

KHẢO SÁT QUY TRÌNH PHÂN TÍCH METYL THỦY NGÂN TRONG TRẦM TÍCH TRÊN THIẾT BỊ SẮC KÝ KHÍ GC-ECD

Đến tòa soạn 5 - 9 - 2017

Trịnh Thị Thủy, Lê Thị Trinh

Đại học Tài Nguyên và Môi trường Hà Nội

Dương Tuấn Hưng, Vũ Đức Lợi

Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

RESEARCH ON METHYLMERCURY ANALYSIS PROCEDURE IN SEDIMENTS BY GAS CHROMATOGRAPHY GC-ECD

Methylmercury (Me-Hg) was well-known as a highly toxic substance which has high bioaccumulation potential. Research on the determination of methylmercury in environmental samples has received much attention from scientists around the world and in Vietnam. When developing a procedure to analyze methylmercury, it is difficult to select not only a suitable sample pretreatment method, which ensures great selection and recovery, but also a quantitative analytical method, which provides stable, accurate and reliable data. In this study, the appropriate characteristics of performance for quantifying methylmercury by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD) and selected optimal conditions of sediment sample preparation were studied. The established analysis procedure of methylmercury showed that the limit of detection of method (MDL) and the limit of quantification of method (MQL) were 0.215 ng Hg/g and 0.716 ng Hg/g, respectively. The recovery ranged from 80 to 110% with a relative standard deviation (RSD) lower than 15%, and the uncertainty was about 27%. Therefore, the determination method of methylmercury is highly accurate, reliable and applicable for the evaluation of levels of methylmercury in the sediment samples. The concentration of methyl mercury in some sediment samples of ponds and lakes collected in Minh Khai village, Nhu Quynh district, Hung Yen province ranged from 1.34 to 8.99 ng Hg/g.

Keywords: *Methylmercury, gas chromatography, sediment, validation of method*

1. MỞ ĐẦU

Thủy ngân (Hg) và các hợp chất của thủy ngân thuộc nhóm các tác nhân hóa học có độc tính cao, tồn tại bền vững, dễ lan truyền trong môi trường và có các ảnh hưởng xấu đến con người, sinh vật khi bị phơi nhiễm. Trong tự nhiên, các hợp chất của thủy ngân tồn tại ở nhiều dạng khác nhau, cả dạng vô cơ và dạng hữu cơ, trong đó metyl thủy ngân là một dạng thủy ngân hữu cơ độc nhất. Trong môi trường, metyl thủy ngân chủ yếu được sinh ra do sự chuyển hóa từ các dạng thủy ngân vô cơ dưới tác dụng của một số vi khuẩn trong điều kiện yếm khí [1].

Metyl thủy ngân có độc tính cao và khả năng tích lũy sinh học lớn trong chuỗi thức ăn, nó được xếp vào nhóm chất có độc tính cao. Metyl thủy ngân thường tồn tại trong môi trường, cơ thể sinh vật ở hàm lượng vết, siêu vết nên việc định lượng metyl thủy ngân trong các mẫu sinh học và trầm tích có vai trò quan trọng, được nhiều nhà khoa học quan tâm [2]. Cho đến nay, có một số công bố về phương pháp xác định hàm lượng metyl thủy ngân trong các mẫu sinh học, tuy nhiên các nghiên cứu liên quan đến việc xác định metyl thủy ngân trong trầm tích còn hạn chế, đặc biệt tại Việt Nam.

Việc định lượng metyl thủy ngân trong trầm tích gặp nhiều khó khăn do hàm lượng metyl thủy ngân trong trầm tích thường rất nhỏ, đồng thời có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xác định như sunfit, axit humic, các amino axit và các protein. Mặt khác, lựa chọn phương pháp phân tích, điều

kiện phân tích phù hợp để định lượng metyl thủy ngân sau khi xử lý mẫu cũng đang là vấn đề khó khăn đối với nhiều phòng thí nghiệm tại Việt Nam. Nghiên cứu này tiến hành khảo sát một số điều kiện xử lý mẫu và điều kiện định lượng metyl thủy ngân trên thiết bị sắc ký khí detector cộng kết điện tử (GC-ECD), đồng thời tiến hành đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích và sử dụng quy trình đã khảo sát để xác định hàm lượng metyl thủy ngân trong một số mẫu trầm tích được lấy tại một số ao, hồ tại làng nghề tái chế nhựa Minh Khai, huyện Như Quỳnh, tỉnh Hưng Yên.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

Thiết bị

Thiết bị sắc ký khí Varian GC - 450, Detector cộng kết điện tử (ECD); Cột mao quản: DB - 608 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m); Cân phân tích (độ chính xác 0,1mg), AUX200 của Shimadzu; Bộ siêu âm S30 Elmasonic; Các dụng cụ thủy tinh thông thường và dụng cụ, vật liệu phụ trợ khác.

Hóa chất

Metyl thủy ngân clorua khan, dung môi toluene, L-Cysteine (HSCH₂CH(NH₂)COOH.HCL.H₂O), dung dịch KOH 25% trong methanol, dung dịch H₂SO₄ 4M bão hòa CuSO₄, dung dịch KBr 4M, dung dịch HCl 6M. Các hóa chất sử dụng đều là các hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck.

Dung dịch chuẩn gốc metyl thủy ngân clorua 100 mg Hg/L được pha từ metyl thủy ngân clorua khan trong dung môi toluene. Các dung dịch

chuẩn làm việc metyl thủy ngân clorua có nồng độ khác nhau phục vụ cho quá trình nghiên cứu được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc bằng dung môi Toluene.

2.2. Khảo sát các điều kiện để định lượng metyl thủy ngân trên thiết bị GC-ECD

Các điều kiện định lượng metyl thủy ngân trên thiết bị GC-ECD bao gồm: nhiệt độ detector, nhiệt độ injector, chương trình nhiệt độ lò cột được khảo sát, tối ưu lại theo điều kiện phân tích Metyl thủy ngân của một số công bố quốc tế về quy trình định lượng metyl thủy ngân [3,4]. Quá trình khảo sát được thực hiện đối với dung dịch chuẩn metyl thủy ngân nồng độ 50 ppb.

2.3. Khảo sát một số điều kiện xử lý mẫu để chiết dạng metyl thủy ngân trong trầm tích

Quy trình xử lý mẫu để chiết tách Metyl thủy ngân trong trầm tích được thực hiện theo kết quả nghiên cứu của một số công bố [3,4,5,6], quy trình này được tóm tắt như sau:

Kiểm hóa một lượng mẫu bằng dung dịch KOH/CH₃OH (25%), siêu âm trong 45 phút. Mẫu sau khi được kiểm hóa được thêm tiếp dung dịch H₂SO₄ 4M bão hòa CuSO₄, dung dịch KBr 4M và dung môi toluene, lắc mẫu trong thời gian 3 phút, sau đó ly tâm, chiết lấy pha hữu cơ, lặp lại quá trình chiết với dung môi toluene thêm 2 lần. Metyl thủy ngân sau khi chiết vào pha toluene được làm sạch và làm giàu bằng 1 ml dung dịch L - Cysteine, quá trình chiết lặp lại 3 lần. Thêm 0,5 ml dung dịch HCl 6M vào

dịch chiết L - Cysteine, chiết metyl thủy ngân bằng toluene, quá trình chiết được lặp lại 2 lần, dịch chiết được làm sạch bằng Na₂SO₄ khan, phân tích dịch chiết trên thiết bị GC-ECD để định lượng metyl thủy ngân.

Để tối ưu quy trình phân tích, nghiên cứu tiến hành khảo sát một số điều kiện xử lý mẫu bao gồm: thể tích dung môi chiết toluene, nồng độ dung dịch L - Cysteine. Tất cả các thí nghiệm khảo sát được tiến hành trên mẫu trầm tích không chứa thủy ngân được thêm chuẩn metyl thủy ngân với hàm lượng 20 ng Hg/g. Mỗi thí nghiệm khảo sát tiến hành làm lặp 3 lần.

2.4. Đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích

Sau khi khảo sát, lựa chọn các điều kiện tối ưu để định lượng metyl thủy ngân trên thiết bị GC-ECD và điều kiện xử lý mẫu để chiết dạng metyl thủy ngân trong trầm tích, tiến hành đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích thông qua việc khảo sát, xác định một số đại lượng [7,8,9]: giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị; giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp; độ chụm, độ đúng của phương pháp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát điều kiện xử lý mẫu và định lượng metyl thủy ngân trên thiết bị GC-ECD

3.1.1 Kết quả khảo sát các điều kiện để định lượng metyl thủy ngân trên thiết bị GC-ECD

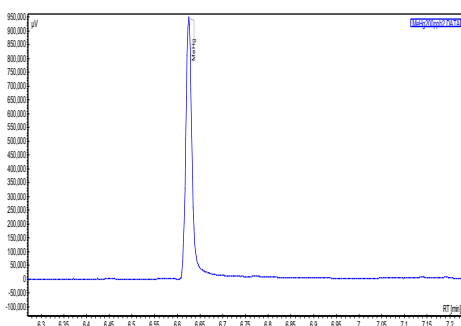
Các điều kiện khảo sát để định lượng metyl thủy ngân trên thiết bị GC-ECD được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1: Khảo sát các điều kiện chạy GC-ECD

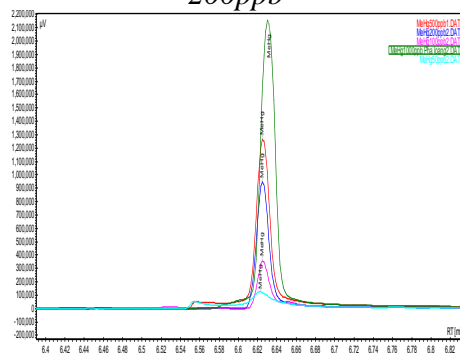
Thông số	Điều kiện 1	Điều kiện 2	Điều kiện 3
Nhiệt độ Detector	240°C	300°C	280°C
Nhiệt độ Injector	140°C	240°C	220°C
Chương trình nhiệt độ cột tách	- Nhiệt độ đầu: 100°C giữ trong 2 phút - Nhiệt độ cuối: 160°C , giữ trong 2 phút - Tốc độ tăng nhiệt độ thay đổi: 5°C; 10°C; 15°C; 20°C/phút	- Nhiệt độ đầu: 140°C giữ trong 2 phút - Nhiệt độ cuối: 160°C , giữ trong 2 phút - Tốc độ tăng nhiệt độ thay đổi: 2°C; 4°C ; 10°C/phút	- Nhiệt độ đầu: 50°C giữ trong 1 phút - Nhiệt độ cuối: 240°C , giữ trong 15 phút - Tốc độ tăng nhiệt độ thay đổi: 5°C; 10°C; 15°C; 20°C/phút
Cột tách	Cột mao quản: DB – 608 (30m x 0,25mm x 0,25µm)		
Thể tích bơm mẫu	1µl		
Tốc độ khí	Khí mang: N ₂ (2 ml/phút); khí make up: N ₂ (30 ml/phút)		

Kết quả khảo sát cho thấy: Ở điều kiện 1, các tín hiệu pic thu được không ổn định; Ở điều kiện 2, các tín hiệu pic đã có sự ổn định hơn nhưng thời gian lưu của chất chuẩn và dung môi khá gần nhau nên việc định lượng sẽ gặp khó khăn; Ở điều kiện 3, tín hiệu pic khá ổn định và pic của chất chuẩn, dung môi không bị chồng chập.

Do vậy, điều kiện 3 được lựa chọn sử dụng cho quy trình nghiên cứu, các thông số cụ thể là: nhiệt độ injector là 220°C, nhiệt độ detector là 280°C, chương trình nhiệt độ cột bắt đầu từ 50°C (giữ 1 phút) tăng lên 240°C với tốc độ tăng nhiệt độ là 20°C/phút (giữ ở nhiệt độ cuối 15 phút). Sắc đồ của chất chuẩn đo được ở điều kiện này trên hình 1.



a) Sắc đồ của dung dịch chuẩn 200ppb



b) Sắc đồ của dung dịch chuẩn ở các nồng độ khác nhau

Hình 1: Sắc đồ mẫu chuẩn methyl thủy ngân

3.1.2 Kết quả khảo sát một số điều kiện xử lý mẫu để chiết dạng methyl thủy ngân trong trầm tích

• Kết quả khảo sát thể tích dung môi chiết

Tiến hành thí nghiệm khảo sát thể tích dung môi chiết toluene ở các mức 2,0 ml; 3,0 ml; 4,0 ml; 5,0 ml trên nền mẫu trầm tích không chứa thủy ngân thêm chuẩn methyl thủy ngân với nồng độ 20 ng Hg/g, kết quả cho thấy độ thu hồi trung bình của methyl thủy ngân tương ứng với các mức thể tích khảo sát lần lượt là 70,48%, 91,54%, 98,24% và 102,61%. Để tiết kiệm hóa

chất mà vẫn đảm bảo độ thu hồi theo yêu cầu của tổ chức AOAC, thể dung môi toluene lựa chọn cho quy trình chiết là 3,0 ml.

- **Kết quả khảo sát nồng độ dung dịch chiết L - Cysteine**

Tiến hành thí nghiệm khảo sát nồng độ dung dịch chiết L - Cysteine dùng để làm sạch và làm giàu metyl thủy ngân trong dịch chiết với dung môi toluene ở các mức 0,5%; 1,0%, 2,0%, 3,0%; kết quả độ thu hồi trung bình của metyl thủy ngân tương ứng với các mức nồng độ khảo sát lần lượt là 60,88%; 71,33%, 94,78% và 95,13%. Từ đó lựa chọn dung dịch chiết L - Cysteine có nồng độ là 2% trong bước làm sạch và làm giàu mẫu.

3.2 Đánh giá phương pháp phân tích

3.2.1. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của thiết bị

Giới hạn phát hiện (IDL) và giới hạn định lượng (IQL) của thiết bị được xác định bằng cách bơm lặp lại 5 lần dung dịch chuẩn metyl thủy ngân có nồng độ 0,5 ppb. Từ việc tính toán tỷ lệ của tín hiệu trên nhiễu, chúng tôi xác định được IDL và IQL theo công thức sau [8,9]:

IDL = Nồng độ tại đó có tỉ lệ tín hiệu/nhiều bằng 3

IQL = Nồng độ tại đó có tỉ lệ tín hiệu/nhiều bằng 10

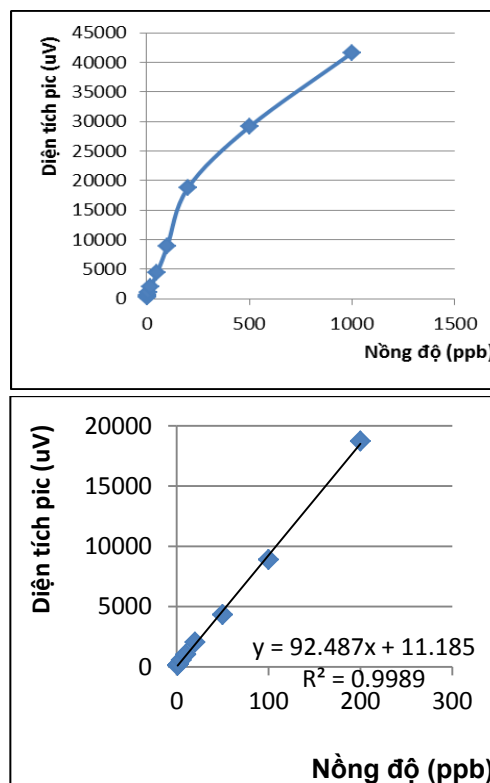
Giá trị IDL và IQL xác định được của thiết bị đối với metyl thủy ngân lần lượt là 0,90 ppb và IQL là 3,00 ppb. Như vậy, ở các điều kiện đo đã khảo sát, thiết bị có thể sử dụng để định lượng hàm lượng vết của metyl thủy ngân trong mẫu môi trường sau khi đã

làm sạch và làm giàu.

3.2.2. Khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp

- **Khảo sát khoảng tuyến tính**

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn metyl thủy ngân có nồng độ lần lượt là 0,5 ppb; 1 ppb; 2 ppb; 5 ppb; 10 ppb; 50 ppb; 100 ppb; 200 ppb; 500 ppb; 1000 ppb. Tiến hành bơm 1µl các dung dịch chuẩn trên thiết bị GC-ECD với điều kiện chạy đã lựa chọn, kết quả sự phụ thuộc của diện tích pic vào nồng độ được biểu thị ở đồ thị hình 2.



Hình 2: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của diện tích pic vào nồng độ

Từ kết quả thu được, khoảng tuyến tính nồng độ của đường chuẩn trong điều kiện đo nghiên cứu trên thiết bị GC-ECD được lựa chọn từ 1ppb đến 200 ppb. Sau khi lựa chọn được

khoảng tuyến tính, các dung dịch chuẩn được bơm lặp lại 5 lần ở các ngày khác nhau để lập đường chuẩn, tính ngược lại nồng độ các điểm chuẩn. Theo quy định của Mỹ, Canada, Châu Âu, giá trị độ chệch không được vượt quá $\pm 15\%$ cho tất cả các nồng độ, riêng ở nồng độ IQL có thể chấp nhận giới hạn $\pm 20\%$. Kết quả tính toán độ chệch của các điểm chuẩn đều thỏa mãn yêu cầu trên.

• *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 phân tích được tính toán từ các kết quả phân tích lặp trên một mẫu môi trường có hàm lượng metyl thủy ngân thấp. Trong nghiên cứu này, mẫu trầm tích ven biển được lựa chọn và phân tích lặp lại 10 lần, kết quả hàm lượng trung bình của metyl thủy ngân trong mẫu là 0,909 ng Hg/g với độ lệch chuẩn SD là 0,072 ng Hg/g. Từ đó, tính toán được MDL và MQL tương ứng là 0,215 ng Hg/g và 0,716 ng Hg/g với giá trị $R = X_{tb}/MDL = 4,2$ thỏa mãn yêu cầu cần đạt được của tổ chức AOAC.

3.2.3 *Đánh giá độ chính xác của phương pháp phân tích*

Độ chính xác của phương pháp phân tích được đánh giá thông qua độ chụm và độ đúng của kết quả phân tích [8,9].

Bảng 2: Kết quả khảo sát độ chụm và độ đúng của phương pháp phân tích

STT	Mẫu môi trường (ng Hg/g)	Môi trường thêm chuẩn 1,08 ng Hg/g		Môi trường thêm chuẩn 5,04 ng Hg/g		Môi trường thêm chuẩn 9,92 ng Hg/g	
		Hàm lượng (ng Hg/g)	R (%)	Hàm lượng (ng Hg/g)	R (%)	Hàm lượng (ng Hg/g)	R (%)
1	7,35	8,06	92,05	12,41	105,27	17,90	108,45

Đánh giá độ chụm của phương pháp phân tích: Tiến hành phân tích lặp lại 01 mẫu trầm tích được lấy tại ao của nghề tái chế nhựa Minh Khai, huyện Như Quỳnh, tỉnh Hưng Yên. Độ lặp lại được đánh giá thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của các kết quả định lượng.

$$S_r = SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (X_k - X_{tb})^2}$$

$$CV (\%) = RSD (\%) = \frac{SD}{X_{tb}}$$

Trong đó: S_r là độ lệch chuẩn lặp lại, đơn vị: ng/g

CV% là hệ số biến thiên (CV% = RSD%), đơn vị: %

Đánh giá độ đúng của phương pháp phân tích: Tiến hành thêm chuẩn Metyl thủy ngân vào mẫu trầm tích đã sử dụng khi đánh giá độ lặp lại của phương pháp phân tích với 3 nồng độ thêm chuẩn 1,0 $\mu\text{g Hg/kg}$; 5,0 $\mu\text{g Hg/kg}$ và 10,0 $\mu\text{g Hg/kg}$. Mỗi nồng độ thêm chuẩn tiến hành lặp 6 lần. Độ thu hồi của mẫu môi trường thêm chuẩn được tính theo công thức:

$$R (\%) = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_c} \times 100$$

Trong đó:

R: Độ thu hồi của mẫu môi trường thêm chuẩn (%)

C_{m+c} : nồng độ mẫu môi trường thêm chuẩn (ng/g)

C_m : nồng độ mẫu môi trường (ng/g)

C_c : nồng độ thêm chuẩn (ng/g)

2	7,60	8,26	111,21	12,24	102,01	17,42	102,72
3	6,55	7,92	77,72	12,50	107,10	16,58	94,37
4	7,91	8,07	92,21	12,62	109,54	18,09	109,50
5	7,98	7,88	73,78	10,88	74,75	16,03	88,90
6	5,47	8,19	105,00	10,74	72,01	17,72	105,70
Trung bình	7,14	8,06	91,99	11,90	95,11	17,31	101,61
SD	0,97	0,15		0,85		0,83	
RSD (%)	13,54	1,82		7,16		4,71	

Các kết quả phân tích đều cho độ thu hồi nằm trong khoảng từ 80% đến 110%, thỏa mãn yêu cầu của AOAC cho mức nồng độ ppb đồng thời các giá trị RSD đều nhỏ hơn 15%. Như vậy, phương pháp phân tích đã tối ưu cho độ chụm và độ đúng tốt, kết quả phân tích có độ tin cậy cao.

3.3 Áp dụng kết quả nghiên cứu để xác định hàm lượng methyl thủy ngân và thủy ngân tổng số trong một số mẫu môi trường.

Sử dụng quy trình phân tích xác định

hàm lượng methyl thủy ngân đã khảo sát ở trên để phân tích mẫu trầm tích được lấy tại các ao hồ thuộc khu vực làng nghề tái chế nhựa Minh Khai, huyện Như Quỳnh, tỉnh Hưng Yên. Để đánh giá tỷ lệ methyl thủy ngân so với hàm lượng tổng số trong từng mẫu, nghiên cứu đã xác định hàm lượng thủy ngân tổng số theo hướng dẫn của Bộ Môi trường Nhật Bản [10]. Kết quả xác định hàm lượng tổng thủy ngân, hàm lượng và tỷ lệ methyl thủy ngân trong mẫu được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3: Hàm lượng tổng thủy ngân, hàm lượng và tỷ lệ methyl thủy ngân trong mẫu môi trường

STT	Ký hiệu mẫu	Tọa độ vị trí lấy mẫu		Hàm lượng tổng thủy ngân (ng Hg/g)	Hàm lượng methyl thủy ngân (ng Hg/g)	Tỷ lệ % (Me-Hg/T-Hg)
		N	E			
1	MK1	21°0'25,79"	105°59'2,10"	578,92	3,55	0,61
2	MK2	20°59'37,61"	105°59'6,00"	1773,30	7,63	0,43
3	MK3	20°59'33,27"	105°59'9,90"	1229,40	8,99	0,73
4	MK4	20°59'30,40"	105°59'14,91"	669,18	7,47	1,12
5	MK5	20°59'30,43"	105°59'13,49"	939,71	3,81	0,41
6	MK6	20°59'39,96"	105°58'49,61"	846,32	1,89	0,22
7	MK7	20°59'20,14"	105°58'44,91"	695,01	6,60	0,95
8	MK8	21°0'1,07"	105°58'54,79"	367,17	1,34	0,36
9	MK9	21° 0'25,79"	105°59'2,10"	745,89	2,41	0,32
10	MK10	20°59'34,41"	105°59'4,56"	865,32	1,81	0,21

Hàm lượng tổng thủy ngân tương đối cao từ 367,17 ng Hg/g đến 1773,3 ng Hg/g trọng lượng khô. Trong đó chỉ có 1 mẫu trong 8 mẫu trầm tích có hàm lượng tổng thủy ngân nằm trong giới hạn cho phép (MK8), các mẫu

còn lại đều vượt mức giới hạn cho phép của QCVN 43:2012/BTNMT. Đây là điều đáng báo động về ô nhiễm và sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe người dân. Hàm lượng methyl thủy ngân trong các mẫu

nghiên cứu dao động từ 0,21 - 1,12%, tỷ lệ % các dạng xác định được trong mẫu phù hợp với 1 số kết quả nghiên cứu của thế giới đối với trầm tích ao, hồ [11,12].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã khảo sát điều kiện định lượng và quy trình xác định Metyl thủy ngân trong mẫu trầm tích bằng thiết bị sắc ký khí detector cộng kết điện tử. Kết quả đánh giá độ tin cậy của phương pháp cho thấy, các giá trị giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp tương ứng là 0,215 ng Hg/g và 0,716 ng Hg/g, độ thu hồi nằm trong khoảng từ 80% đến 110%, thỏa mãn yêu cầu của AOAC cho mức nồng độ ppb đồng thời các giá trị RSD đều nhỏ hơn 15%. Như vậy, phương pháp phân tích đã tối ưu cho độ chụm và độ đúng tốt, kết quả phân tích có độ tin cậy cao. Quy trình này đã được áp dụng để phân tích và đánh giá hàm lượng Metyl thủy ngân trong trầm tích, bùn tại làng nghề tái chế nhựa Minh Khai, huyện Như Quỳnh, tỉnh Hưng Yên, kết quả phát hiện được sự có mặt của metyl thủy ngân trong tất cả các mẫu và hàm lượng metyl thủy ngân nhỏ hơn 1,5% so với hàm lượng tổng.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí (VAST.CTG.04/15-16) để thực hiện đề tài này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Guangliang Liu, Yong Cai, Nelson O'Driscoll (2012). *Environmental*

chemistry and toxicology of mercury, Wiley.

2. National Research Council (2000), *Toxicological effects of methylmercury*, National Academies Press, Washington D.C.

3. A.M. Caricchia, G. Minervini, P. Soldati, S. Chiavarini, C. Ubaldi, R. Morabito (1997), "GC - ECD Determination of Methylmercury in Sediment Samples Using a SPB-608 Capillary Column after Alkaline Digestion", *Microchemical Journal*, 55, 44 - 55.

4. R. Wagemann, U. E. Trebacz, G. Boila, W.L. Lockhart (1998), "Methylmercury and total mercury in tissues of arctic marine mammals", *the Science of the Total Environment*, 218 (1), 19 - 23.

5. Watanabe T, Kikuchi H, Matsuda R, Hayashi T, Akaki K, Teshima R. (2015), "Performance Evaluation of an Improved GC-MS Method to Quantify Methylmercury in Fish" *Food Hygiene and Safety Science*, 56 (3), 69 - 76.

6. Luis Carrasco, Emilia Vassileva (2014), "Determination of methylmercury in marine biota samples: Method validation", *Talanta*, 122, 106 - 114.

7. Daniel Esteban León Perez, Marta Lucia Hernández Ángel, María Alejandra Salazar Gomez, Claudio Jiménez Cartagena (2014), "Validation of an analytical method for the determination of mercury in shrimp and fish", *Revista Lasallista de investigación*, 11 (2), 11-17.

8. Laboratory and Scientific Section, United Nations office on drugs and crime Vienna (2009), "Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens".

9. Trần Cao Sơn, Phạm Xuân Đà, Lê Thị Hồng Hảo, Nguyễn Thành Trung (2010), Thảm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật, Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia, Nxb Khoa học kỹ thuật, Hà Nội.

Tiếp theo trang 29

3. Sun Z., Yang X., Zhang G., Zheng S., Frost R. L. (2013) A novel method for purification of low grade Diatomit powders in centrifugal fields, *Int. J. Miner. Process.* Vol. 125, pp. 18–26.

4. Du Y., G. Zheng, Wang J., Wang L., Wu J., Dai H. (2014), MnO₂ nanowires in situ grown on Diatomit: Highly efficient adsorbents for the removal of Cr(VI) and As (V), *Micropor. Mesopor. Mat.* Vol. 200, pp 27–34.

5. Zhang Y. X., Huang M., Li F., Wang X. L., Wen Z. Q. (2014), One-pot synthesis of hierarchical MnO₂-modified Diatomits for electrochemical capacitor electrodes, *J. Power Sources*, Vol. 246, pp. 449–456.

6. Niemantsverdriet J. W. (2007), *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley –

10. Ministry of the environment (2004), "Mercury analysis manual, Japan"

11. Mohamed A. Shreadah, Safaa A. Abdel Ghani, Asia Abd El Samie Taha, et al.(2012), *Mercury and Metyl Mercury in Sediments of Northern Lakes-Egypt*, *Journal of Environmental Protection*, 3, 254 - 261.

12. O. Sehee, K. Moon-Kyung, Y. Seung-Muk and Z. Kyung-Duk (2010), *Distributions of Total Mercury and Methylmercury in Surface Sediments and Fishes in Lake Shihwa, Korea*, *Science of the Total Environment*, 408 (5), 1059 - 1068.

VCH, Verley GmbH & Co KgaA, Weinheim.

7. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. (1998), Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 41, pp. 207-219.

8. Caliskan N., Kul A. R., Alkan S., Sogut E. G., Alacabay I. (2011), Adsorption of Zinc(II) on Diatomit and manganese-oxide-modified Diatomit: A kinetic and equilibrium study, *J. Hazardous Materials*, Vol. 193, pp. 27-36.

9. Khraisheh M. A. M., Al – degs A. S., McMinn W. A. M. (2004), Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified Diatomit, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 99, pp. 177-184.