

METHOD OPTIMIZATIONS OF IRON (III) MAGNESIUM HYDROXIDES CO-PRECIPIATION FOR ANALYSIS OF RARE EARTH ELEMENTS IN SOILS

Le Quang Huy¹, Le Thanh Huy², Vo Nhat Huy², To Thi Hong Chuyen²,
 Nguyen Van Dong², Nguyen Thanh Nho^{1*}

¹Nguyen Tat Thanh University, ²University of Science, Vietnam National University of Ho Chi Minh City

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	30/5/2022	Rare earth elements (REEs) were proved to increase growth, development as well as yield and quality of crops. REEs were often added to fertilizers in trace forms and fairly high contents in the Earth's crust. However, a complex matrix of soils, and the presence of elements such as aluminum, and iron could affect the accuracy in the direct determination of REEs in original sample matrix using ICP – MS. This study aimed to optimize the sample preparation using co-precipitation of Fe(OH) ₃ and Mg(OH) ₂ to exclude the sample matrix prior to analyzing the content of REEs on ICP – MS. The results showed that concentrations of Fe ³⁺ :Mg ²⁺ = 500:500 (mg L ⁻¹), TEA = 3% and NaOH = 30% (i.e., adjusting pH ~ 14) were optimal conditions of REEs co-precipitation. Recoveries of REEs were greater than 90%. Method detection and quantitation limit (MDL and MQL) of REEs ranged from 0.019 to 0.24 mg kg ⁻¹ and 0.06 to 0.80 mg kg ⁻¹ , respectively. Applying the optimized method for soil samples, the content of REEs was in the ranges of 0.022 mg kg ⁻¹ and 46.0 mg kg ⁻¹ .
Revised:	19/8/2022	
Published:	19/8/2022	

KEYWORDS

Rare Earth Elements
 Co-precipitation
 Triethanolamine
 ICP-MS
 Soil

TỐI ƯU PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT Tủa SẮT (III) MAGIÊ HYDROXIT PHÂN TÍCH CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (REEs) TRONG ĐẤT

Lê Quang Huy¹, Lê Thanh Huy², Võ Nhật Huy², Tô Thị Hồng Chuyền²,
 Nguyễn Văn Đông², Nguyễn Thành Nho^{1*}

¹Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, ²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐH Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	30/5/2022	Các nguyên tố đất hiếm (REEs) được chứng minh giúp gia tăng sự sinh trưởng, phát triển cũng như năng suất và chất lượng cây trồng. REEs thường được bổ sung trong phân bón dưới dạng vi lượng và có tổng hàm lượng khá cao trong vỏ Trái Đất. Tuy nhiên, do có thành phần nền phức tạp của một số loại đất, sự hiện diện ở hàm lượng cao của các nguyên tố như nhôm, sắt có thể gây ảnh hưởng đến độ chính xác của kết quả định lượng trực tiếp REEs có trong nền mẫu bằng thiết bị ICP – MS. Trong nghiên cứu này, mục đích của chúng tôi là tối ưu các điều kiện của quy trình đồng kết tủa REEs với Fe(OH) ₃ và Mg(OH) ₂ để loại ảnh hưởng của nền mẫu trước khi phân tích chúng trên thiết bị ICP – MS. Kết quả cho thấy quy trình sử dụng Fe ³⁺ :Mg ²⁺ = 500:500 (mg L ⁻¹), TEA = 3% và NaOH 30% (để điều chỉnh dung dịch đến pH ~ 14) là điều kiện tối ưu của quá trình đồng kết tủa. Hiệu suất thu hồi của các REEs đều lớn hơn 90%. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp (MDL và MQL, mg kg ⁻¹) cho các REEs lần lượt trong khoảng nồng độ từ 0,019 đến 0,24 mg kg ⁻¹ và từ 0,06 đến 0,80 mg kg ⁻¹ . Áp dụng quy trình phân tích một số mẫu đất trồng cây cao su cho hàm lượng REEs dao động trong khoảng từ 0,019 mg kg ⁻¹ đến 46,0 mg kg ⁻¹ .
Ngày hoàn thiện:	19/8/2022	
Ngày đăng:	19/8/2022	

TỪ KHÓA

Nguyên tố đất hiếm
 Đồng kết tủa
 Triethanolamine
 ICP-MS
 Đất

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6073>

* Corresponding author. Email: ntnho@ntt.edu.com

1. Giới thiệu

Đất hiếm (rare earth-RE) là thuật ngữ dùng để chỉ nhóm 15 nguyên tố họ lanthanides cùng với yttrium và scandium [1]. Các nguyên tố đất hiếm (REEs) được chia thành nhóm nguyên tố đất hiếm nhẹ (LREEs) gồm La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu và nhóm nguyên tố đất hiếm nặng (HREEs) gồm Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb và Lu [1] - [3]. Các REEs phân bố không đồng đều giữa các khu vực địa chất, REEs trong vỏ Trái Đất chiếm 0,01 – 0,02% tương đương hàm lượng của đồng, kẽm, niken, chì, nhưng cao hơn thiếc, coban, bạc và thủy ngân [1], [2], [4]. REEs không được tìm thấy ở dạng đơn nguyên tử như vàng, đồng hay bạc trong tự nhiên. Chúng chủ yếu tồn tại trong các dạng khoáng chất như carbonates, silicates, fluorides, fluorocarbonate, phosphates monazite và oxide. Hiện nay, các REEs có thể được tìm thấy trong hơn 270 loại khoáng chất, bên cạnh đó, REEs cũng được tìm thấy trong các loại tảo, thực vật, động vật, than và đá [4] - [7]. Ngoài ra, REEs còn được tìm thấy ở dạng trao đổi, dạng liên kết với các mạng tinh thể khoáng chất và dạng liên kết với oxides Fe-Mn,... [2], [5] - [8]. Một số yếu tố ảnh hưởng đến sự phân bố, tích lũy của REEs: hàm lượng sét, pH, thế oxy hóa khử, TOC, các đặc tính của đất cũng như hàm lượng Al, Fe và Mn góp phần làm gia tăng hoặc suy giảm hàm lượng REEs trong đất [9] - [16].

Bên cạnh nguồn tự nhiên, REEs có thể được đưa vào đất từ hoạt động trồng cây nông công nghiệp, chúng được bổ sung trong phân bón dưới dạng vi lượng và được chứng minh giúp tăng khả năng phát triển, và năng suất cây trồng. Nghiên cứu trên lúa cho thấy 0,05 – 1,5 mg L⁻¹ của La³⁺ giúp tăng năng suất và tăng trọng lượng khô của rễ, trong khi đó Ce³⁺ kích thích tăng trưởng và tăng hàm lượng diệp lục của cây. Sử dụng các REEs riêng lẻ và LREEs giúp tăng hàm lượng chlorophyll-a và chlorophyll-b trong lá lúa mì: REEs nitrate làm tăng cường chất diệp lục trong lá lúa mì 29,6%, tăng tỷ lệ nảy mầm 8 – 9%, tăng hàm lượng của 7 acid amine từ 2 – 21%; trong đậu tương là 8%; ở ngô là 15,2%, tăng cường sự đồng hóa CO₂ lên 35,8 – 79,8% và tăng quang hợp từ 11,5 – 31,2%. REEs còn giúp năng suất cây trồng: tăng lượng xơ của vải bông từ 5 – 12%, khoai tây 5,7%, cao su 8 – 10%, đậu tương 8 – 9%, ngô 8,5 – 103% [17].

Ở nước ta có một lượng lớn khoáng sản giàu hàm lượng REEs như: monazite, fluorocarbonate và các mỏ đất hiếm Nậm Xe, Đông Pao, Yên Phú góp phần làm tăng hàm lượng REEs trong đất và gián tiếp tác động đến sự phát triển của cây trồng. Vì vậy, việc đánh giá hàm lượng REEs trong đất để cho thấy những ảnh hưởng của REEs lên sự sinh trưởng, phát triển và năng suất cây trồng là cần thiết. Việc đánh giá hàm lượng REEs trong đất bằng thiết bị ICP – MS hiện có nhiều thách thức do nên mẫu chứa nhiều tạp chất gây ảnh hưởng đến tín hiệu chất phân tích, vì vậy cần một phương pháp tiền xử lý mẫu để có thể giảm thiểu ảnh hưởng của nên mẫu.

Trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành tối ưu hóa quy trình xác định hàm lượng các REEs bằng phương pháp đồng kết tủa với Fe(OH)₃ và Mg(OH)₂ để loại bỏ các nguyên tố phổ biến trong đất như Fe, Al, Na, K, Ca,... có thể gây nhiễu đến quá trình phân tích. Kỹ thuật đồng kết tủa đòi hỏi dụng cụ và hóa chất đơn giản, phương pháp này phù hợp với điều kiện ở các phòng thí nghiệm nhỏ và vừa trước khi mẫu được phân tích trên thiết bị như ICP-MS hoặc ICP-OES.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất

Dung dịch chuẩn gốc REEs 10 µg mL⁻¹, Au 1000 µg mL⁻¹ (PerkinElmer, Đức). Chuẩn làm việc REEs có nồng độ 0,2; 0,5; 1,0; 5,0 và 10,0 ng mL⁻¹ được pha loãng từ chuẩn gốc. NaOH dạng hạt, HNO₃ 65%, HCl 37%, NH₄Cl rắn, Li₂B₄O₇ rắn (Merck, Đức). Fe(NO₃)₃.9H₂O, Mg(NO₃)₂.6H₂O (Sigma - Aldrich, Đức). Triethanolamine (TEA), Al(NO₃)₃.9H₂O và NH₃ 28% (Trung Quốc).

2.2. Thiết bị, dụng cụ

Cân phân tích có độ chính xác 0,0001 g (Sartorius, Germany), máy ly tâm (Kubota model 4000, Nhật Bản). Thiết bị ICP – MS (7700x, Agilent) được sử dụng để phân tích mẫu. Một số

thiết bị khác được sử dụng gồm máy đo pH, máy siêu âm, ống teflon, lò điện và các dụng cụ khác như: micropipet 100 - 1000 μL (Mettler Toledo, USA), ống ly tâm nhựa polypropylen 15 mL, 50 mL, bình định mức, pipet...

2.3. Khảo sát ảnh hưởng Fe^{3+} đến quá trình phân tích REEs trên thiết bị ICP-MS

Sắt (Fe) là nguyên tố có hàm lượng lớn trong mẫu nên có nguy cơ ảnh hưởng đến tín hiệu của chất phân tích khi xác định bằng ICP – MS, ảnh hưởng của Fe được khảo sát ở khoảng nồng độ từ 50 – 500 mg L^{-1} với nồng độ REEs được cố định là 5 ng mL^{-1} , nội chuẩn sử dụng là dung dịch Au 10 ng mL^{-1} .

2.4. Quy trình đồng kết tủa REEs

Quy trình đồng kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được chia làm hai giai đoạn chính:

Giai đoạn I: Lấy V_1 mL dung dịch chuẩn/mẫu vào ống ly tâm 50 mL, thêm V_2 mL hỗn hợp $\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$, thêm nước cất đến 25 mL. Lấy V_3 mL TEA 50% (v/v), 6 mL NaOH 30% (m/V). Chờ 15 phút cho quá trình đồng kết tủa xảy ra hoàn toàn, kết tủa sẽ được ly tâm và hòa tan trở lại với 0,5 mL HNO_3 (đậm đặc 65%).

Giai đoạn II: Thêm 10 mL nước cất, điều chỉnh pH bằng NH_4OH 50% (v/v) đến khi kết tủa Fe^{3+} bắt đầu xuất hiện. Thêm 10 mL đệm pH = 9, chờ 15 phút cho quá trình đồng kết tủa xảy ra hoàn toàn, ly tâm, thu lượng tủa. Tủa rắn được rửa lại bằng 30 mL nước cất và 0,5 mL NH_4OH (đậm đặc 28%), sau đó được hòa tan bằng 0,5 mL HNO_3 (đậm đặc 65%), định mức 25 mL bằng nước cất. Những dung dịch mẫu được bảo quản trong tủ mát cho đến khi phân tích.

Hàm lượng các REEs được phân tích trên thiết bị ICP – MS, sử dụng nội chuẩn vàng 10 ng mL^{-1} . Hàm lượng các REEs được tính từ đường chuẩn.

2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quy trình đồng kết tủa

2.5.1. Ảnh hưởng của điều kiện phản ứng lên quá trình đồng kết tủa

Ảnh hưởng của pH, tỷ lệ $\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$, nồng độ TEA, Al^{3+} được khảo sát trên dung dịch chuẩn có nồng độ 20 ng mL^{-1} . Để đánh giá môi trường phản ứng (pH dung dịch), hai pH được khảo sát bằng cách dùng 6 mL NH_4OH (đậm đặc 28%) để điều chỉnh điều kiện pH ~ 11,5 và 6 mL NaOH 30% (m/V) cho pH ~ 14. Đối với mẫu khảo sát ảnh hưởng của $\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$, các nồng độ (mg L^{-1}) được thay đổi gồm: 2000:1000, 2000:500, 1000:500, 1000:1000, 1000:2000, 500:2000, 500:1000, 500:500, 500:100, 200:200, 100:100. Trong khi đó, để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TEA, chúng tôi thực hiện thay đổi lượng thuốc thử TEA với các nồng độ khác nhau từ 1 – 9%. Với khảo sát ảnh hưởng của Al nồng độ Al được sử dụng là 1000 mg L^{-1} .

2.5.2. Khả năng đồng kết tủa của REEs ở các nồng độ khác nhau

Khả năng đồng kết tủa của các REEs ở các nồng độ khác nhau: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 và 200 ng mL^{-1} được khảo sát. Quy trình được thực hiện theo các thông số đã tối ưu ở mục 2.5.1.

2.5.3. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp được xác định dựa trên kết quả phân tích 11 mẫu trắng theo các thông số được tối ưu ở mục 2.5.1. Giá trị MDL và MQL (mg kg^{-1}) được tính theo công thức (1), (2) và được nhân với các hệ số pha loãng được thể hiện trong quy trình ở mục 2.6.

$$\text{MDL} = \bar{x} + 3 \times \text{SD} \quad (1)$$

$$\text{MQL} = \frac{10}{3} \times \text{SD} \quad (2)$$

Trong đó:

\bar{x} : Giá trị trung bình của 11 mẫu trắng

SD: Độ lệch chuẩn của 11 mẫu trắng

2.6. Ứng dụng quy trình đồng kết tủa phân tích REEs trong đất trồng cây công nghiệp

Các mẫu đất trồng cao su ở khu vực Đông Nam Bộ thuộc tỉnh Bình Dương, Đồng Nai và Bình Phước được thu thập. Mẫu đất được phân hủy bằng phương pháp kiềm chảy với $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ trước khi áp dụng quy trình đồng kết tủa để chiết các REEs ra khỏi nền mẫu. Quy trình xử lý mẫu như sau: 0,1 g mẫu được nung với 1,0 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ trong chén Pt ở 1000 °C trong 30 phút. Mẫu sau khi nung được hòa tan bằng HCl 3 M và được định mức đến 50 mL. Dung dịch mẫu sau khi xử lý được dùng để xác định hàm lượng REEs, quy trình tóm tắt như sau: lấy 10,0 mL mẫu sau khi xử lý, thêm 2,5 mL hỗn hợp $\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}^{2+} = 5000:5000$ (mg L^{-1}), thêm nước cất đến 25 mL. Dung dịch sau đó được thêm 2,00 mL TEA 50% (v/v), 6,00 mL NaOH 30% (m/V) và được tiến hành đồng kết tủa như quy trình 2.4.

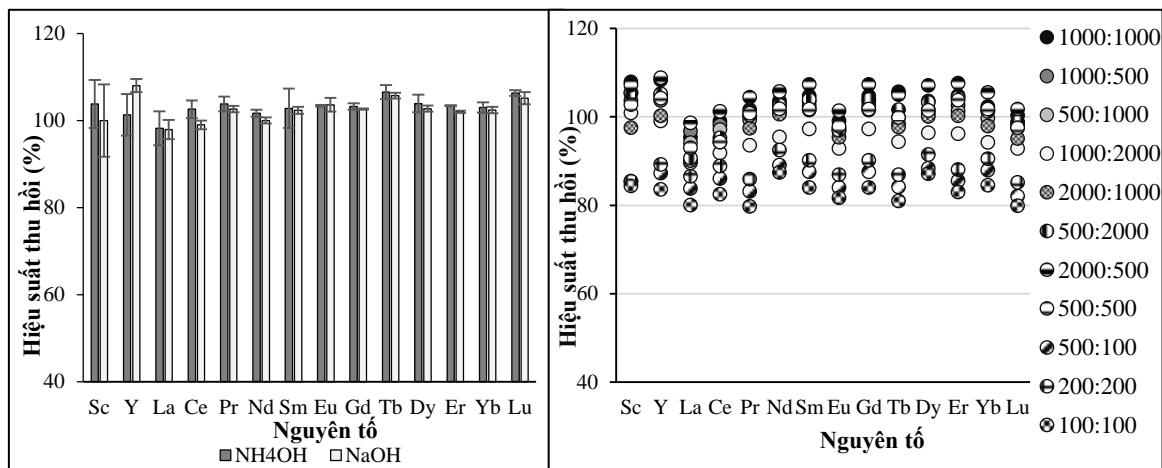
3. Kết quả và biện luận

3.1. Ảnh hưởng của Fe^{3+} đến phân tích REEs trên ICP-MS

Hiệu ứng điện tích không gian “space charge effect” xảy ra khi hàm lượng ion Fe hiện diện ở nồng độ cao, nó làm giảm độ hội tụ của chất phân tích và nội chuẩn đến đầu dò. Vấn đề này có thể làm tăng hoặc giảm tỷ lệ tín hiệu của chất phân tích/nội chuẩn (STD/ISTD), gián tiếp ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi của các REEs. Kết quả khảo sát cho thấy khi tăng nồng độ Fe^{3+} từ 50 – 500 mg mL^{-1} thì tín hiệu (CPS) của nội chuẩn thu được giảm dần từ 710901 xuống 569932 với hiệu suất thu hồi tương ứng giảm từ 90,2 – 74,9%. Sự suy giảm tín hiệu nội chuẩn làm tăng tỷ lệ STD/ISTD dẫn đến sự gia tăng hiệu suất thu hồi của các REEs với các mẫu có nồng độ Fe^{3+} cao. Từ khảo sát này chúng tôi nhận thấy với nồng độ $\text{Fe}^{3+} < 100 \text{ mg L}^{-1}$ thì ảnh hưởng của Fe lên chất phân tích là không đáng kể, kết quả phân tích các REEs bằng ICP – MS có độ tin cậy cao.

3.2. Điều kiện tối ưu của quy trình đồng kết tủa

3.2.1. Môi trường phản ứng đồng kết tủa



Hình 1. Khảo sát ảnh hưởng của pH (a) và tỷ lệ $\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}^{2+}$ (b)

Kết quả khảo sát ở Hình 1a cho thấy cả 2 môi trường tạo tủa (pH ~ 11,5 và pH ~ 14) đều phù hợp để thực hiện quá trình đồng kết tủa với hiệu suất thu hồi (HSTH) đạt từ 97 – 108%. Tuy nhiên khi sử dụng NH_4OH (đậm đặc 28%) để điều chỉnh pH thì hàm lượng Fe còn lại khá cao (lên đến 50%), nên với các mẫu này cần được tiến hành pha loãng trước khi đo để tránh ảnh hưởng của Fe^{3+} . Đối với mẫu sử dụng NaOH 30% để điều chỉnh pH thì hàm lượng Fe^{3+} còn lại thấp xuống còn khoảng 10% so với lượng ban đầu. Điều này có thể được giải thích là do phức của Fe(III) và TEA xảy ra thuận lợi ở môi trường kiềm mạnh (pH ~ 14) nên một lượng đáng kể Fe^{3+} được loại khỏi dung dịch [18], [19]. Chúng tôi đề nghị sử dụng điều kiện pH ~ 14 để tăng hiệu quả đồng

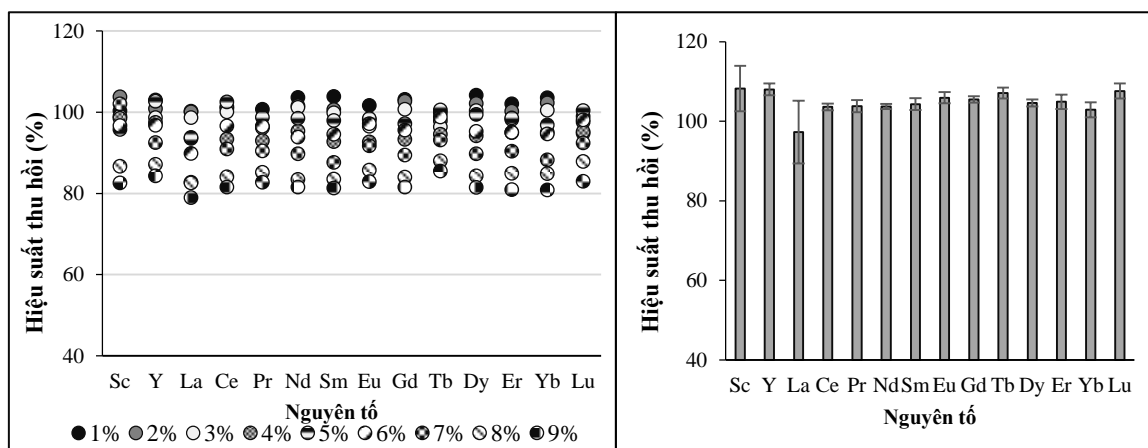
kết tủa REEs và hạn chế các vấn đề về sai số khi pha loãng cũng như các hạn chế khi phân tích mẫu có hàm lượng REEs thấp.

3.2.2. Sự thay đổi của tỷ lệ nồng độ $Fe^{3+}:Mg^{2+}$

Kết quả cho thấy với các tỷ lệ nồng độ $Fe^{3+}:Mg^{2+}$ lớn hơn 500:500 $mg L^{-1}$, hiệu suất thu hồi (HSTH) của các REEs đạt từ 92 – 108% (Hình 1b). Với các tỷ lệ 500:100, 200:200, 100:100 HSTH đạt từ 79 – 90%. Như vậy với các tỷ lệ nồng độ thấp thì hàm lượng $Fe(OH)_3$ và $Mg(OH)_2$ có thể được hình thành ở lượng thấp, không đủ làm chất mang cho quá trình đồng kết tủa với các REEs dẫn đến HSTH bị giảm. Từ kết quả của khảo sát chúng tôi đề xuất dùng tỷ lệ nồng độ $Fe^{3+}:Mg^{2+}$ là 500:500 $mg L^{-1}$ là phù hợp để thực hiện quá trình đồng kết tủa. Với tỷ lệ này vẫn đảm bảo hiệu suất của quá trình đồng kết tủa đồng thời lượng chất mang còn lại trong dung dịch thấp tránh được các ảnh hưởng lên tín hiệu đo.

3.2.3. Ảnh hưởng của thuốc thử TEA

Kết quả khảo sát cho thấy khi tăng nồng độ TEA từ 1 – 9% thì lượng Fe^{3+} tham gia vào quá trình tạo phức cũng tăng (Hình 2a). Ở các nồng độ 1 – 6%, lượng Fe còn lại trong dung dịch giảm tương ứng từ 73 – 16 $mg L^{-1}$ và HSTH đạt 92 – 105%, và với nồng độ từ 7 – 9% thì hàm lượng Fe còn lại < 10 $mg L^{-1}$ vì thế $Fe(OH)_3$ hình thành trong giai đoạn II không đủ để đồng kết tủa các REEs, với các nồng độ này HSTH trong khoảng 78 – 93%. TEA là một tác nhân tạo phức vòng kim có 3 đến 4 vị trí có thể tạo liên kết với ion kim loại (N,O,O,O), nó hoạt động như một base Lewis có khả năng tạo phức antrane (phức chất chứa 2 hoặc 3 vòng 5) với các kim loại chuyển tiếp. TEA sẽ gián tiếp ảnh hưởng đến khả năng đồng kết tủa các REEs thông qua việc loại bỏ Fe^{3+} ở dạng phức tan trong giai đoạn I, làm giảm hàm lượng Fe^{3+} còn lại để thực hiện quá trình đồng kết tủa với REEs trong giai đoạn II. Chúng tôi nhận thấy lượng TEA trong khoảng từ 3 – 6% là phù hợp để thực hiện đồng kết tủa, tuy nhiên chúng tôi đề xuất sử dụng TEA 3%. Ở nồng độ TEA 3%, lượng Fe^{3+} còn lại trong dung dịch thấp < 50 $mg L^{-1}$ và thể tích thuốc thử sử dụng ít tránh được các vấn đề về độc tính của TEA.

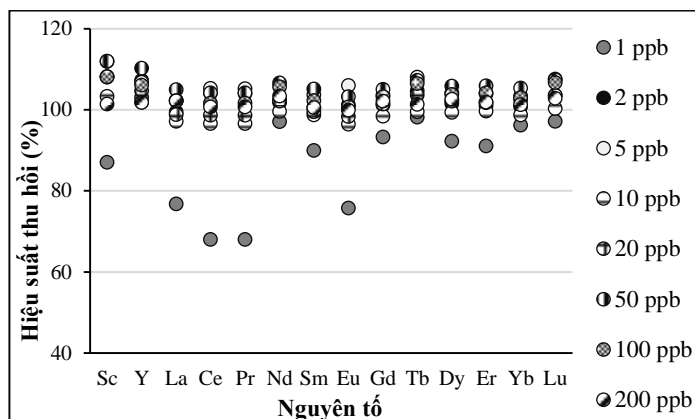


Hình 2. Khảo sát nồng độ TEA (a) và Al^{3+} (b)

3.2.4. Ảnh hưởng của Al^{3+}

Kết quả khảo sát cho thấy khi thêm 1000 $mg L^{-1}$ Al^{3+} thì HSTH của REEs đạt từ 97 – 108% (Hình 2b). Sự hiện diện của Al^{3+} ở khoảng nồng độ khảo sát trong mẫu không thể hiện sự ảnh hưởng đến quá trình đồng kết tủa của các REEs. Điều này có thể được cho là do trong giai đoạn I của quá trình đồng kết tủa sử dụng NaOH 30% để tạo môi trường pH lên đến 14 nhôm đã được loại bỏ dưới dạng phức tan $Al(OH)_4^-$.

3.2.5. Khả năng đồng kết tủa của REEs ở các nồng độ khác nhau



Hình 3. Khảo sát khả năng đồng kết tủa của các REEs

Kết quả khảo sát ở Hình 3 cho thấy với nồng độ các REEs $> 2 \text{ ng mL}^{-1}$ thì HSTH đạt 95 – 110%. Tuy nhiên ở mức 1 ng mL^{-1} thì một số nguyên tố như Sc, La, Ce, Pr và Eu cho hiệu suất kém hơn so với các nguyên tố còn lại (68 – 87%). Nguyên nhân do các nguyên tố này thuộc nhóm LREEs, có tích số tan cao từ $4,0 \times 10^{-6}$ – $8,0 \times 10^{-6}$ so với nhóm HREEs, khả năng hình thành hydroxide của các nguyên tố này giảm khi ở nồng độ thấp. Qua khảo sát này chúng tôi nhận thấy với sự biến động về hàm lượng REEs thì phương pháp đồng kết tủa có thể được áp dụng với độ tin cậy cao.

3.2.6. Hiệu năng sử dụng của phương pháp

Đường chuẩn được xây dựng dựa trên mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ và tỷ lệ tín hiệu chất phân tích/nội chuẩn cho thấy độ tuyến tính cao ($R^2 > 0,9995$). Kết quả cho thấy phương pháp đồng kết tủa các REEs với $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có MDL (mg kg^{-1}) và MQL (mg kg^{-1}) lần lượt trong khoảng nồng độ từ 0,019 đến 0,24 mg kg^{-1} và từ 0,06 đến 0,80 mg kg^{-1} , trong đó các nguyên tố nhóm LREEs có MDL và MQL cao hơn so với các nguyên tố nhóm HREEs, nhận thấy phương pháp này phù hợp để xác định hàm lượng vết của các REEs (Bảng 1).

Bảng 1. Giới hạn phát hiện (mg kg^{-1}) và giới hạn định lượng (mg kg^{-1}) của phương pháp xác định REEs

Nguyên tố	Phương trình hồi quy	R^2	MDL	MQL
Sc	$y = 0,0009x - 4 \times 10^{-6}$	1,0000	0,120	0,39
Y	$y = 0,005x + 2 \times 10^{-5}$	1,0000	0,077	0,25
La	$y = 0,0124x - 0,0004$	0,9996	0,230	0,78
Ce	$y = 0,0143x - 0,0003$	0,9998	0,110	0,36
Pr	$y = 0,0151x - 0,0005$	0,9999	0,100	0,35
Nd	$y = 0,0028x - 8 \times 10^{-6}$	1,0000	0,079	0,26
Sm	$y = 0,0026x - 5 \times 10^{-5}$	0,9999	0,081	0,27
Eu	$y = 0,0101x - 0,0005$	0,9996	0,089	0,29
Gd	$y = 0,0038x - 5 \times 10^{-5}$	1,0000	0,062	0,20
Tb	$y = 0,0227x - 0,0001$	1,0000	0,041	0,13
Dy	$y = 0,0056x - 0,0001$	1,0000	0,055	0,18
Er	$y = 0,0079x - 0,0002$	1,0000	0,049	0,16
Yb	$y = 0,0058x - 6 \times 10^{-5}$	1,0000	0,050	0,16
Lu	$y = 0,0188x - 0,0002$	1,0000	0,019	0,063

3.3. Sự biến động hàm lượng REEs trong mẫu đất

Kết quả của các nguyên tố đất hiếm được trình bày ở Bảng 2. Tại Bình Dương, Ce là nguyên tố có hàm lượng cao nhất $21,67 \text{ mg kg}^{-1}$, thấp nhất là Lu $0,1051 \text{ mg kg}^{-1}$. Tổng hàm lượng phân tích được là $93,36 \text{ mg kg}^{-1}$, trong đó nhóm LREEs chiếm 73,7% tổng hàm lượng và gấp 4,18 lần so với nhóm HREEs. Trong khi đó, mẫu ở Đồng Nai thì tổng hàm lượng REEs phân tích được là $114,27 \text{ mg kg}^{-1}$ và Ce là nguyên tố chiếm hàm lượng cao nhất $46,0 \text{ mg kg}^{-1}$ tiếp theo là La và Nd với hàm lượng tương ứng là 24,5 và $16,23 \text{ mg kg}^{-1}$, thấp nhất là Tb $0,251 \text{ mg kg}^{-1}$ và Lu có hàm lượng thấp hơn giới hạn định lượng của phương pháp ($< 0,063 \text{ mg kg}^{-1}$). Trong đó, hàm lượng các nguyên tố nhóm LREEs gấp 9,73 lần nhóm HREEs và chiếm 82,8% tổng khối lượng. Tại Bình Phước, các nguyên tố nhóm LREEs gấp 11,1 lần HREEs chiếm 86,4% tổng khối lượng. Tổng hàm lượng phân tích được là $60,66 \text{ mg kg}^{-1}$, trong đó Ce là nguyên tố có hàm lượng cao nhất $27,2 \text{ mg kg}^{-1}$, và thấp nhất là Eu $0,152 \text{ mg kg}^{-1}$ và Lu có hàm lượng $< 0,063 \text{ mg kg}^{-1}$. Hàm lượng các nguyên tố đất hiếm tương đối thấp ở 3 địa phương có thể do đặc điểm thổ nhưỡng tại đây chủ yếu là các loại đất xám có nguồn gốc từ đá cát, là những loại đất giàu silic, chứa kim loại kiềm hay kiềm thổ và nghèo về khoáng vật.

Bảng 2. Hàm lượng REEs (mg kg^{-1}) trong mẫu đất

Nguyên tố	Bình Dương	Đồng Nai	Bình Phước
Sc	$8,07 \pm 0,44$	$9,88 \pm 0,53$	$3,52 \pm 0,16$
Y	$9,41 \pm 0,45$	$5,29 \pm 0,44$	$2,92 \pm 0,24$
La	$20,39 \pm 0,51$	$24,5 \pm 1,8$	$14,8 \pm 2,5$
Ce	$21,67 \pm 0,51$	$46,0 \pm 2,8$	$27,2 \pm 4,8$
Pr	$4,80 \pm 0,17$	$4,79 \pm 0,23$	$2,43 \pm 0,42$
Nd	$17,76 \pm 0,58$	$16,23 \pm 0,56$	$6,9 \pm 1,1$
Sm	$3,53 \pm 0,12$	$2,72 \pm 0,063$	$0,92 \pm 0,15$
Eu	$0,667 \pm 0,023$	$0,421 \pm 0,021$	$0,152 \pm 0,024$
Gd	$2,903 \pm 0,062$	$2,08 \pm 0,051$	$0,73 \pm 0,099$
Tb	$0,739 \pm 0,028$	$0,251 \pm 0,010$	$0,174 \pm 0,021$
Dy	$1,897 \pm 0,077$	$1,20 \pm 0,59$	$0,467 \pm 0,051$
Er	$0,831 \pm 0,043$	$0,512 \pm 0,049$	$0,245 \pm 0,023$
Yb	$0,593 \pm 0,025$	$0,35 \pm 0,032$	$0,176 \pm 0,012$
Lu	$0,1051 \pm 0,0055$	$< 0,063$	$< 0,063$
REEs	93,36	114,22	60,63

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tối ưu các thông số cơ bản trong quy trình đồng kết tủa các nguyên tố đất hiếm với $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Mg}(\text{OH})_2$, với nồng độ $\text{Fe}^{3+}:\text{Mg}^{2+} = 500:500 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$, TEA = 3%. NaOH 30% được sử dụng tạo điều kiện pH ~ 14 để phức Fe(III)-TEA bền hơn và loại bỏ được ảnh hưởng của Fe^{3+} đến tín hiệu phân tích các REEs trên thiết bị ICP – MS. Quy trình phân tích được áp dụng để xác định hàm lượng các REEs trong các mẫu đất trồng cao su ở khu vực Đông Nam Bộ thuộc các tỉnh Bình Dương, Đồng Nai và Bình Phước. Kết quả phân tích cho thấy sự phân bố của các REEs diễn ra không đồng đều giữa các nơi, và có sự chênh lệch về hàm lượng giữa các nguyên tố. Một số nguyên tố có hàm lượng cao như Ce, La, Nd, thấp nhất là Lu, nhóm LREEs luôn chiếm hàm lượng cao hơn nhóm HREEs với hơn 70% tổng khối lượng. Đây là kết quả bước đầu cho đánh giá hàm lượng REEs trong đất trồng cây công nghiệp và tương lai gần có thể áp dụng quy trình phân tích được chúng tôi đề xuất để xác định hàm lượng đất hiếm trong các mẫu địa chất khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] F. Wall, "Rare earth elements," in *Critical Metals Handbook*, John Wiley & Sons, Ltd., 2014, pp. 312-339.
- [2] Z. Hu, S. Haneklaus, G. Sparovek, and E. Schnug, "Rare earth elements in soils," *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 37, no. 9-10, pp. 1381-1420, 2006.
- [3] F. Szabadváry, "The history of the discovery and separation of the rare earths," *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 11, pp. 33-80, 1988.
- [4] J. Mihajlovic and J. Rinklebe, "Rare earth elements in German soils-A review," *Chemosphere*, vol. 205, pp. 514-523, 2018.
- [5] V. Balaram, "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact," *Geoscience Frontiers*, vol. 10, no. 4, pp. 1285-1303, 2019.
- [6] A. R. Chakhmouradian and F. Wall, "Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more)," *Elements*, vol. 8, no. 5, pp. 333-340, 2012.
- [7] A. Jordens, Y. P. Cheng, and K. E. Waters, "A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals," *Minerals Engineering*, vol. 41, pp. 97-114, 2013.
- [8] G. Tyler, "Rare earth elements in soil and plant systems-A review," *Plant and Soil*, vol. 267, no. 1, pp. 191-206, 2004.
- [9] C. Laveuf and S. Cornu, "A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes," *Geoderma*, vol. 154, no. 1-2, pp. 1-12, 2009.
- [10] J.-J. Braun, M. Pagel, A. Herbillin, and C. Rosin, "Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 57, no. 18, pp. 4419-4434, 1993.
- [11] C. Laveuf, S. Cornu, and F. Juillot, "Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes," *Comptes Rendus Geoscience*, vol. 340, no. 8, pp. 523-532, 2008.
- [12] X. Cao, Y. Chen, X. Wang, and X. Deng, "Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil," *Chemosphere*, vol. 44, no. 4, pp. 655-661, 2001.
- [13] M. Davranche, G. Gruau, A. Dia, R. Marsac, M. Pédrot, and O. Pourret, "Biogeochemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater," *Aquatic Geochemistry*, vol. 21, no. 2, pp. 197-215, 2015.
- [14] G. Tyler and T. Olsson, "Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition," *Biological Trace Element Research*, vol. 106, no. 2, pp. 177-191, 2005.
- [15] G. Tyler and T. Olsson, "Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils," *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 165, no. 5, pp. 594-601, 2002.
- [16] L. Brioschi, M. Steinmann, E. Lucot, M.-C. Pierret, P. Stille, J. Prunier, and P.-M. Badot, "Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE," *Plant and Soil*, vol. 366, no. 1, pp. 143-163, 2013.
- [17] Z. Hu, H. Richter, G. Sparovek, and E. Schnug, "Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review," *Journal of Plant Nutrition*, vol. 27, no. 1, pp. 183-220, 2004.
- [18] S. Mohr and T. Bechtold, "Electrochemical behaviour of iron-complexes in presence of competitive ligands: A strategy for optimization of current density," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 31, no. 3, pp. 363-368, 2001.
- [19] Y. Zhu, K. Inagaki, H. Haraguchi, and K. Chiba, "On-line elution of iron hydroxide coprecipitate carrier for determination of REEs in natural water by mix-gas ICP-MS," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, no. 3, pp. 364-369, 2010.