

XÁC ĐỊNH METHYL THỦY NGÂN TRONG MẪU TRẦM TÍCH BIỂN BẰNG SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ (GC-MS)

Đến tòa soạn 30-6-2023

Nguyễn Tiến Đạt¹, Phan Quang Trung¹, Nguyễn Thị Hồng Thắm¹, Đặng Trung Tín¹,
Nguyễn Thị Hằng², Nguyễn Nho Lâm², Nguyễn Thúy Hằng³, Nguyễn Thị Kim Dung^{3*}

¹Viện Nghiên cứu hạt nhân, ²Viện Công nghệ xạ hiếm, ³Trung tâm Đào tạo hạt nhân

* Email: nguyentkdz91@gmail.com

SUMMARY

DETERMINATION OF METHYL MERCURY IN MARINE SEDIMENT SAMPLES USING GC-MS METHOD

Methylmercury (CH_3Hg) was known as an extreme toxicity and its ability to bio-accumulate in biota and to bio-magnify in aquatic food web. In this study, methylmercury in the marine sediment samples collected from the coastal area beside Dinh An estuarine (Hau river) in Soc Trang province was determined using the gas chromatography with MS detector. The study on selection of sediment samples preparation was implemented in order to get the better recovery efficiency. The established procedure of methylmercury analysis showed that the detection limit of method (MDL) and the quantification limit of method (MQL) were $21.8 \mu\text{g/kg}$ and $69.2 \mu\text{g/kg}$, respectively. The recovery ranged from 80 to 102% with a relative standard deviation (RSD) lower than 15%, and the uncertainty was about 10.1% with the analysis of a certified reference materials (CRMs). The analytical method for CH_3Hg is thus sufficiently accurate, reliable and applicable for the levels evaluation of CH_3Hg in the marine sediment samples. The content of CH_3Hg in the above mentioned samples ranged from 26.2 ± 2.6 to $48.1 \pm 4.3 \mu\text{g/kg}$.

Keywords: Methyl mercury (MeHg), CH_3Hg , marine sediment, GC-MS.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thủy ngân có mặt trong môi trường dưới nhiều dạng, cả vô cơ và hữu cơ. Trong số những dạng này, methyl thủy ngân (CH_3Hg) được quan tâm đặc biệt vì nó là dạng hợp chất thủy ngân độc nhất có mặt trong môi trường [1]. CH_3Hg trong nước biển được làm giàu trong chuỗi thức ăn thông qua các quá trình tích lũy sinh học, đạt nồng độ rất cao trong cá săn mồi ở biển như cá ngừ [1]. Hệ quả là, cá và hải sản dùng làm thức ăn cho người thường được nhiều nước trên thế giới yêu cầu xác định nồng độ CH_3Hg . Ngoài ra, do sự khác biệt về độc tính và khả năng tích lũy sinh học giữa CH_3Hg và các dạng hóa học khác của thủy ngân, nên việc

nghiên cứu xác định CH_3Hg trong các mẫu môi trường và mẫu sinh học đã thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới và tại Việt Nam [2, 3, 4]. Gần đây, việc quan trắc hàm lượng CH_3Hg trong trầm tích (bao gồm trầm tích biển ven bờ) đã được đẩy mạnh trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu biển với mục đích giám sát ô nhiễm và nghiên cứu địa hóa [5]. Mức độ phân bố CH_3Hg trong trầm tích đóng góp vào khối kiến thức cơ bản giúp tìm hiểu chu trình môi trường của thủy ngân, do trầm tích được coi là nguồn chứa methyl thủy ngân chính trong môi trường (biển). Trong thực tế, trầm tích là nơi diễn ra các quá trình methyl hóa quan trọng, được thực hiện bởi các sinh vật có thể thực hiện quá trình methyl

hóa [1]. Nói chung, các tỷ lệ methyl hóa thủy ngân thường được ưu tiên diễn ra trong trầm tích kỵ khí, tỷ lệ này thường cao nhất trong 2 cm phía trên của trầm tích mặt, nơi hoạt tính vi sinh vật là cao nhất [5].

Có nhiều phương pháp phân tích hợp chất cơ thủy ngân dựa trên sự ghép nối giữa kỹ thuật tách và một máy đo có detector đủ nhạy và chọn lọc như sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng và detector khối phổ hoặc phổ huỳnh quang hoặc bẫy điện từ, ...[1]. Sắc ký khí (GC) là phương pháp thích hợp hơn do hiệu suất tách các alkyl thủy ngân cao hơn và đã được sử dụng rộng rãi cùng với detector bẫy điện từ (ECD) [1, 2, 5, 6], phổ phát xạ nguyên tử (AES) [6], phổ huỳnh quang nguyên tử (AFS) [4, 7, 8], khối phổ ion hóa điện từ (EI-MS) [9, 10], và khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) [11, 12]. Cho đến nay, đã có một số công bố về sử dụng phương pháp GC xác định hàm lượng methyl thủy ngân trong các mẫu sinh học, mẫu thực phẩm (cá) [7, 13], mẫu bùn và trầm tích nước ngọt [2,14]. Tuy nhiên, phương pháp GC không thể xác định trực tiếp CH_3Hg trong các mẫu trầm tích, nước biển hoặc nước sông ngay sau khi chiết tách nó vào pha hữu cơ vì nhiễu từ các chất đồng chiết [6]. Các công trình nghiên cứu xác định methyl thủy ngân trong trầm tích biển bằng kỹ thuật GC trên thế giới thường sử dụng kỹ thuật GC-ECD, hoặc GC-MS [15], và tại Việt Nam đa số các công trình đều dùng kỹ thuật GC-ECD. Kỹ thuật GC-ECD nói chung khá nhạy, nhưng việc định danh hợp chất chủ yếu dựa vào thời gian lưu, đặc trưng hình dạng phổ. Do đó, có thể xảy ra vấn đề phát hiện nhầm đỉnh sắc ký, hoặc sai sót khi vô tình có đỉnh sắc ký của chất khác trùng vào đúng thời gian lưu của đỉnh sắc ký của chất quan tâm. Việc xác định CH_3Hg trong trầm tích biển thường gặp phải một số khó khăn do hàm lượng ở dạng vết hoặc vi lượng ($10^{-9}\text{g} - 10^{-6}\text{g}$) [6, 16], trong khi nền mẫu lại chứa những hợp chất ở dạng đa lượng gây nhiễu (sunfua và các hợp chất sunfua, acid humic, acid amine và protein) có thể liên kết chặt chẽ với CH_3Hg , làm phức tạp cho quá trình phân tích [5]. Vì vậy, việc nghiên cứu và xây dựng quy trình chiết tách chọn lọc CH_3Hg từ nền mẫu trầm tích là hết sức cần thiết, là căn cứ cho những nghiên

cứ sâu hơn về CH_3Hg trong môi trường biển tại Việt Nam. Việc dẫn xuất hóa, làm giàu và làm sạch là những bước xử lý mẫu cần thiết mà các phương pháp GC bắt buộc phải áp dụng [5]. Hiện nay có 4 quy trình chính để chiết tách CH_3Hg từ các nền mẫu sinh học hoặc mẫu môi trường [1], các bước làm sạch/làm giàu tùy vào kỹ thuật sắc ký với detector được sử dụng [9]. Trong nghiên cứu này, một số điều kiện xử lý mẫu và điều kiện định lượng CH_3Hg được khảo sát trên thiết bị GC-MS, 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 CH_3Hg trong một số mẫu trầm tích được lấy tại khu vực ven biển cửa Định An (sông Hậu) thuộc tỉnh Sóc Trăng. Đây là khu vực có rừng ngập mặn phía trong kè chắn sóng thấp, môi trường nhìn chung còn tương đối nguyên khai, ít bị ảnh hưởng bởi tác động của con người và xã hội [17]. Nội dung và kết quả thu được trong nghiên cứu này là tiền đề cho những khảo sát tiếp theo về sự hiện diện của CH_3Hg trong môi trường biển ven bờ Việt Nam, đóng góp vào chương trình hợp tác với phòng thí nghiệm nghiên cứu biển thuộc cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA) của Liên hiệp quốc.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Thiết bị, dụng cụ

Hệ thiết bị sắc ký khí khối phổ GC-MS QP2010 plus (Shimadzu, Nhật Bản) và các thiết bị khác: cân phân tích có độ chính xác đến 10^{-5}g , bể siêu âm (Stuart SB300), máy lắc Vortex (Fisher brand Whirli Mixer), máy ly tâm (Heraeus Multifuge 3SR, Thermo Fisher Scientific); Các dụng cụ thủy tinh thông thường và các dụng cụ, vật liệu phụ trợ khác của phòng thí nghiệm phân tích.

2.1.2. Hóa chất

Methyl thủy ngân chlorid khan (CH_3HgCl), tinh khiết phân tích 99,5% (Sigma Adrich); Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều là loại tinh khiết phân tích sử dụng cho sắc ký của hãng Merck (CHLB Đức): toluene, ethanol, ethylacetate, KOH, H_2SO_4 98,08% ($d = 1,83\text{g.cm}^{-3}$), natri acetate trihydrate, L-cysteine hydrochloride

monohydrate, KBr, Na₂SO₄, CuSO₄.5H₂O và nước cất khử ion 18,2 MΩ.cm⁻¹.

Mẫu chuẩn CRM (IAEA-433) được cung cấp bởi IAEA (lọ 20g, CH₃Hg: 0,17 ± 0,07 mg/kg)

Các dung dịch: KOH 25% trong ethanol (m/v), H₂SO₄ 4M bão hòa CuSO₄, KBr 4M, CuSO₄ bão hòa được chuẩn bị ở nhiệt độ phòng; Dung dịch L-cysteine 1% được chuẩn bị bằng cách hòa tan 1g L-Cysteine hydrochloride monohydrate, 0,8g natri acetate trihydrate và 12,5g Na₂SO₄ với nước cất và định mức thành 100mL (chuẩn bị hàng ngày trước khi phân tích); Dung dịch chuẩn gốc CH₃HgCl 100mg/L pha trong dung môi toluene, dung dịch chuẩn làm việc 10 mg/L được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc với dung môi toluene. Các dung dịch chuẩn gốc và dung dịch chuẩn làm việc được bảo quản trong bình tối màu và lưu trữ trong tủ lạnh ở nhiệt độ 5°C ± 2°C.

2.2. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Mẫu trầm tích mặt được lấy ở khoảng từ bề mặt đến độ sâu 15 cm (bằng gầu múc, khối lượng mỗi mẫu khoảng 1 kg). Vị trí lấy mẫu (Hình 1) nằm trong vùng biển ven bờ của tỉnh Sóc Trăng, gần cửa Định An (sông Hậu đổ ra biển Đông) với tọa độ ghi ở Bảng 1. Thời gian thu mẫu tháng 3/2021.



Hình 1. Bản đồ vùng lấy mẫu trầm tích

Các mẫu trầm tích sau khi đưa về phòng thí nghiệm được loại bỏ các vật thể lạ (rác, sỏi, mảnh gỗ,...). Với mẫu trầm tích có hàm lượng nước quá cao, cần ly tâm mẫu để loại bỏ nước và trộn đều để đồng nhất mẫu trước khi đem phân tích. Mẫu phơi khô tự nhiên trong không khí, chia mẫu theo phương pháp ¼ hình nón và sàng qua rây có đường kính lỗ 2 mm để được mẫu dùng cho phân tích. Mẫu sau khi hong khô trong phòng thí

nghiệm được đựng trong túi nilon, đánh số và bảo quản lạnh ở nhiệt độ 4°C ± 2°C.

Bảng 1. Tọa độ mẫu trầm tích ven biển

STT	Tên mẫu	Tọa độ (Kinh độ, vĩ độ)	
1	S3	106°05'51,65"E	9°19'58,53" N
2	S4	106°11'12,32"E	9°24'17,90" N
3	S7	106°12'22,19"E	9°30'57,41" N
4	S112	106°11'28,67"E	9°25'59,13" N
5	S124	106°12'22,19"E	9°18'36,50" N
6	S139	106°04'21,80"E	9°30'14,80" N

2.3. Xác lập các thông số kỹ thuật của thiết bị GC-MS và tối ưu hóa điều kiện phân tích

Các thông số thiết bị và điều kiện đo được tối ưu hóa như trong Bảng 2.

Bảng 2. Thông số thiết bị và điều kiện vận hành GC-MS phân tích CH₃Hg

Thiết bị GC-MS	QP2010 plus, Shimadzu, Japan
Cột phân tích	Rxi 5Sil – MS (0.25µm x 0.25mm x 30m)
Chương trình nhiệt độ	65°C (giữ 1 phút), tăng 20°C/phút đến 90°C, tăng 8°C/phút đến 220°C (giữ 1.5 phút), tăng 10°C/phút đến 280°C (giữ 5 phút)
Tổng thời gian phân tích	31 phút
Tốc độ thẳng (linear velocity)	35,1 cm/giây; lưu tốc qua cột: 1,23mL/phút
Thể tích bơm	1µL
Chế độ bơm	Không chia dòng
Thời gian lấy mẫu	0,5 phút
Điều kiện vận hành khối phổ kế MS	
Khí mang	He
Nhiệt độ nguồn ion hóa (NCI)	240°C
Nhiệt độ bộ chuyển tiếp (interface)	280°C
Thời gian cắt dung môi	5,5 phút
Định lượng bằng chế độ	Chọn lọc ion (SIM)
Mảnh ion định lượng	m/z 281 (100%) [HgBr] ⁺
Mảnh ion tham chiếu	m/z 283 (69%) [HgBr] ⁺

2.4. Chiết tách methyl thủy ngân từ mẫu trầm tích biển

Quy trình chuẩn bị mẫu để phân tích CH_3Hg bằng thiết bị GC-MS được phát triển từ tài liệu [1, 2]. Theo đó, cân khoảng 5g mẫu trầm tích vào ống ly tâm 50mL có nắp, thêm vào ống chứa mẫu 5mL KOH 25% pha trong ethanol, lắc đều để toàn bộ mẫu được thấm ướt dung môi. Đặt ống mẫu vào bể siêu âm đã sẵn sàng ở nhiệt độ 40°C , và tiến hành rung siêu âm trong thời gian 30 phút. Quá trình chiết lỏng-rắn được lặp lại thêm một lần nữa. Tổng thể tích dung dịch sau khi ly tâm ở tốc độ 4500 rpm để tách pha khoảng 10mL. Sau khi dung dịch mẫu nguội đến nhiệt độ phòng, thêm vào dịch mẫu 10mL H_2SO_4 4M bão hòa CuSO_4 , 10mL KBr 4M và 5 mL toluene. Dung dịch hỗn hợp được lắc trên máy lắc với tốc độ 200 rpm trong vòng 10 phút. Sau khi thu pha hữu cơ, phần dung dịch lại được chiết tiếp 3 lần nữa với toluene, mỗi lần 3mL. Toàn bộ pha hữu cơ được thu vào ống ly tâm 50mL sạch đã được chuẩn bị trước đó. Tiến hành làm sạch dịch chiết bằng cách chiết ngược pha hữu cơ chứa CH_3Hg 3 lần, mỗi lần với 2mL dung dịch L-cysteine 1%. Thu toàn bộ pha nước vào ống ly tâm loại 50mL sạch khác. Thêm vào ống này 1,5mL dung dịch CuSO_4 bão hòa, 3mL KBr 4M. Chiết dung dịch này với toluene 3 lần, mỗi lần 3mL. Gộp toàn bộ pha hữu cơ thu được sau ly tâm ở tốc độ 4500 rpm vào cốc 25mL, tiến hành bay hơi dung môi bằng dòng khí N_2 đến khô kiệt. Định mức thể tích cuối 0,5mL bằng ethyl acetate. Lọc dung dịch qua màng lọc $0,22\mu\text{m}$ vào vial sắc kí, tiến hành xác định hàm lượng CH_3Hg thu được trên thiết bị GC-MS QP2010 plus với các thông số như Bảng 2.

Các dung dịch chuẩn CH_3HgCl trong khoảng nồng độ 0,2 - 2,8 $\mu\text{g/mL}$ được chuyển về dạng CH_3HgBr tương tự như qui trình chuẩn bị mẫu, bằng cách chiết ngược với tổng 6mL L-cystein 1%. Sau đó tiến hành các bước tương tự như trong quy trình.

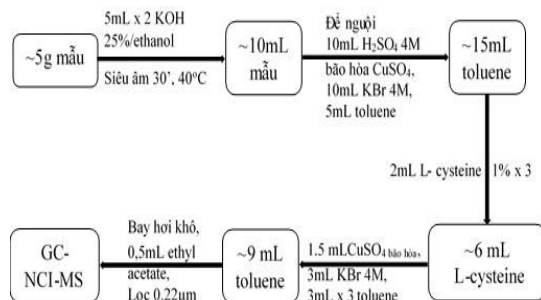
Mẫu CRM (IAEA-433) được chuẩn bị như quy trình chuẩn bị mẫu. Khối lượng mẫu CRM được cân khoảng 1,0 gam.

Các mẫu trắng quy trình được tiến hành song song để hiệu chuẩn tín hiệu đo.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chiết tách methyl thủy ngân

Đã có nhiều tác giả nghiên cứu quy trình xử lý mẫu trầm tích [1, 2, 8] để tách CH_3Hg sử dụng tác nhân acid hoặc kiềm. Khi nghiên cứu hiệu suất quá trình xử lý mẫu thông qua phép thêm chuẩn (spike) hoặc sử dụng kỹ thuật pha loãng đồng vị [18] kết hợp với GC-MS hoặc GC-ICP-MS, kết quả được khẳng định xử lý mẫu bằng kiềm (KOH) ưu việt hơn acid vì độ lặp lại và hiệu suất thu hồi CH_3Hg cao hơn [1]. Có lẽ KOH trong ethanol là một tác nhân nucleophin tấn công vào liên kết Cacbon-Hg của cation $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ để hình thành nên một liên kết trung gian CH_3HgOH . Và chất trung gian này có khả năng tan tốt trong dung môi methanol hoặc ethanol [2, 5, 13]. Trong nghiên cứu này, KOH 25% trong ethanol được lựa chọn để xử lý mẫu, tách CH_3Hg ra khỏi nền mẫu trầm tích biển. Các thông số tối ưu như thời gian xử lý mẫu 30 phút trong bể siêu âm, ở nhiệt độ 40°C đã được xác nhận qua thực nghiệm là tối ưu và được lựa chọn. Quá trình xử lý mẫu được tóm tắt như sơ đồ Hình 2.

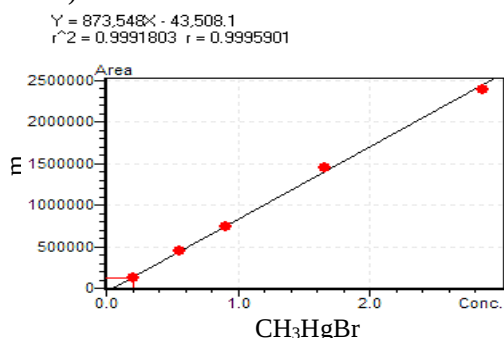


Hình 2. Sơ đồ xử lý và chiết tách CH_3Hg từ mẫu trầm tích

3.2. Đánh giá phương pháp phân tích

Độ thu hồi, độ lặp lại, độ tái lập và giới hạn phát hiện của phương pháp được thực hiện với 7 lần phân tích trên cùng một mẫu CRM (IAEA-433). Độ lặp lại và độ tái lập được đánh giá thông qua giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD). Giới hạn phát hiện của phương pháp được thiết lập trên cơ sở độ lệch chuẩn của 7 lần thí nghiệm lặp lại và giá trị thống kê t-student một phía với bậc tự do n-1 và mức ý nghĩa 99% [19]. Kết quả trong Bảng 3 cho thấy phương pháp có độ thu hồi, độ lặp lại và độ tái lập khá tốt khi so sánh với giá trị RSD tính theo hàm Horwitz. Khoảng tuyến tính được đánh giá từ 0,2 – 2,8 ng CH_3HgBr . Trong khoảng

tuyến tính này hệ số tương quan thu được >0,99 (Hình 3).



Hình 3. Đồ thị đường chuẩn định lượng CH_3Hg
 Bảng 3. Kết quả đánh giá phương pháp xác định

CH_3Hg	
Thông số đánh giá	Kết quả
Độ thu hồi (% R_{TB} , n=7)	91,4 ± 11,4
Độ lặp lại(*)% RSD_r	3,79
Độ tái lặp(**)% RSD_R	4,13
Giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL, n=7)	21,8 (µg/kg)
Giới hạn định lượng của phương pháp (MQL)	69,2 (µg/kg)

(*)Repeatability relative standard deviation, RSD_r ;

(**)Reproducibility relative standard deviation, RSD_R

Kết quả đánh giá độ thu hồi của CH_3HgBr đạt được ở mức khá tốt, phù hợp theo các tiêu chí đưa ra bởi một số tổ chức trên thế giới về việc thẩm định phương pháp khi nằm trong dải độ thu hồi 70 – 120% [20].

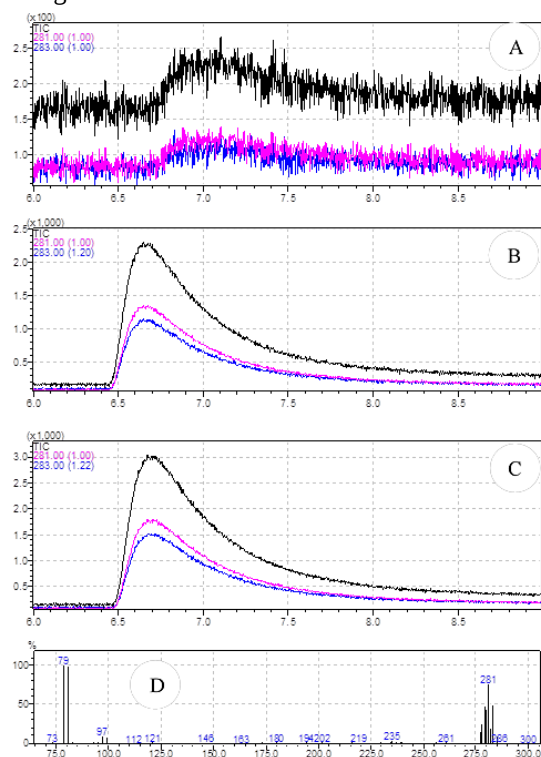
3.3. Phân tích một số mẫu trầm tích biển

Bảng 4. Hàm lượng CH_3Hg trong mẫu trầm tích biển

Tên mẫu	Hàm lượng CH_3Hg (µg/kg)	Hàm lượng Hg tổng số (µg/kg)
S3	26,2 ± 2,6	69,0 ± 5,8
S4	48,1 ± 4,3	240 ± 16,8
S7	27,9 ± 2,7	62,8 ± 5,4
S112	38,0 ± 3,5	170 ± 12,6
S124	31,1 ± 3,0	84,3 ± 6,9
S139	28,0 ± 2,7	63,1 ± 5,4

Kết quả phân tích các mẫu trầm tích thu tại khu vực biển ven bờ thuộc tỉnh Sóc Trăng được thể hiện ở Bảng 4. Trong đó, hàm lượng thủy ngân tổng số trong các mẫu trầm tích nói trên cũng được xác định (bằng phương pháp ICP-MS [21]) để kiểm tra sự có mặt của thủy ngân trong những mẫu trầm tích này. Phổ SIM và phổ khối của mẫu trắng,

mẫu phân tích (S3) và mẫu chuẩn được thể hiện trong Hình 4.



Hình 4. Phổ SIM và phổ khối của mẫu trắng, mẫu phân tích và các mẫu chuẩn

A - Phổ SIM của mẫu trắng;

B - Phổ SIM của mẫu S3;

C - Phổ SIM của mẫu CRM (IAEA-433)

D - Phổ khối của mẫu chuẩn

Độ không đảm bảo đo của số liệu phân tích được tính theo lan truyền U của: sai số cho phép của cân, pipet, sai số dụng cụ thủy tinh, độ không đảm bảo đo của CRM và độ thu hồi. Sự phân bố của hàm lượng CH_3Hg mặc dù cho hệ số tương quan khá cao với hàm lượng thủy ngân tổng số, nhưng đồ thị phân bố của các giá trị số dư của mô hình hồi qui phân bố không theo phân bố chuẩn do số liệu phân tích còn ít, do đó quan hệ nhân quả của 2 yếu tố này còn cần phải tiếp tục khảo sát và đánh giá.

Từ số liệu của Bảng 4 có thể thấy rằng các mẫu S3, S4, S7 lấy gần phía bờ kè chắn sóng, được phân loại là những mẫu bùn sét theo kết quả phân tích kích thước hạt [17], trong khi đó các mẫu S112, S124 và S139 lấy ở bãi biển liên tục bị ngập trong nước biển khi triều lên (2 lần một ngày), được phân loại là mẫu cát mịn [17]. Hàm lượng

CH₃Hg của mẫu S4 hơi cao hơn, trong khi 2 mẫu S3 và S7 chỉ xấp xỉ với mẫu cát ven biển. Hàm lượng CH₃Hg của các mẫu trầm tích biển ven bờ xác định được trong nghiên cứu này khá tương đồng ở cấp hàm lượng với kết quả của một số nghiên cứu khác tại vùng vịnh Trieste (biển Adriatic) là 16,9µg/kg (từ 0,02 đến 60,1µg/kg), hay tại vịnh Taranto (biển Ionian thuộc Địa Trung Hải) là 10,8µg/kg (từ 1,0 đến 40,0µg/kg) [22]. Tuy vậy, số liệu phân tích thu được trong nghiên cứu này còn hạn chế về số lượng mẫu, mới là kết quả ban đầu về hàm lượng methyl thủy ngân trong mẫu trầm tích khu vực ven biển cửa Định An (sông Hậu) thuộc tỉnh Sóc Trăng. Việc nghiên cứu mở rộng với các vị trí khác trong vùng khảo sát sẽ được thực hiện trong thời gian tới theo chương trình hợp tác nghiên cứu về biển với phòng thí nghiệm nghiên cứu môi trường biển quốc tế.

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã khảo sát chọn lựa điều kiện chiết tách mẫu trầm tích và xác định methyl thủy ngân bằng phương pháp GC-MS. 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 21,8 µg CH₃HgBr/kg và 69,2 µg CH₃HgBr/kg, độ thu hồi nằm trong khoảng từ 80 % đến 102%, thỏa mãn yêu cầu của AOAC cho mức nồng độ µg/kg (ng/g), đồng thời các giá trị RSD đều nhỏ hơn 15%. Như vậy, phương pháp phân tích đã cho độ chụm và độ đúng khá tốt, kết quả phân tích đủ tin cậy để áp dụng trong phân tích mẫu trầm tích. Hàm lượng methyl thủy ngân trong một số mẫu trầm tích ven biển cửa Định An (sông Hậu) thuộc tỉnh Sóc Trăng, khá thấp so với ngưỡng cho phép về chất lượng trầm tích (nước mặn) tại Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 43:2017 với hàm lượng thủy ngân tổng số là 0,7 mg/kg.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn nhiệm vụ cấp cơ sở mã số CS/22/10-03 của Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

- [1] Caricchia AM, Minervini G, Soldati P, Chiavarini S, Ubaldi C, Morabito R, (1997). GC-ECD determination of methylmercury in sediment samples using a SPB-608 capillary column after alkaline digestion. *Microchem. Journal*, **55**(1), 44–55;
- [2] Trịnh Thị Thủy, Lê Thị Trinh, Dương Tuấn Hưng, Vũ Đức Lợi, (2017). Khảo sát quy trình phân tích metyl thủy ngân trong trầm tích trên thiết bị sắc ký khí GC-ECD. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **22**(4), 13-21;
- [3] Duong Tuan Hung, Nguyen Thi Van, Hoang Thi Huong Thao, Vu Duc Loi, Chu Dinh Binh, Phan Thanh Phuong, (2023). Mercury speciation analysis: methodology and case studies. Conference Proceedings, *The 8th Analytica Vietnam Conference*, Ho Chi Minh city, Apr. 19-20, 119-138;
- [4] Sander S, (2019). Water quality monitoring and contaminant analysis and the importance and systematics of quality assurance procedures in contaminant monitoring, Marine Environmental Studies Laboratory, IAEA-NAEL, Monaco. *Lecture at Regional Training Workshop on Isotope Hydrology and Contaminant Monitoring VINATOM-IAEA Collaborating Center*, Hanoi, Vietnam, June, 17-21;
- [5] Maggi C, Berducci MT, Bianchi J, Giani M, Campanella L, (2009). Methylmercury determination in marine sediment and organisms by Direct mercury analyser. *Anal. Chim. Acta*, **641**(1-2), 32–36;
- [6] Shigeta K, Tao H, Nakagawa K, Kondo T, and Nakazato T, (2018). A simple and robust method for determination of alkylmercury in seawater and industrial wastewater by phenylation pretreatment combined with GC-MS. *Analytical Sciences*, **34**(2), 227-233;
- [7] Liang L, Horvat M, Cernichiari E, Gelein B, Balogh S, (1996). Simple solvent extraction technique for elimination of matrix interferences in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation-gas chromatography-cold vapor atomic

fluorescence spectrometry. *Talanta*, **43(11)**, 1883-1888;

[8] Yu X, He Q, Li Y, He H, and Zhang J, (2019). Atomic fluorescence spectrometric detection of methylmercury in seawater at sub ng/L level by UV-induced atomization of gaseous methylethylmercury after NaBEt₄ derivatization with purge and trap preconcentration and gas chromatography separation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **152**, 1–5;

[9] Valsecchi L, Roscioli C, Schiavon A, Marziali L, (2021). Methylmercury determination in freshwater biota and sediments: Static headspace GC-MS compared to direct mercury analyzer. *Methods X*, **8**, 101581;

[10] Hu GL, Wang XR, Wang YR, Xi C, and Li J, (1997). Determination of Methylmercury in Waters using sodium tetraphenylborate derivatization/ solvent extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Anal. Lett.*, **30**, 2579;

[11] Taylor VF, Carter A, Davies C, and Jackson BP, (2011). Trace-level automated mercury speciation analysis. *Anal. Methods*, **3(5)**, 1143;

[12] Rodrigues JL, Alvarez CR, Farinas NR, Nevado JJB, Barbosa F, and Martin-Doimeadios RCR, (2010). Mercury speciation in whole blood by gas chromatography coupled to ICP-MS with a fast microwave-assisted sample preparation procedure. *J. Anal. At. Spectrom.*, **26(2)**, 436;

[13] Watanabe T, Kikuchi H, Matsuda R, Hayashi T, Akaki K, and 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;

[14] Triệu Quốc An, Trần Phương Huy, Nguyễn Văn Đông, (2013). Nghiên cứu xác định methyl thủy ngân trong bùn lắng bằng phương pháp sắc ký khí ghép nối đầu dò huỳnh quang nguyên tử. *Tạp chí phát triển KH&CN*, **16(2)**, 53-58;

[15] Suvarapu LN, Seo YK and Baek SO, (2013). Speciation and determination of mercury

by various analytical techniques. *Rev. Anal. Chem.*, **32(3)**: 225–245;

[16] Cano-Pavon JM, García De Torres A, Sánchez-Rojas F, and Cañada-Rudner P, (2006). Analytical methods for mercury speciation in environmental and biological samples - An overview. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **75(1-2)**, 93-106;

[17] Phan Quang Trung và cộng sự, (2023). Báo cáo tổng kết đề tài khoa học – công nghệ cấp Bộ (mã số ĐTCB.07/20/VNCHN), Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ;

[18] Castillo A, Rodriguez-Gonzalez P, Centineo G, Roig-Navarro AF, and Alonso JIG, (2019). Multiple spiking species-specific isotope dilution analysis by molecular mass spectrometry: simultaneous determination of inorganic mercury and methylmercury in fish tissues. *Anal. Chem.*, **82(7)**, 2773–2783;

[19] Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, (1996). Analytical detection limit guidance & Laboratory guide for determination method detection limits, *April PUBL-TS-056-96*, [http://www.iatl.com/content/file/LOD Guidance Document.pdf](http://www.iatl.com/content/file/LOD%20Guidance%20Document.pdf);

[20] European commission - EC, (2021). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Directorate-general for health and food safety, *SANTE/11312/2021*, <https://www.accredia.it/en/documento/guidance-sante-11312-2021>;

[21] Zhang S and Zhou M, (2020). Comparison of DMA-80 and ICP-MS combined with closed-vessel microwave digestion for the determination of mercury in coal. *Hindawi Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **2020(6)**, 1-9;

[22] Beldowski J, Miotk M, Beldowski M, Pempkowiak J, (2014). Total methyl and organic mercury in sediments of the southern Baltic sea. *Marine Pollution Bulletin*, **87(1-2)**, 388-395;