số liệu này cho thấy muối hữu cơ đất hiếm trong phụ gia không chỉ chứa các nguyên tố nhóm nhẹ, mà còn chứa lượng nhỏ tạp chất đất hiếm nhóm nặng, tương đồng với nhận định

trong nghiên cứu trước [25], nhưng ở đó hàm lượng ceri là thành phần chính, còn trong mẫu CG và CC hàm lượng ceri thấp hơn nhiều lần. Hiện tại, chúng loại mẫu thử nghiệm còn hạn chế (cám gà theo công thức khẩu phần gà thịt, cám cá cho khẩu phần cá trưởng thành) do thử nghiệm *in vivo* cần có đánh giá nhiều yếu tố tiếp theo như tồn dư NTĐH trong cơ thể vật nuôi ăn thức ăn chứa phụ gia, mối liên quan giữa các yếu tố tăng trọng hoặc sinh trưởng với hàm lượng NTĐH trong phụ gia,... Mặt khác, Việt Nam chưa có tiêu chuẩn quy định hàm lượng NTĐH trong thức ăn chăn nuôi, do đó sản phẩm thương mại chứa phụ gia đất hiếm rất có thể sẽ phải đáp ứng chỉ dẫn của các tổ chức quốc tế [5] về hàm lượng các NTĐH. Tuy nhiên, công bố trước đây [25] cho biết dư lượng NTĐH trong thịt và trứng gà (gà được cho ăn thức ăn có phụ gia đất hiếm) rất thấp, không ảnh hưởng đến sức khỏe người tiêu dùng (hàm lượng tổng NTĐH dưới 10 ppm [26]).

4. KẾT LUẬN

Quy trình phân tích vi lượng các NTĐH trong chế phẩm thức ăn chăn nuôi bằng phương pháp ICP-MS đã được xây dựng và xác nhận giá trị sử dụng. Giới hạn phát hiện của phương pháp trong khoảng 0,04 đến 0,5 mg/kg tùy thuộc từng nguyên tố, đáp ứng được yêu cầu phân tích thành phần các nguyên tố đất hiếm riêng rẽ trong các chế phẩm nghiên cứu thử nghiệm hiện nay. Hàm lượng của tổng các NTĐH trong một số mẫu chế phẩm khảo sát nằm trong phạm vi từ gần 3 đến 5 g/kg, với hàm lượng các NTĐH nhóm nhẹ chiếm khoảng 84% đáp ứng yêu cầu chất lượng chế phẩm. Với việc sử dụng kỹ thuật nội chuẩn khi định lượng các NTĐH, việc thực hiện phép thử xác định vi lượng đất hiếm riêng rẽ tại phòng thí nghiệm sẽ đáp ứng yêu cầu phục vụ nghiên cứu thử nghiệm phối trộn nhiều khẩu phần, theo nhiều công thức của thức ăn chăn nuôi (dẫn đến nhiều loại nền mẫu khác nhau). Nội dung nghiên cứu này sẽ được phát triển thành tiêu chuẩn cơ sở tại một phòng thí nghiệm hợp chuẩn của Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, nhằm đáp ứng yêu cầu của cơ quan quản lý nhà nước về đánh giá thành phần các NTĐH trong sản phẩm thức ăn chăn nuôi chứa vi lượng đất hiếm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ đề tài cấp cơ sở mã số CS/21/06-03; Các tác giả

chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Xin Pang, Decheng Li and An Peng (2001) "Application of rare-earth elements in the agriculture of china and its environmental behavior in soil", *Journal of Soils and Sediments*, Volume 1, 124.
2. Franca Tommasi, Philippe J. Thomas, Giovanni Paga, Daniel M. Lyons, Maria Toscanesi, Marco Trifuoggi (2020) "Review of Rare Earth Elements as Fertilizers and Feed Additives: A Knowledge Gap Analysis", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, published on line November 3.
3. Kessler J Lanthanoide - Wachstumsförderer mit Zukunft (2004) [online] <http://www.db-alp.admin.ch/de/publikationen/docs/vortrag2004062213.pdf> [quoted 24.07.2012]
4. A. Schwabe, U. Meyer, G. Flachowsky, S. Dänicke (2012) "Effects of rare earth elements (REE) supplementation to diets on the health and performance of male and female pre-ruminant calves and growing female calves" *Landbauforschung - vTI Agriculture and Forestry Research* 3 62,129-136
5. Commission Implementing Regulation (EU) 2020/1370 of 1 Oct, 2020 concerning the authorisation of a preparation of lanthanide citrate as a feed additive for weaned piglets (holder of authorisation Treibacher Industrie AG), *Official Journal of the European Union* (2020).
6. Viện chăn nuôi, "Thành phần và giá trị dinh dưỡng của thức ăn gia súc, gia cầm Việt Nam", NXB Nông nghiệp – Hà Nội – 2001.
7. Xinde Cao, Guiwen Zhao, Ming Yin&Jiaxi Li (1998), "Determination of ultratrace rare earth elements in tea by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion and AG50W-x8 cation exchange chromatography", *Analyst*, 123 (5), 1115-1119.
8. Nguyen Thi Kim Dung, Pham Ngoc Khai, Rainer Ludwig, (2011) "Determination of trace rare earth elements in tea plant by using ICP-MS", *Proceeding of the 2nd Analytica Vietnam Conference*, Hochiminh city, April 7-8, P-15.
9. Võ Trần Quang Thái, Nguyễn Giảng, Trương Đức Toàn, Đỗ Tâm Nhân, Nguyễn Việt

- Đức, Nguyễn Lê Anh, Lương Thị Thắm, (2016) “Khảo sát sự phân bố hàm lượng các nguyên tố đất hiếm trong mẫu trà tại Cầu Đất và Bảo Lộc của tỉnh Lâm Đồng bằng phương pháp ICP-MS”, *Tạp chí Phân tích Hóa-Lý và Sinh học* Tập **21**, số 3 trang 68-73.
10. Kawamoto, K., et al. (1998) "Determination of rare earth and other elements in algae by ICP-MS and neutron activation analysis." *J. of radioanal. and nuclear chemistry* **236**, 1-2: 119b-122.
11. De Vito, Irma Esther, Roberto Antonio Olsina, and Adriana Noemi Masi, (2000) "Enrichment method for trace amounts of rare earth elements using chemofiltration and XRF determination." *Fresenius' journal of analytical chemistry* **368**, 4: 392-396.
12. Lê Đức Dũng, Phạm Công Hiếu, Nguyễn Thị Thanh Bình, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Văn Ri, Nguyễn Thị Ánh Hoàng (2016), "Nghiên cứu nâng cao độ nhạy nhằm xác định hàm lượng một số nguyên tố đất hiếm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc (CE-C4D)", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, Tập **32**, Số 4, 58-63.
13. Fu-Kai Li, Ai-Jun Gong, Li-Na Qiu, Wei-Wei Zhang, Jing-Rui Li, Yu Liu, Jian-Di Li, Ge Gao, Xiao-Tao Yuan (2019) “Determination of trace rare earth elements in fruits by microwave digestion coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, *Microchemical Journal*, Vol. **147**, June 2019, Pages 93-101.
14. Yan Li, Jia-lin Yang, and Yan Jiang (2012) “Trace Rare Earth Element Detection in Food and Agricultural Products Based on Flow Injection Walnut Shell Packed Microcolumn Preconcentration Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *J. Agric. Food Chem.*, **60**, 3033–3041.
15. M. Pham Thi Huynh, F. Carrot, S. Chu Pham Ngoc, M. Dang Vu, G. Revel, (1997) “Determination of rare earth elements in rice by INAA and ICP-MS”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 217, No. 1, 95-99.
16. Olesik, John W. (1991) "Elemental analysis using icp-oes and icp/ms." *Anal. Chemistry* **63**.1:12A-21A.
17. Hujaz Tariq, Amit Sharma, Srobana Sarkar, Lamella Ojha, Ravi Prakash Pal, Veena Mani (2020) “Perspectives of rare earth elements as feed additive in livestock: A review”, *Asian-Australian Journal of Animal Science*, Mar, **33** (3):373-381.
18. FAD-2011-0050 Report CDG25 “EURL Evaluation report on the analytical methods submitted in connection with the application for the authorization of feed additives according to Regulation (EC) No.1831/2003”(2012) <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/FinRep>
19. Nguyễn Thị Kim Dung, Ngô Quang Huy, Nguyễn Thị Liên, Nguyễn Thị Mến, Ngô Thị Thu Thủy, Đỗ Phương Thủy (2021) “Xác định một số tạp chất đất hiếm trong Nd₂O₃ tinh khiết bằng phương pháp ICP-MS/MS dùng nội chuẩn và kết hợp tách sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập **26**, số 01, trang 18-23.
20. S.Squadrone, C. Stella, P. Brizio, M. C. Abete (2018), “A Baseline Study of the Occurrence of Rare Earth Elements in Animal Feed”, *Water Air Soil Pollut*, 229:190, Published online 30 May 2018.
21. TCVN 2265:1994, Tiêu chuẩn Việt Nam về Thức ăn hỗn hợp cho gà.
22. TCVN 10300:2014, Tiêu chuẩn Việt Nam về Thức ăn hỗn hợp cho cá tra và cá rô phi.
23. QCVN 01-190:2020/BNNTNT, Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia thức ăn chăn nuôi.
24. Trần Thị Bích Ngọc, Bùi Thị Hồng , Cao Đình Thanh, Ngô Văn Tuyển, Vương Hữu Anh (2021) “Ảnh hưởng của chế phẩm hữu cơ đất hiếm đến năng suất sinh trưởng, chất lượng thịt và tỷ lệ mắc bệnh ở gà thịt”, *Kỷ yếu Hội nghị Khoa học và công nghệ hạt nhân lần thứ 14*, Đà Lạt 9-10 tháng 12, Nxb Khoa học và kỹ thuật, 12/2021.
25. Jiang Ding Guo, Yang Jie, Zhang Shuo, and Yang Da Jin (2012), “A Survey of 16 Rare Earth Elements in the Major Foods in China”, *Biomed Environ Sci*, 2012; 25(3): 267-271.
26. Haley.T.J, Raymond.K, Komesu.N, Upham.H.C, (1961)“Toxicological and pharmacological effects of gadolinium and samarium chlorides”, *British journal of pharmacology and chemotherapy*, 17(3), 526-532.