

SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHA LOÃNG ĐỒNG VỊ ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Ce, Sm, VÀ Yb TRONG MẪU ĐỊA CHẤT BẰNG ICP-MS

Cao Đông Vũ^{a*}, Trương Đức Toàn^a, Nguyễn Đăng Khánh^b, Đỗ Tâm Nhân^a,
Võ Trần Quang Thái^a, Nguyễn Lê Anh^a, Nguyễn Việt Đức^a, Nguyễn Giảng^a,
Nguyễn Trọng Ngộ^a

^aViện Nghiên cứu Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, Lâm Đồng, Việt Nam

^bPhòng Đào tạo Sau đại học, Trường Đại học Đà Lạt, Lâm Đồng, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Email: caodongvul@yahoo.com

Lịch sử bài báo

Nhận ngày 03 tháng 11 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 07 tháng 04 năm 2019 | Chấp nhận đăng ngày 14 tháng 06 năm 2019

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng kỹ thuật ID-ICP-MS để xác định hàm lượng của Ce (LREE), Sm (MREE), và Yb (HREE) trong ba mẫu chuẩn địa chất: BHVO-2, BCR-2, và NIST 2711a. Các thí nghiệm hiệu chuẩn trong kỹ thuật ID như hiệu chuẩn hàm lượng và độ phổ biến đồng vị tương đối của dung dịch spike đã được tiến hành bằng thực nghiệm. Bên cạnh đó, nhiễu phổ khối, phân đoạn khối trong ICP-MS cũng được khảo sát, hiệu chỉnh và bình luận. Lần đầu tiên tại Việt Nam kỹ thuật ID-ICP-MS được áp dụng thành công để xác định ba nguyên tố đất hiếm Ce, Sm, và Yb trong mẫu địa chất có nền là đá basalt (BHVO-2 và BCR-2) với độ chính xác và độ lặp lại rất cao (< 5%). Đối với mẫu NIST SRM 2711a có nền là đất, kết quả phân tích có độ lặp lại và độ chính xác xấp xỉ 10%, ngoại trừ kết quả phân tích Ce với hệ số pha loãng DF ~ 3000, là thấp hơn giá trị thông tin của nhà sản xuất là 15.4%.

Từ khoá: Các nguyên tố đất hiếm (REEs); ICP-MS; Pha loãng đồng vị (ID).

DOI: [http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.9.2.517\(2019\)](http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.9.2.517(2019))

Loại bài báo: Bài báo nghiên cứu gốc có bình duyệt

Bản quyền © 2019 (Các) Tác giả.

Cấp phép: Bài báo này được cấp phép theo CC BY-NC-ND 4.0

USE OF ISOTOPE DILUTION METHOD FOR DETERMINATION OF Ce, Sm, AND Yb ABUNDANCES IN GEOLOGICAL SAMPLES BY ICP-MS

Cao Dong Vu^{a*}, Truong Duc Toan^a, Nguyen Dang Khanh^b, Do Tam Nhan^a,
Vo Tran Quang Thai^a, Nguyen Le Anh^a, Nguyen Viet Duc^a, Nguyen Giang^a,
Nguyen Trong Ngo^a

^aThe Dalat Nuclear Research Institute, Vietnam Atomic Energy Institute, Lamdong, Vietnam

^bDepartment of Post-graduate Studies, Dalat University, Lamdong, Vietnam

*Corresponding author: Email: caodongvu1@yahoo.com

Article history

Received: November 3rd, 2018

Received in revised form: April 7th, 2019 | Accepted: June 14th, 2019

Abstract

In this study, we used the ID-ICP-MS technique to determine the concentration of Ce (LREE), Sm (MREE), and Yb (HREE) in three geological, certified reference materials: BHVO-2, BCR-2, and NIST 2711a. Calibration experiments using the ID technique, such as concentration calibration and relative isotopic abundance calibration for spike solutions, were conducted experimentally. In addition, mass spectral interferences and mass fractionation in ICP-MS were also investigated, corrected and discussed. For the first time in Vietnam, ID-ICP-MS has been successfully applied to determine three rare earth elements Ce, Sm, and Yb in basaltic geological samples (BHVO-2 and BCR-2) with high accuracy and reproducibility (<5%). For NIST SRM 2711a with soil matrix, the results of the accuracy and reproducibility were approximately 10%, except for the result obtained for Ce, with a dilution factor of 3000, which was 15.4% lower than the published value.

Keywords: ICP-MS; Isotope dilution (ID); Rare earth elements (REEs).

DOI: [http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.9.2.517\(2019\)](http://dx.doi.org/10.37569/DalatUniversity.9.2.517(2019))

Article type: (peer-reviewed) Full-length research article

Copyright © 2019 The author(s).

Licensing: This article is licensed under a CC BY-NC-ND 4.0

1. GIỚI THIỆU

Các nguyên tố đất hiếm (*Rare Earth Element - REEs*) là một nhóm bao gồm 15 nguyên tố từ La đến Lu (trong đó, Promethium - Pm là nguyên tố phóng xạ), có số thứ tự từ 57 đến 71 trong bảng hệ thống tuần hoàn Mendeleev (Evensen, Hamilton, & O’Nions, 1978) và bán kính ion giảm liên tục từ 103.2pm (của La) đến 86.1pm (của Lu) (de Laeter & ctg., 2003). Trong một số tài liệu (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*¹), các nguyên tố hóa học Sc và Y cũng được xem là thuộc nhóm REE, tuy nhiên, trong nghiên cứu này Sc và Y là không bao gồm. Đặc tính quan trọng của nhóm nguyên tố này là chúng có các tính chất hóa học và vật lý tương tự nhau (Evensen & ctg., 1978).

Cùng với sự phát triển khoa học và công nghệ ngày nay, các nguyên tố REEs được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành khoa học kỹ thuật khác nhau và nhu cầu về đất hiếm ngày càng tăng. Trong công nghiệp, REEs được ứng dụng trong công nghệ sản xuất cáp quang, chế tạo nam châm vĩnh cửu trong các máy phát điện, sản xuất chất bán dẫn, làm chất xúc tác trong công nghệ hóa dầu, ứng dụng trong công nghệ laser,... Trong nông nghiệp, REEs được ứng dụng trong các quy trình sản xuất phân bón vi lượng, xử lý hạt giống nhằm tăng năng suất cây trồng và kháng sâu bệnh. Trong khoa học, với các đặc tính hóa, lý tương tự nhau, REEs được xem như là “chất đánh dấu” tự nhiên và được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu các quá trình tự nhiên như sự hình thành, nguồn gốc và quá trình tiến hóa của vật chất trong các hành tinh trong hệ mặt trời cũng như các quá trình tạo địa chất trên trái đất,... (Evensen & ctg., 1978). Do đó, việc xác định chính xác hàm lượng của REEs trong các đối tượng mẫu khác nhau là rất quan trọng.

Để xác định hàm lượng REEs, có nhiều phương pháp đã được sử dụng như hấp thụ nguyên tử (*atomic absorption spectroscopy - AAS*), huỳnh quang tia X (*X-ray fluorescence - XRF*), phân tích kích hoạt neutron (*neutron activation analysis - NAA*), phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy - ICP-AES*), khối phổ nhiệt ion (*thermal ionization mass spectrometry - TIMS*), khối phổ plasma cảm ứng (*inductively coupled plasma mass spectrometry - ICP-MS*),... Trong đó, được sử dụng nhiều nhất là các phương pháp NAA, ICP-AES, TIMS, và ICP-MS (Shinotsuka, Hidaka, & Ebihara, 1995; Shinotsuka & Ebihara, 1997).

Phương pháp ICP-MS, là một phương pháp phân tích hiện đại có độ nhạy và độ chính xác rất cao, đang được áp dụng rộng rãi tại nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới. Đặc biệt, ICP-MS có thể phân tích đồng thời 14 nguyên tố REE với cùng một độ chính xác như nhau, điều này rất quan trọng trong nghiên cứu các đối tượng cụ thể (Shinotsuka & ctg., 1995). Ở thời điểm hiện tại, ICP-MS được xem là một trong những giải pháp tối ưu trong bài toán phân tích nguyên tố vết (ppb) và siêu vết (ppt) và được

¹Website: <https://iupac.org/>

ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu nhiều đối tượng mẫu như thiên thạch, địa chất, môi trường..., mà đặc biệt trong nghiên cứu đánh giá và phê chuẩn cho các vật liệu tham khảo được chứng nhận (*certified reference materials* - CRMs) (Cao & ctg., 2017; Shirai & ctg., 2015).

Bên cạnh kỹ thuật đường chuẩn truyền thống (*external calibration* - EC, còn gọi là kỹ thuật hiệu chuẩn ngoại hay ngoại chuẩn), kỹ thuật pha loãng đồng vị (*isotope dilution* - ID) là kỹ thuật phân tích định lượng được sử dụng khá phổ biến trên thiết bị ICP-MS. Nguyên lý cơ bản của kỹ thuật ID là dựa trên tỉ số đồng vị của một chất phân tích (nguyên tố quan tâm) để xác định hàm lượng của nó trong mẫu phân tích. Ưu điểm chính của kỹ thuật này là tỷ số đồng vị trong dung dịch đo luôn là hằng số, không bị thay đổi theo thời gian và không bị ảnh hưởng của độ trôi của thiết bị hay sự thăng giáng hiệu suất trong suốt quá trình đo. Ngoài ra, mẫu bị hao hụt hay mất đi trong quá trình phân tích cũng không ảnh hưởng đến kết quả phân tích vì sự trao đổi đồng vị giữa dung dịch mẫu phân tích và dung dịch *spike* đưa vào mẫu là được bảo toàn (Vogl, 2005). Cho đến thời điểm hiện tại, có thể nói rằng kỹ thuật ID là kỹ thuật phân tích định lượng nguyên tố cho kết quả chính xác nhất trong tất cả các kỹ thuật phân tích (Cao & ctg., 2017; Evensen & ctg., 1978; Nakamura, 1974; Shirai & ctg., 2015; Vogl, 2005). Nhược điểm duy nhất của kỹ thuật này là không áp dụng được cho các nguyên tố đơn đồng vị (Evensen & ctg., 1978; Shinotsuka & Ebihara, 1997).

Trong nghiên cứu này kỹ thuật pha loãng đồng vị (ID) trên thiết bị ICP-MS (ID-ICP-MS) được khảo sát áp dụng để xác định hàm lượng của ba nguyên tố đất hiếm Ce, Sm, và Yb trong ba mẫu địa chất: BHVO-2, BCR-2, và NIST 2711a. Trong đó, Ce đại diện cho các nguyên tố đất hiếm nhẹ (*Light* - LREE) từ La - Nd; Sm đại diện cho nhóm nguyên tố đất hiếm trung bình (*Medium* - MREE) từ Sm - Ho; và Yb đại diện nhóm đất hiếm nặng (*Heavy* - HREE) từ Er - Lu. Những hiệu chuẩn liên quan như hiệu chuẩn hàm lượng, độ phổ biến đồng vị tương đối của các dung dịch *spike*, cũng như các hiệu chỉnh nhiễu phổ khối, phân đoạn khối cũng được khảo sát, hiệu chỉnh bằng thực nghiệm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Mẫu phân tích, mẫu chuẩn, dung dịch *spike*, và hóa chất - thiết bị

2.1.1. Mẫu phân tích

Để nghiên cứu áp dụng một kỹ thuật hay phương pháp phân tích, các mẫu chuẩn tham khảo CRMs thường được sử dụng. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng ba CRMs là: i) BHVO-2, Basalt, và Hawaiian Volcanic Observatory; ii) BCR-2, Basalt, và Columbia River; và iii) NIST-2711^o và Montana II Soil. Trong đó, BHVO-2 và BCR-2 là hai mẫu chuẩn địa chất thuộc thế hệ thứ II (thế hệ thứ I là BHVO-1 và BCR-1 hiện nay gần như không còn nữa) có nền là đá Basalt, do Cục Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ

(United States Geological Survey - USGS) cung cấp và mẫu chuẩn đất NIST-2711a do Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ Quốc gia Hoa Kỳ (National Institute of Standards & Technology - NIST) cung cấp.

2.1.2. Mẫu chuẩn và spike

- Dung dịch chuẩn đa nguyên tố REE, Sc, và Y, 10ppm và các dung dịch chuẩn đơn nguyên tố Pr, Sm, và Gd, 1000ppm (SPEX, Edison, NJ, Mỹ). Các dung dịch chuẩn đơn nguyên tố Ba, Ce, và Nd, 1000ppm (Kanto Chemical Co., Inc., Nhật Bản) đã được sử dụng để định lượng và hiệu chỉnh phổ khối trong ICP-MS;
- Các dung dịch *spike* được pha từ chất chuẩn đồng vị bền (dạng bột oxyt) được làm giàu các đồng vị ^{142}Ce (83-92%), ^{149}Sm (91-97%), và ^{171}Yb (87-95%) do Phòng thí nghiệm quốc gia Oak Ridge (ORNL, Mỹ) sản xuất và cung cấp.

2.1.3. Hóa chất - thiết bị

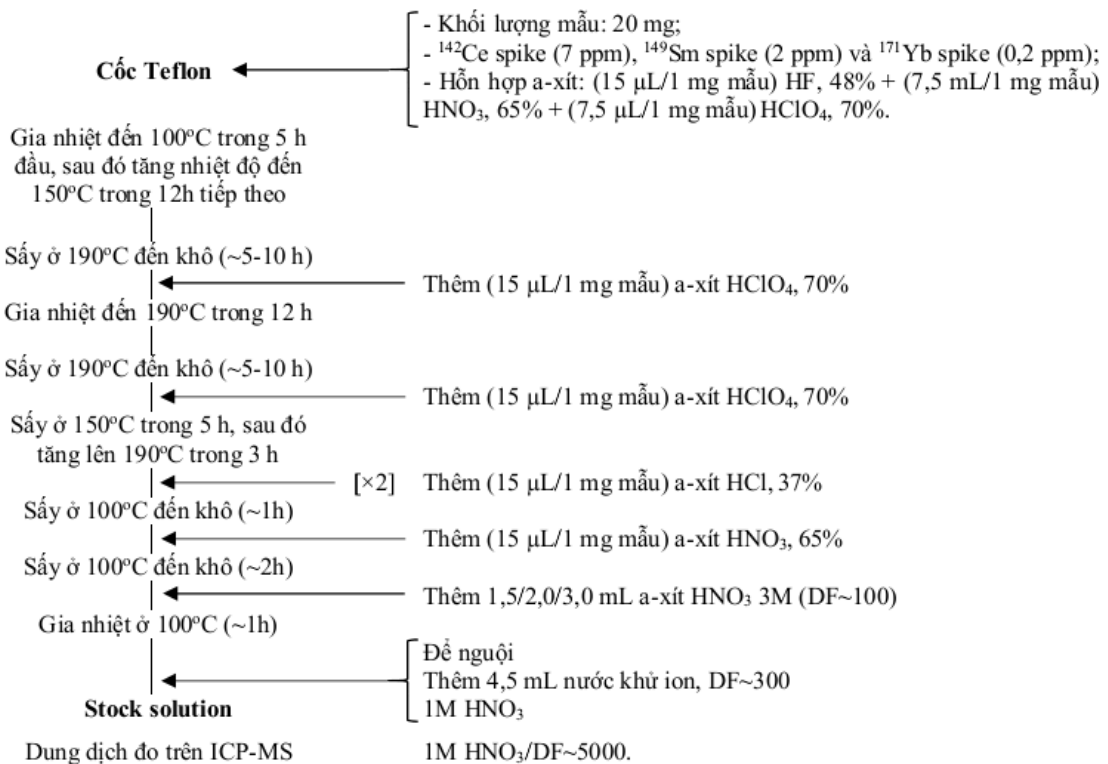
- Nước siêu tinh khiết khử ion (MilliQ, 18 m Ω); Axít HF (48%, Merck, Đức), HClO₄ (70%, VWR chemicals, Pháp), HNO₃ (65%, Charlau, Tây Ban Nha) và HCl (37%, Charlau, Tây Ban Nha) đã được sử dụng trong quá trình phá mẫu và chuẩn bị dung dịch mẫu đo;
- Cốc Teflon PFA 7 mL, 15 mL (-200 - 260°C, VWR, Savillex, Mỹ);
- Thiết bị ICP-MS NexION 300X PerkinElmer, gồm ICP - Plasma cảm ứng cao tần: Nguồn nhiệt cao cung cấp ion (+); MS - khối phổ kế; Máy quét phổ 4 tứ cực; Phần mềm điều khiển và xử lý phổ NexION 300X version 1.5.

2.2. Phương pháp phân tích

2.2.1. Phá mẫu

Các dung dịch *spike* làm giàu các đồng vị ^{142}Ce (7 ppm), ^{149}Sm (2 ppm), và ^{171}Yb (0,2 ppm) được xác định chính xác khối lượng (theo Bảng 3) và cho vào cốc Teflon sạch sau đó đem đi sấy khô ở nhiệt độ 100°C cho đến khô hoàn toàn (~1 h). Sau khi để nguội bằng nhiệt độ phòng, cân lượng mẫu phân tích 15mg (hoặc 20mg hoặc 30mg, tùy theo thí nghiệm) cho vào cốc Teflon cùng với hỗn hợp gồm: 0.225mL axít HF, 48% (theo tỉ lệ 15 μL /1mg mẫu), 0.113mL axít HNO₃, 65% (theo tỉ lệ 7.5 μL /1mg mẫu) và 0.113 mL axít HClO₄, 70% (theo tỉ lệ 7.5 μL /1mg mẫu). Tiếp theo, đóng nắp cốc Teflon chứa hỗn hợp (mẫu + axít), đặt lên bếp điện và gia nhiệt đến 100°C trong năm giờ, sau đó tăng nhiệt độ đến 150°C trong 12 giờ tiếp theo. Mở cốc Teflon và sấy ở nhiệt độ 190°C cho đến khi khô (~5-10 giờ). Thêm 0.225mL axít HClO₄, 70% (theo tỉ lệ

15 $\mu\text{L}/1\text{mg}$ mẫu), đóng nắp cốc và gia nhiệt đến 190°C trong 12 giờ. Tiếp theo, mở nắp cốc và sấy ở nhiệt độ 190°C cho đến khi khô (~5-10 giờ). Thêm 0.225mL axit HClO_4 , 70% (theo tỉ lệ 15 $\mu\text{L}/1\text{mg}$ mẫu), mở nắp cốc Teflon và sấy ở 150°C trong năm giờ, sau đó tăng lên 190°C trong ba giờ tiếp theo cho khô hoàn toàn. Bước tiếp theo thêm 0.225mL axit HCl , 37% (theo tỉ lệ 15 $\mu\text{L}/1\text{mg}$ mẫu) và sấy ở nhiệt độ 100°C cho đến khô (~1 giờ), bước này thực hiện hai lần. Tiếp theo thêm 0.225mL axit HNO_3 , 65% (theo tỉ lệ 15 $\mu\text{L}/1\text{mg}$ mẫu) và sấy ở nhiệt độ 100°C cho đến khô (~2 giờ). Mẫu sau khi đã sấy khô hoàn toàn, thêm 1.5 (hoặc 2.0/3.0, tùy theo khối lượng mẫu phân tích) mL axit HNO_3 3M (ứng với hệ số pha loãng dilution factor - DF~100 lần), đóng nắp cốc và gia nhiệt ở 100°C trong một giờ. Sau giai đoạn này dung dịch mẫu có màu trắng trong suốt và không có cặn lơ lửng không tan.



Hình 1. Thủ tục phá mẫu địa chất bằng hỗn hợp axit trong cốc Teflon có gia nhiệt

Bước cuối cùng của giai đoạn phá mẫu là chuẩn bị dung dịch mẫu gốc (*stock solution*) bằng cách thêm 3.0 mL (4.5/6.0 mL) nước siêu tinh khiết khử ion và xác định chính xác khối lượng dung dịch mẫu gốc, ứng với DF~300, 1M HNO_3 . Một mẫu trắng quy trình (*procedure blank* - PB) được chuẩn bị tương tự như quá trình phá mẫu phân tích để hiệu chỉnh các nhiễm bẩn có thể có từ các hóa chất sử dụng trong quy trình. Một lượng mẫu khoảng 10, 15, và 20% thể tích của dung dịch mẫu gốc đã được sử dụng để pha dung dịch mẫu đo, tương ứng với hệ số pha loãng DF~3000, 4000, và 5000 lần. Hệ số pha loãng DF được chọn dựa trên hai yếu tố: i) Mức hàm lượng của nguyên tố quan tâm trong mẫu sao cho số đếm của đỉnh phổ khối nằm trong khoảng tối ưu của thiết bị

là 5×10^3 - 5×10^5 cps (Vogl, 2005) và ii) Hàm lượng tổng các nguyên tố nền (*matrix*) là nhỏ hơn 400ppm (Shinotsuka & Ebihara, 1997). Hình 1 trình bày chi tiết quy trình phá mẫu địa chất bằng hỗn hợp axit trong cốc Teflon có gia nhiệt đã sử dụng trong nghiên cứu này.

2.2.2. Kỹ thuật pha loãng đồng vị (*ID*)

Dung dịch mẫu phân tích, trong đó, một nguyên tố quan tâm (*E*) với thành phần đồng vị tự nhiên (A_N, B_N) đã biết nhưng hàm lượng (C_N) của nó là chưa biết, được trộn lẫn với một dung dịch, được gọi là *spike*, chứa duy nhất nguyên tố *E* đã biết chính xác thành phần đồng vị (A_S, B_S) và hàm lượng C_S . Dung dịch hình thành sau khi pha trộn được gọi là *blend*. Trong dung dịch *blend*, hàm lượng của đồng vị bị pha loãng và tỷ số đồng vị mới được thiết lập, tỷ số này nằm giữa tỷ số đồng vị của mẫu và của *spike*.

- *Phương trình cơ bản của kỹ thuật ID* (Vogl, 2005): Trong mục này chúng tôi trình bày một cách vắn tắt nguồn gốc của phương trình *ID* được sử dụng trong nghiên cứu này.

Bảng 1. Các ký hiệu và đơn vị của các đại lượng trong biểu thức *ID*

Ký hiệu	Đơn vị	Giải thích
N_{AN}, N_{BN}	-	Số hạt của đồng vị A và B có trong mẫu phân tích (<i>natural</i>)
N_{AS}, N_{BS}	-	Số hạt của đồng vị A và B có trong dung dịch <i>spike</i>
A_N, B_N	%	Độ phổ biến của đồng vị A và B trong mẫu phân tích (<i>natural</i>)
A_S, B_S	%	Độ phổ biến của đồng vị A và B trong dung dịch <i>spike</i> , trong đó, đồng vị B được làm giàu
C_N, C_S	$\mu\text{g/g}$	Hàm lượng của nguyên tố quan tâm (<i>E</i>) trong mẫu phân tích và trong dung dịch <i>spike</i>
A_{WN}, A_{WS}	g/mol	Nguyên tử khối trung bình của nguyên tố <i>E</i> trong mẫu phân tích và trong dung dịch <i>spike</i>
N_{Av}	mol^{-1}	Hằng số Avogadro
M_N, M_S	g	Khối lượng mẫu phân tích và <i>spike</i> thêm vào mẫu
R_m	-	Tỷ số đồng vị trong mẫu <i>blend</i> (đo được từ ICP-MS)
R_{Opt}	-	Tỷ số đồng vị tối ưu hóa dùng để ước lượng C_S và M_S
$\text{cps}_A, \text{cps}_B$	count s^{-1}	Tốc độ đếm của đồng vị A và B trong mẫu <i>blend</i>
$[\text{cps}]_A, [\text{cps}]_B$	count s^{-1}	Tốc độ đếm của đồng vị A và B trong dung dịch chuẩn
R_{Std}, R_N	-	Tỷ số đồng vị (<i>A/B</i>) trong dung dịch chuẩn và trong tự nhiên
F_c	-	Hệ số hiệu chỉnh phân đoạn khối (mass fractionation)

Số hạt của đồng vị A và B trong mẫu (*natural*, *N*) và trong dung dịch *spike* (*S*) được xác định theo các công thức sau:

$$N_{AN} = \left(\frac{A_N \times C_N \times M_N}{A_{WN}} \right) \times N_{Avo} \quad (1)$$

$$N_{BN} = \left(\frac{B_N \times C_N \times M_N}{A_{WN}} \right) \times N_{Avo} \quad (2)$$

$$N_{AS} = \left(\frac{A_S \times C_S \times M_S}{A_{WS}} \right) \times N_{Avo} \quad (3)$$

$$N_{BS} = \left(\frac{B_S \times C_S \times M_S}{A_{WS}} \right) \times N_{Avo} \quad (4)$$

Từ các Công thức (1) đến (4), và tín hiệu thu được từ ICP-MS trong mẫu blend ta có:

$$R_m = \frac{cps_A}{cps_B} = \frac{N_{AN} + N_{AS}}{N_{BN} + N_{BS}} \quad (5)$$

Thay các Công thức từ (1) đến (4) vào Công thức (5) và rút gọn ta có:

$$C_N = \frac{A_{WN} \times C_S \times M_S (A_S - R_m \times B_S)}{A_{WS} \times M_N (R_m \times B_N - A_N)} \quad (6)$$

Hàm lượng của nguyên tố quan tâm (E) trong mẫu phân tích bằng kỹ thuật ID được tính theo Công thức (6); hay nói cách khác, Công thức (6) là *phương trình cơ bản của kỹ thuật ID*. Để ước lượng hàm lượng (C_S) và khối lượng (M_S) tối ưu của dung dịch *spike* đưa vào mẫu phân tích, từ Công thức (6) ta rút thành phần C_S (hoặc M_S) sang về trái của biểu thức và thay $R_m = R_{Opt}$ ta có:

$$C_S = \frac{A_{WS} \times C_N \times M_N (R_{Opt} \times B_N - A_N)}{A_{WN} \times M_S (A_S - R_{Opt} \times B_S)} \quad (7a)$$

$$M_S = \frac{A_{WS} \times C_N \times M_N (R_{Opt} \times B_N - A_N)}{A_{WN} \times C_S (A_S - R_{Opt} \times B_S)} \quad (7b)$$

Trong đó, R_{Opt} được xác định bởi Công thức (8) (Tristan & ctg., 2013; Vogl, 2005):

$$R_{Opt} = \sqrt{\frac{A_N \times A_S}{B_N \times B_S}} \quad (8)$$

- *Hiệu chỉnh hiệu ứng phân đoạn khối (mass fractionation - MF)*: Trong quá trình đo phổ khối của ICP-MS, do lực đẩy lẫn nhau trong chùm ion gây ra một hiệu ứng được gọi là phân đoạn khối lượng. Trong đó, các ion nhẹ bị lệch nhiều hơn so với các ion nặng (Heumann, Gallus, Rädlinger, & Vogl, 1998; Tristan & ctg., 2013). Hiệu ứng này làm tăng (hoặc giảm) số đếm đối với các đỉnh có khối lượng khác nhau trong phổ khối. Do đó, việc hiệu chỉnh MF là rất cần thiết trong thực nghiệm ICP-MS mà đặc biệt quan trọng trong việc xác định tỷ số giữa các đồng vị có số khối khác nhau ứng dụng trong kỹ thuật ID. Để hiệu chỉnh hiệu ứng MF trong thực nghiệm, chúng ta có thể sử dụng một dung dịch chuẩn chứa nguyên tố quan tâm (E) có hàm lượng từ 1 đến 25ppb (tùy theo độ nhạy thực tế của từng thiết bị) để đo trên ICP-MS sao cho số đếm đỉnh đạt được nằm trong dải đo tối ưu của thiết bị (Vogl, 2005). Từ số liệu thực nghiệm ta có tỉ số R_{Std} của đồng vị A và B trong dung dịch chuẩn:

$$R_{Std} = \frac{[cps]_A}{[cps]_B} \quad (9)$$

Từ tài liệu ta có tỉ số R_N của đồng vị A và B trong tự nhiên:

$$R_N = \frac{A_N}{B_N} \quad (10)$$

Khi đó, ta có hệ số hiệu chỉnh F_C được xác định theo biểu thức:

$$F_C = \frac{R_{Std}}{R_N} \quad (11)$$

- *Hiệu chuẩn thành phần đồng vị trong dung dịch spike (relative abundance calibration)*: Trong kỹ thuật ID, ngoài việc xác định hàm lượng của nguyên tố, độ giàu tương đối (%) của các đồng vị trong dung dịch spike cũng cần phải xác định bằng thực nghiệm. Để thực hiện công việc này, ta xem xét trường hợp sau: Giả sử trong một dung dịch spike chứa nguyên tố E có bảy đồng vị với các số khối là E_1, E_2, \dots, E_7 , trong đó, ta gọi A, B, C, D, E, F, và G lần lượt là số đếm (cps) đo được từ ICP-MS của các đỉnh khối E_1, E_2, \dots, E_7 ; và gọi a, b, c, d, e, f, và g là độ giàu đồng vị tương đối (%) cần xác định tương ứng của bảy đồng vị E_1, E_2, \dots, E_7 trong dung dịch spike, ta có Công thức (12).

$$X = \frac{A}{C} + \frac{B}{C} + \frac{C}{C} + \frac{D}{C} + \frac{E}{C} + \frac{F}{C} + \frac{G}{C} = \frac{a}{c} + \frac{b}{c} + \frac{c}{c} + \frac{d}{c} + \frac{e}{c} + \frac{f}{c} + \frac{g}{c} = \frac{100\%}{c} \quad (12)$$

Từ Công thức (12) ta có thể tính được độ giàu đồng vị tương đối a, b, ..., g theo các công thức đơn giản như trong (13).

$$C = \frac{100\%}{X}; a = \frac{c}{C} \times A; b = \frac{c}{C} \times B; d = \frac{c}{C} \times D; e = \frac{c}{C} \times E; f = \frac{c}{C} \times F; g = \frac{c}{C} \times G \quad (13)$$

Lưu ý: Các ký hiệu trong Công thức (12) và (13) không liên quan đến các ký hiệu trong các Công thức từ (1) đến (11) đã trình bày phần trên.

- *Hiệu chỉnh nhiễu phổ khối (mass spectral interferences)*: Trong kỹ thuật đo phổ khối trên ICP-MS, tồn tại nhiều hiệu ứng khác nhau mà chúng có thể ảnh hưởng đến kết quả đo của nguyên tố (hoặc đồng vị) quan tâm, một trong số đó là nhiễu phổ khối. Các tác nhân gây nhiễu cần thiết phải được nhận diện một cách đầy đủ về bản chất và mức độ đóng góp của chúng để từ đó có phương pháp phù hợp để hiệu chỉnh. Trong nghiên cứu này chúng tôi quan tâm đến tất cả các đồng vị bền có trong tự nhiên của ba nguyên tố Ce, Sm, và Yb. Bảng 2 trình bày tất cả các đồng vị có tiềm năng đóng góp số đếm vào các đỉnh phổ khối đối với các đồng vị quan tâm.

Về cơ bản, có hai loại tác nhân gây nhiễu phổ khối: Loại thứ nhất là các đồng vị của các nguyên tố khác nhau nhưng có cùng số khối và Loại thứ hai là trong môi trường *plasma*, một đồng vị kết hợp với ^{16}O hoặc $^{16}\text{O}^1\text{H}$ để tạo thành một ion có số khối bằng với đồng vị quan tâm. Đối với loại thứ nhất, phương pháp hiệu chỉnh là khá đơn giản bằng cách quan sát một đỉnh khối khác không bị nhiễu của nguyên tố gây nhiễu và dựa trên độ phổ biến đồng vị tự nhiên của các đồng vị này chúng ta có thể xác định được số đếm đóng góp của đồng vị gây nhiễu vào đỉnh của nguyên tố quan tâm. Đơn cử một trường hợp cụ thể trong nghiên cứu này như sau: Khi quan sát đỉnh khối 142 của Ce, ngoài số đếm thực của ^{142}Ce , còn có số đếm đóng góp của ^{142}Nd . Để hiệu chỉnh, ta có thể quan sát thêm đỉnh phổ ^{143}Nd (đỉnh này không trùng với bất cứ một đồng vị nào khác). Từ số đếm thu được qua ICP-MS (cps) của hai đỉnh $^{142}\text{Ce}(\text{Nd})$, ^{143}Nd và độ phổ biến đồng vị của ^{142}Nd và ^{143}Nd tương ứng là 27.2% và 12.2% ta có thể dễ dàng tính toán và hiệu chỉnh phần số đếm của ^{142}Nd vào đỉnh ^{142}Ce . Đối với loại thứ hai, thì việc hiệu chỉnh cần phải tiến hành bằng thực nghiệm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng các dung dịch chuẩn đơn Ba, Pr, Ce, Nd, Sm, và Gd để pha bốn dung dịch có hàm lượng 20ppb gồm: [Ba&Pr], [Ce], [Nd], và [Sm&Gd]. Sau đó tiến hành đo cùng với các mẫu phân tích để hiệu chỉnh lượng đóng góp của các ion oxyt và hydroxyt vào đỉnh khối của đồng vị quan tâm.

Bảng 2. Các đồng vị có tiềm năng gây nhiễu phổ khối trong ICP-MS đối với các đồng vị quan tâm của ba nguyên tố Ce, Sm, và Yb

Đồng vị	Đồng vị trùng số khối	Các đồng vị gây nhiễu phổ khối
^{136}Ce	^{136}Ba (7.854) ¹	
^{138}Ce	^{138}Ba (71.698)	
^{140}Ce		
^{142}Ce	^{142}Nd (27.2)	
^{144}Sm	^{144}Nd (23.8)	
^{147}Sm		
^{148}Sm	^{148}Nd (5.7)	^{132}Ba (0.101)
^{149}Sm		^{133}Cs (100)
^{150}Sm	^{150}Nd (5.6)	^{134}Ba (2.417)
^{152}Sm	^{152}Gd (0.2)	^{136}Ce (0.185)
^{154}Sm	^{154}Gd (2.18)	^{138}Ce (0.251), ^{138}La (0.09), ^{138}Ba (71.698)
^{168}Yb	^{168}Er (26.978)	^{152}Sm (26.75), ^{152}Gd (0.2)
^{170}Yb	^{170}Er (14.91)	^{154}Sm (22.75), ^{154}Gd (2.18)
^{171}Yb		^{155}Gd (14.8)
^{172}Yb		^{156}Gd (20.47), ^{156}Dy (0.056)
^{173}Yb		^{157}Gd (15.65)
^{174}Yb	^{174}Hf (0.16)	^{158}Gd (24.84), ^{158}Dy (0.095)
^{176}Yb	^{176}Lu (2.59), ^{176}Hf (5.26)	^{160}Gd (21.86), ^{160}Dy (2.329)

Ghi chú: Các chữ số trong ngoặc đơn (...) là độ phổ biến đồng vị tương đối trong tự nhiên, số liệu được trích từ de Laeter và ctg. (2003) và từ Website IUPAC.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tính toán tối ưu cho các dung dịch spike Ce, Sm, và Yb

Để áp dụng kỹ thuật ID trong ICP-MS trên một đối tượng mẫu cụ thể nào đó (trong nghiên cứu này là mẫu địa chất và mẫu đất), trước hết chúng ta cần phải tính toán hàm lượng và khối lượng tối ưu cho các dung dịch *spike* cần đưa vào mẫu dựa trên công thức 7a và 7b. Kết quả tính toán tối ưu cho ba dung dịch *spike* Ce, Sm, và Yb đối với ba mẫu nghiên cứu BHVO-2, BCR-2, và NIST 2711a được trình bày trong Bảng 3.

Từ kết quả Bảng 3 cho thấy đối với mẫu BHVO-2 có hàm lượng C_N của Ce, Sm, và Yb trong mẫu lần lượt là 38, 6.2, và 2.0ppm thì ta cần có các dung dịch *spike* Ce, Sm, và Yb có hàm lượng C_S tương ứng là 7.0, 2.0, và 0.2ppm. Bên cạnh đó, tùy thuộc vào khối lượng mẫu đem đi phân tích M_N mà chúng ta có thể xác định được khối lượng *spike* M_S cần pha vào mẫu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng khối lượng mẫu

phân tích lần lượt là 15, 20, và 30mg. Các tính toán, ước lượng được thực hiện tương tự đối với các mẫu BCR-2 và NIST 2711a. Ngoài ra, để giảm thiểu sai số trong kết quả phân tích, cần phải lưu ý rằng trong các tính toán, khối lượng *spike* M_S đưa vào mẫu không thấp hơn 100mg.

Bảng 3. Kết quả tính toán hàm lượng (C_S) và khối lượng (M_S) tối ưu cho các dung dịch *spike*: Ce, Sm, và Yb đối với mức hàm lượng (C_N , của các nguyên tố Ce, Sm, và Yb) thực tế có trong mẫu nghiên cứu và khối lượng mẫu (M_N) được sử dụng để phân tích tương ứng

CRMs	Ce-spike/ C_S : 7.0ppm		Sm-spike/ C_S : 2.0ppm		Yb-spike/ C_S : 0.2 ppm	
	C_N , ppm	M_S , g	C_N , ppm	M_S , g	C_N , ppm	M_S , g
M_N: 15 mg						
BHVO-2	38	0.10078	6.20	0.11770	2.0	0.09844
BCR-2	53	0.14057	6.70	0.12720	3.5	0.17227
NIST-2711a	70	0.18565	5.93	0.11258	3.0	0.14766
M_N: 20 mg						
BHVO-2	38	0.13438	6.20	0.15694	2.0	0.13125
BCR-2	53	0.18742	6.70	0.16960	3.5	0.22969
NIST-2711a	70	0.24754	5.93	0.15011	3.0	0.19688
M_N: 30 mg						
BHVO-2	38	0.20157	6.20	0.23541	2.0	0.19688
BCR-2	53	0.28113	6.70	0.25439	3.5	0.34454
NIST-2711a	70	0.37131	5.93	0.22516	3.0	0.29532

3. 2. Kết quả hiệu chuẩn các dung dịch *spike* Ce, Sm, và Yb

3.2.1. Hiệu chuẩn hàm lượng (C_S)

Từ dung dịch *spike* gốc ban đầu, các dung dịch *spike* của Ce, Sm, và Yb được pha loãng tới hàm lượng cần thiết (7.0, 2.0, và 0.2ppm tương ứng, xem Bảng 3) và giữ qua đêm để tỉ số đồng vị trong dung dịch *spike* đạt trạng thái cân bằng. Sau đó tiến hành lấy mẫu, pha loãng cùng với dung dịch chuẩn SPEX (dung dịch chuẩn SPEX trong trường hợp này được xem như mẫu phân tích nhưng đã biết chính xác hàm lượng của các nguyên tố Ce, Sm, và Yb) đến hàm lượng xấp xỉ 10ppb với các tỉ lệ tương ứng $R = 0,5 \times R_{Opt}$, $1 \times R_{Opt}$ và $2 \times R_{Opt}$. Dung dịch mẫu sau đó được đo trên thiết bị ICP-MS. Hàm lượng C_S của các dung dịch *spike* được tính bằng Công thức (7a). Phương pháp này còn được gọi là phương pháp pha loãng đồng vị nghịch đảo (*reverse ID*). Kết quả hiệu chuẩn hàm lượng trong các dung dịch *spike* được trình bày trong các Bảng 4a, Bảng 4b, và Bảng 4c.

3.2.2. Hiệu chuẩn độ phổ biến đồng vị tương đối (A_S, B_S)

Trong nghiên cứu này chúng tôi pha loãng các dung dịch spike: Ce, Sm, và Yb đến hàm lượng xấp xỉ 10ppb và đo trên thiết bị ICP-MS, sau đó sử dụng Công thức (12) và (13) để xác định độ giàu đồng vị tương đối của tất cả các đồng vị có trong dung dịch spike. Ngoài ra, để hiệu chuẩn độ lệch khối (MF) giữa các đồng vị, một dung dịch chuẩn SPEX 10ppb cũng được chuẩn bị đồng thời và đo kèm theo các dung dịch spike trên ICP-MS. Kết quả xác định hàm lượng C_S và độ giàu đồng vị tương đối trong các dung dịch spike Ce, Sm, và Yb trong nghiên cứu này được trình bày trong các Bảng 4a, Bảng 4b, và Bảng 4c. Từ kết quả hiệu chuẩn đối với dung dịch spike Ce trong Bảng 4a, ta thấy rằng giá trị hàm lượng Ce trong dung dịch spike tính toán qua quá trình pha loãng (Lý thuyết) từ dung dịch spike gốc (*stock solution*) và giá trị hiệu chuẩn bằng thực nghiệm là rất phù hợp, độ sai khác (độ lệch) là rất nhỏ (0.01%). Đối với các kết quả độ giàu đồng vị, các giá trị thu được qua nghiên cứu này được so sánh với kết quả do chính tác giả đã xác định trên cùng một dung dịch spike gốc tại phòng thí nghiệm Hóa Vũ trụ, Trường Đại học Thủ đô Tokyo, Nhật Bản vào năm 2016. Từ bảng kết quả, dễ dàng nhận ra rằng độ phổ biến của hai đồng vị ^{136}Ce và ^{138}Ce xác định trong nghiên cứu này có sự sai khác rất lớn so với những giá trị tương ứng được xác định vào năm 2016 tại Nhật Bản. Trong khi đó, kết quả thu được đối với hai đồng vị còn lại là ^{140}Ce và ^{142}Ce là rất phù hợp so với các kết quả thu được tại Nhật Bản (độ lệch < 0.5%). Sự khác biệt trong kết quả độ giàu của hai đồng vị ^{136}Ce và ^{138}Ce được nhận định là do hai yếu tố chính: i) Độ giàu của hai đồng vị này trong dung dịch spike là rất thấp (0.006% và 0.022%) và ii) Độ nhạy của thiết bị ICP-MS tại Trung tâm Phân tích, Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt là thấp hơn rất nhiều (khoảng 10 lần) so với thiết bị ICP-MS được sử dụng tại Nhật Bản. Tuy nhiên, sự sai khác này là không ảnh hưởng đến kết quả của nghiên cứu. Bởi lẽ, để sử dụng kỹ thuật ID, ta chỉ cần biết chính xác giá trị về độ phổ biến của một cặp đồng vị: i) Đồng vị phổ biến nhất trong tự nhiên ^{140}Ce (88.45%) và ii) Đồng vị được làm giàu trong dung dịch spike (^{142}Ce , 92.8%).

Bảng 4a. Kết quả hiệu chuẩn hàm lượng Cs (ppb) và độ phổ biến tương đối (%) của dung dịch Ce-spike

Ce-spike	Cs, ppb		Độ giàu đồng vị tương đối, %			
	Lý thuyết	Thực nghiệm	^{136}Ce	^{138}Ce	^{140}Ce	^{142}Ce
Đà Lạt, Việt Nam	7058	7059	0.001	0.098	7.15	92.80
RSD, %		0.2	595	37	0.50	0.05
TMU ¹			0.006	0.022	7.17	92.80
RSD, %			47.000	6.100	0.60	0.04
Độ lệch ² , %		0.01	-86	344	-0.30	-0.05

Ghi chú: ¹Kết quả do tác giả xác định tại phòng thí nghiệm Hóa vũ trụ, trường Đại học Thủ đô Tokyo, Nhật Bản (TMU), năm 2016; ²Độ lệch (*bias*) được xác định theo công thức: [(giá trị đo được - giá trị so sánh) × 100 / Giá trị so sánh].

Bảng 4b. Kết quả hiệu chuẩn hàm lượng Cs (ppb) và độ phổ biến tương đối (%) của dung dịch Sm-spike

Sm-spike	Cs, ppb		Độ giàu đồng vị tương đối, %						
	Lý thuyết	Thực nghiệm	¹⁴⁴ Sm	¹⁴⁷ Sm	¹⁴⁸ Sm	¹⁴⁹ Sm	¹⁵⁰ Sm	¹⁵² Sm	¹⁵⁴ Sm
Đà Lạt, Việt Nam	2039	2006	0.029	0.319	0,507	97.500	0.562	0.695	0.341
RSD, %		0.300	5.200	0.700	1.600	0,004	0.300	1.400	1.500
TMU ¹			0.034	0.322	0,527	97.600	0.558	0.679	0.320
RSD, %			9.700	4.500	5.700	0.100	2.900	3.400	7.200
Độ lệch ² , %		-1.600	-16.000	-0.800	-3.800	-0.010	0.600	2.400	6.300

Ghi chú: ^{1,2}tương tự phần ghi chú ở Bảng 4a.

Từ Bảng 4b cho thấy, kết quả hiệu chuẩn hàm lượng của Sm thu được bằng thực nghiệm là thấp hơn giá trị tính toán khoảng 1.6%, sai khác này là không đáng kể và có thể chấp nhận được. Đối với kết quả hiệu chuẩn độ phổ biến tương đối các đồng vị của Sm trong dung dịch *spike*, tương tự như trường hợp của Ce, đối với các đồng vị có độ giàu thấp (< 1%) như ¹⁴⁴Sm (0.034%), ¹⁴⁸Sm (0.527%), ¹⁵⁰Sm (0.558%), ¹⁵²Sm (0.679%), và ¹⁵⁴Sm (0.320%), thì kết quả thu được thường có độ thăng giáng lớn, mà đặc biệt đối với các thiết bị ICP-MS có độ nhạy thấp. Đối với hai đồng vị còn lại là ¹⁴⁷Sm và ¹⁴⁹Sm thì kết quả thu được tại Việt Nam và Nhật là có sự phù hợp tốt (độ lệch < 1%). Tương tự đối với Ce và Sm, giá trị hàm lượng Yb trong dung dịch *spike* thu được bằng thực nghiệm và giá trị tính toán là phù hợp với nhau trong vòng sai số; Các đồng vị có độ phổ biến < 1% (¹⁶⁸Yb, ¹⁷⁰Yb, ¹⁷⁶Yb) thì kết quả thu được tại Việt Nam và Nhật Bản là khá chênh lệch (từ 16.8 đến 74.6%). Đối với các đồng vị còn lại kết quả thu được trong nghiên cứu này là hoàn toàn phù hợp với các kết quả thu được tại Nhật Bản.

Bảng 4c. Kết quả hiệu chuẩn hàm lượng Cs (ppb) và độ phổ biến tương đối (%) của dung dịch Yb-spike

Yb-spike	Cs, ppb		Độ giàu đồng vị tương đối, %						
	Lý thuyết	Thực nghiệm	¹⁶⁸ Yb	¹⁷⁰ Yb	¹⁷¹ Yb	¹⁷² Yb	¹⁷³ Yb	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁶ Yb
Đà Lạt, Việt Nam	202	196	0.001	0.722	88.2	8.02	1.23	1.44	0.412
RSD, %		1.4	120	1.800	0.1	0.80	1.5	1.50	2.700
TMU ¹			0.005	0.618	88.3	8.01	1.24	1.45	0.341
RSD, %			8.400	0.900	0.1	0.80	1.2	1.30	1.600
Độ lệch, %		-3.1	-74.600	16.800	-0.2	0.20	-0.6	-0.80	21.200

Ghi chú: ^{1,2}tương tự phần ghi chú ở Bảng 4a.

Từ những nhận xét ở trên cho thấy rằng, trong điều kiện thí nghiệm tại Trung tâm Phân tích, Viện Nghiên cứu Hạt nhân mặc dù còn có những hạn chế nhất định (độ

nhạy của ICP-MS, độ sạch của nước, chất lượng axit, v.v.), nhưng kết quả thí nghiệm hiệu chuẩn các dung dịch *spike* là đáng tin cậy và có sự phù hợp với những kết quả thu được từ một phòng thí nghiệm chuẩn hóa của Nhật Bản, ngoại trừ những đồng vị có độ phổ biến thấp dưới 1% (những giá trị này là không sử dụng trong nghiên cứu này như đã giải thích ở trên).

3.3. Kết quả phân tích Ce, Sm, và Yb trong 03 mẫu CRMs bằng kỹ thuật pha loãng đồng vị

Bảng 5 trình bày số liệu phân tích hàm lượng của Ce, Sm, và Yb trong ba mẫu CRMs có chất nền là đá basalt và đất với các hệ số pha loãng DF khác nhau: 3000, 4000, và 5000. Các kết quả thu được qua nghiên cứu này được so sánh với các giá trị: i) Giá trị chứng nhận (*certified*) (Wise & Watters, 2009) và giá trị đề nghị (*recommended*) (Plumlee, 1998a, 1998b) và ii) Giá trị thông tin mang tính tham khảo (*information*) của nhà sản xuất.

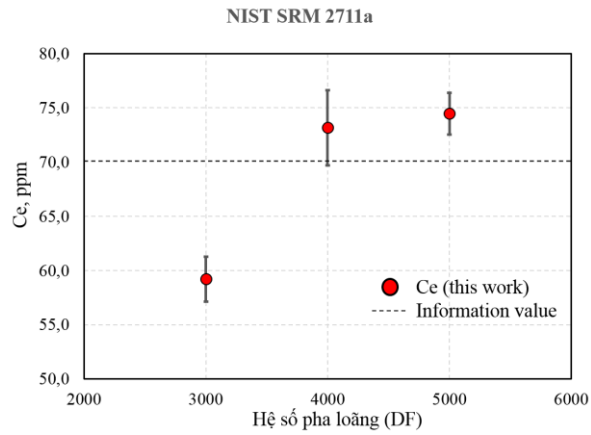
- *Độ chụm (precision)*: Trong nghiên cứu này, độ chụm của kết quả phân tích được đánh giá qua hai tham số độ lặp lại (*repeatability*) và độ tái lập (*reproducibility*). Độ lặp lại của kết quả phân tích được xác định bởi độ lệch chuẩn nội (*internal Standard Deviation* - *iSD*, 1σ) với $n = 3$. Từ dung dịch mẫu gốc, ba dung dịch mẫu đo được pha với cùng DF và đo trên ICP-MS trong cùng một loạt đo, kết quả được tính trung bình $\pm iSD$. Trong nghiên cứu này, độ lặp lại của tất cả các kết quả phân tích (*iSD*) là nhỏ hơn 3%. Điều này cho thấy dung dịch mẫu gốc và dung dịch mẫu đo là đồng nhất, cũng như thiết bị ICP-MS sử dụng trong nghiên cứu này có độ ổn định cao. Độ tái lập của kết quả phân tích được xác định bằng độ lệch chuẩn ngoại (*external Standard Deviation* - *eSD*, 1σ) với $n = 3$. Từ ba lần thí nghiệm phá mẫu độc lập với khối lượng mẫu phân tích lần lượt là 15mg, 20mg, và 30mg, dung dịch mẫu đo được pha với cùng hệ số DF và được đo trong ba thời điểm khác nhau trên thiết bị ICP-MS (trong Bảng 5, cột SD thể hiện giá trị *eSD* trong nghiên cứu này). Từ kết quả Bảng 5, ta dễ dàng nhận thấy các giá trị độ tái lập từ kết quả thu được của hai mẫu BHVO-2 và BCR-2 đều $\leq 3\%$. Điều này cho thấy, đối với các mẫu địa chất có nền là đá basalt thì quy trình phân tích sử dụng trong nghiên cứu này là hoàn toàn phù hợp và kết quả thu được có độ chụm là rất tốt. Đối với mẫu đất (NIST 2711a), thì giá trị độ tái lập tương đối của các kết quả phân tích Ce và Sm là khá tốt ($(e)SD < 5\%$); Trong khi đó, giá trị này của Yb là không đạt như nhóm tác giả mong đợi ($\leq 10\%$, ngoại trừ kết quả Yb với hệ số DF~5000 là 10.3%). Mặc dù kết quả đối với Yb là có thể chấp nhận được trong điều kiện thí nghiệm tại Việt Nam, tuy nhiên, cần thiết phải xem lại quy trình phá mẫu đất, bởi lẽ, hàm lượng Si thông thường trong mẫu đất nói chung (~30%) là cao hơn trong các mẫu địa chất có nền là đá basalt (~25%);

- Độ chính xác (accuracy):* Độ chính xác được đánh giá dựa trên tham số độ lệch tương đối (%), xem công thức tính được ghi chú dưới Bảng 4a) giữa kết quả thu được và giá trị phê chuẩn (*certified, recommended, hoặc information*). Từ kết quả thu được trong Bảng 5 cho thấy, trị tuyệt đối của các giá trị độ lệch tương đối (%) của kết quả phân tích Ce, Sm, và Yb bằng phương pháp ID trong hai mẫu BHVO-2 và BCR-2 là nhỏ hơn 4%. Có thể nói rằng đây là một kết quả phân tích rất tốt, hay nói cách khác quy trình phân tích đã sử dụng cho kết quả có độ chính xác tương đương với một số phòng thí nghiệm phân tích chuẩn hóa trên thế giới (Cao & ctg., 2017; Shirai & ctg., 2015). Đối với mẫu NIST SRM 2711a, chỉ có giá trị của Sm ($5,93 \pm 0,28 \mu\text{g. g}^{-1}$) là giá trị được chứng nhận (*certified*), các giá trị của Ce và Yb là những giá trị thông tin (*information*) chỉ mang tính tham khảo (Wise & Watters, 2009). Như công bố trong tài liệu phê chuẩn của Wise và Watters (2009), những giá trị thông tin này không được nhà sản xuất (NIST) đánh giá và bảo đảm về độ xác thực mà chỉ dựa vào kết quả thu được từ một phương pháp phân tích duy nhất là INAA (Wise & Watters, 2009). Từ những thông tin vừa nêu và kết quả Bảng 5, dễ dàng thấy rằng kết quả thu được qua nghiên cứu này của Sm trong mẫu NIST SRM 2711a là rất tốt, độ sai khác là $< 5\%$ ở cả 3 mức pha loãng 3000, 4000, và 5000. Trong khi đó, kết quả thu được của Ce và Yb trong mẫu NIST SRM 2711a có độ sai lệch khá lớn (4.5 – 8.4%), đặc biệt đối với kết quả phân tích Ce ở DF ~ 3000 giá trị thu được thấp hơn giá trị thông tin mà nhà sản xuất công bố là 15.4%. Bên cạnh đó, từ Hình 2 ta thấy rằng các kết quả phân tích hàm lượng Ce ứng với hệ số pha loãng 5000 ($74.5 \pm 1.9 \mu\text{g. g}^{-1}$) và 4000 ($73.2 \pm 3.5 \mu\text{g. g}^{-1}$) là phù hợp tốt với nhau và phù hợp với giá trị thông tin của nhà sản xuất NIST ($70 \mu\text{g. g}^{-1}$) trong phạm vi sai số phân tích. Trong khi, kết quả Ce ứng với hệ số pha loãng 3000 ($59.2 \pm 2.1 \mu\text{g. g}^{-1}$) là hoàn toàn không phù hợp với hai giá trị còn lại (ứng với DF~4000 và 5000) cũng như giá trị tham khảo của NIST. Điều này cho thấy khi phân tích Ce trong mẫu đất bằng ICP-MS, để có kết quả tốt thì dung dịch đo cần được pha loãng từ 4000 đến 5000 lần từ mẫu rắn ban đầu;
- So sánh kết quả với các giá trị đã công bố:* Kết quả phân tích Ce, Sm, và Yb thu được qua nghiên cứu này được so sánh với những nghiên cứu trước đây đã được công bố (Bayon & ctg., 2009; Kent, Jacobsen, Peate, Waight, & Baker, 2004) bằng chuẩn hóa CI (*CI chondrite*). Từ kết quả so sánh tại Hình 3 và Hình 4, ta dễ dàng thấy rằng kết quả thu được qua nghiên cứu này đối với Ce, Sm, và Yb có sự phù hợp rất tốt đối với các kết quả đã công bố của Bayon và ctg. (2009); Kent và ctg. (2004).

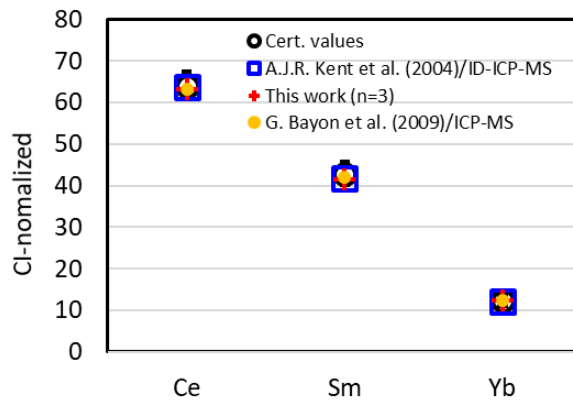
Bảng 5. Kết quả phân tích Ce, Sm, và Yb bằng phương pháp pha loãng đồng vị (ID)

CRMs	Ce (n = 3)					Sm (n = 3)					Yb (n = 3)				
	$\frac{Cert.^1}{(Inf.)^2}$	GTTB, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	SD	RSD, %	Độ lệch, %	$\frac{Cert.^1}{(Inf.)^2}$	GTTB, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	SD	RSD, %	Độ lệch, %	$\frac{Cert.^1}{(Inf.)^2}$	GTTB, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	SD	RSD, %	Độ lệch, %
<i>Dilution factor: 5000</i>															
BHVO-2	38	37.5	0.4	1.0	-1.4	(6.2)	6.04	0.04	0.7	-2.6	(2)	2.04	0.06	2.9	1,9
BCR-2	53	53.0	0.7	1.4	0.1	(6.7)	6.50	0.06	0.9	-2.9	3.5	3.43	0.11	3.3	-1,9
NIST 2711a	(70)	74.5	1.9	2.6	6.4	5.93	6.09	0.12	2.0	2.7	(3)	2.79	0.29	10.3	-7,0
<i>Dilution factor: 4000</i>															
BHVO-2	38	37.3	0.7	1.9	-1.8	(6.2)	6.03	0.12	1.9	-2.7	(2)	1.99	0.09	4.7	-0,5
BCR-2	53	52.7	0.4	0.7	-0.6	(6.7)	6.54	0.07	1.1	-2.4	3.5	3.45	0.09	2.7	-1,4
NIST 2711a	(70)	73.2	3.5	4.7	4.5	5.93	6.14	0.11	1.7	3.6	(3)	2.75	0.15	5.5	-8,4
<i>Dilution factor: 3000</i>															
BHVO-2	38	37.7	0.8	2.1	-0.7	(6.2)	5.99	0.07	1.2	-3.4	(2)	2.00	0.07	3.4	0,2
BCR-2	53	53.1	0.7	1.3	0.1	(6.7)	6.44	0.20	3.0	-3.9	3.5	3.43	0.12	3.5	-2,1
NIST 2711a	(70)	59.2	2.1	3.5	-15.4	5.93	6.06	0.10	1.6	2.3	(3)	2.76	0.18	6.6	-8,2

Ghi chú: ¹Giá trị *Certified* hoặc *Recommended*; ² Giá trị (*Information*)

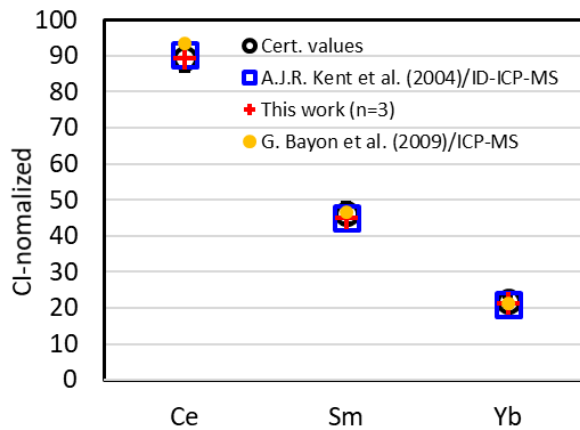


Hình 2. Sự ảnh hưởng của hệ số pha loãng DF đến kết quả phân tích hàm lượng Ce (LREE)



Hình 3. Kết quả chuẩn hoá CI đối với Ce, Sm, và Yb trong mẫu BHVO-2

Nguồn: Giá trị CI được sử dụng từ Anders và Grevesen (1989).



Hình 4. Kết quả chuẩn hoá CI đối với Ce, Sm, và Yb trong mẫu BCR-2

Nguồn: Giá trị CI được sử dụng từ Anders và Grevesen (1989).

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu này chúng tôi đã hệ thống hóa các công thức của kỹ thuật pha loãng đồng vị (ID) từ nhiều nguồn tài liệu tham khảo khác nhau theo cách đơn giản nhất, đồng thời đề xuất các phương án thực nghiệm cần thiết để người đọc có thể tự mình lặp lại thí nghiệm và áp dụng kỹ thuật ID một cách dễ dàng không chỉ đối với Ce, Sm, và Yb, mà có thể áp dụng kỹ thuật ID cho nhiều nguyên tố khác.

Kỹ thuật ID-ICP-MS lần đầu tiên được áp dụng thành công tại Việt Nam để phân tích ba nguyên tố đất hiếm Ce (LREE), Sm (MREE), và Yb (HREE) trong ba mẫu địa chất: BHVO-2, BCR-2, và NIST SRM 2711a. Kết quả thu được có sự phù hợp tốt với các giá trị được phê chuẩn (hoặc đề nghị) của nhà sản xuất. Đối với hai mẫu có nền là đá basalt BHVO-2 và BCR-2, độ lặp lại và độ chính xác của kết quả phân tích là dưới 5%. Đối với mẫu NIST SRM 2711a có nền là đất, kết quả phân tích có độ lặp lại và độ chính xác xấp xỉ 10%, ngoại trừ kết quả phân tích Ce với hệ số pha loãng DF~3000, là thấp hơn giá trị thông tin của nhà sản xuất là 15.4%. Từ kết quả này, chúng tôi đề xuất đối với mẫu có nền là đất, khi phân tích nhóm các nguyên tố đất hiếm nhẹ (LREE) bằng ICP-MS, dung dịch đo cần có hệ số pha loãng DF từ 4000 đến 5000 lần từ mẫu rắn ban đầu.

Những kết quả đạt được trong nghiên cứu này là cơ sở để chúng tôi tiến đến việc nghiên cứu kết hợp đồng thời các kỹ thuật ID, EC, và kỹ thuật chuẩn nội (*internal standardization* - IS) để thiết lập quy trình phân tích đồng thời 14 nguyên tố REE trong các đối tượng mẫu quan tâm khác nhau.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi cảm ơn Assist. Prof. Dr. Naoki Shirai, Phòng thí nghiệm Hóa Vũ trụ, Trường Đại học Thủ đô Tokyo, Nhật Bản đã cung cấp các dung dịch *spike* gốc và các mẫu chuẩn địa chất (BHVO-2 và BCR-2) để thực hiện nghiên cứu này. Nghiên cứu được thực hiện qua kinh phí của đề tài cấp Cơ sở (CS/18/01-02) của Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam tại Trung tâm Phân tích, Viện Nghiên cứu Hạt nhân Đà Lạt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Anders, E., & Grevesse, N. (1989). Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197-214.
- Bayon, G., Barrat, A. J., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., & Révillon, S. (2009). Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf, and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. *Geostand. Geoanal. Res.*, 33(1), 51-62.
- Cao, D. V., Sucgang, R., Tran, Q. T., Ho, V. D., Shirai, N., & Ebihara, M. (2017). Measurements of rare earth element and other element mass fractions in

- environmental reference materials (NIST SRM 1646a, NIST SRM 1400, IAEA-395, and IAEA-450) by INAA, ICP-AES, and ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.*, 41(2), 303-315.
- de Laeter, J. R., Böhlke, J. K., de Bièvre, B., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements: Review 2000. *Pure Appl. Chem.*, 75(6), 683-800.
- Evensen, N. M., Hamilton, P. J., & O’Nions, R. K. (1978). Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1199-1212.
- Heumann, K. G., Gallus, S. M., Rädlinger, G., & Vogl, J. (1998). Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, 1001-1008.
- Kent, A. J. R., Jacobsen, B., Peate, D. W., Waight, T. E., & Baker, J. A. (2004). Isotope dilution MC-ICP-MS rare earth element analysis of geochemical reference materials NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614, BHVO-2G, BHVO-2, BCR-2G, JB-2, WS-E, W-2, AGV-1, and AGV-2. *Geostand. Geoanal. Res.*, 28(3), 417-429.
- Nakamura, N. (1974). Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na, and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 757-775.
- Plumlee, G. (1998a). *Basalt, Hawaiian volcanic observatory, BHVO-2*. Retrieved from <http://minerva.union.edu/hollochk/icp-ms/srm/usgs-bhvo2.pdf>
- Plumlee, G. (1998b). *Basalt, Columbia River, BCR-2*. Retrieved from https://crustal.usgs.gov/geochemical_reference_standards/pdfs/basaltbcr2.pdf.
- Shinotsuka, K., Hidaka, H., & Ebihara, M. (1995). Detailed abundances of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorites: An ICP-MS study. *Meteoritics*, 30, 694-699.
- Shinotsuka, K., & Ebihara, M. (1997) Precise determination of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorite by inductively coupled plasma mass spectrometry - a comparative study with radiochemical neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, 33(8), 237-246.
- Shirai, N., Toktaganov, M., Takahashi, H., Yokozuka, Y., Sekimoto, S., Ebihara, M. (2015). Multielemental analysis of Korean geological reference samples by INAA, ICP-AES, and ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303, 1367-1374.
- Tristan, C. C. R., Jeroen, E. S., Jerome, C., Frederic, C., François, L., Geraldo, B., Patrick, S., & Catherine, J. (2013). Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution - sector field ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 28, 573-584.

- Vogl, J. (2005). Calibration strategies and quality assurance. In M. N. Simon (Eds.), *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook* (pp. 147-181). Florida, USA: CRC Press.
- Wise, A. S., & Watters, L. R. (2009). *Certificate of Analysis NIST SRM 2711a*. Washington, USA: Department of Commercer.