

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG As(III) TRONG MẪU NƯỚC NGẦM
BẰNG PHƯƠNG PHÁP CE- C⁴D SỬ DỤNG KỸ THUẬT LÀM GIÀU
DỰA TRÊN SỰ KHÁC BIỆT VỀ pH GIỮA 2 VÙNG MẪU**

Đến tòa soạn 23-1-2017

Đoàn Thị Hải Yến, Nguyễn Thị Liên, Phạm Tiến Đức,

Phạm Thị Ngọc Mai, Nguyễn Thị Ánh Hoàng

Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Nguyễn Văn Anh

Khoa Công nghệ môi trường, trường Đại học Thủ đô Hà Nội

Nguyễn Xuân Trường

Viện Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

**DETERMINATION OF As(III) IN GROUNDWATER BY CE-C⁴D USING
DYNAMIC pH JUNCTION ONLINE PRECONCENTRATION**

Online preconcentration followed by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection (CE-C⁴D) was evaluated as an approach for the determination of arsenite –As(III)– in groundwater samples. The running buffer employed consisted of 14 mmol/L arginine and 100 mmol/L 3-(Cyclohexylamino)-1-propanesulfonic acid (pH 9.6). Formic acid 15mM was found to be the optimal sample matrix. Under these optimized conditions, the limit of detection (LOD) was 2,96µg/L and the recovery was approximately 100%. The developed analytical procedure was applied to analyze four water samples taken from Hanoi water supply number 2 joint stock company.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay sự phát triển của các ngành công nghiệp hoá, hiện đại hoá đã dẫn tới tình trạng ô nhiễm bầu không khí và nguồn nước sông, hồ, nước ngầm một cách trầm trọng, gây ảnh hưởng xấu tới sức khỏe của con người. Trong đó, ô

nhiễm asen trong nước ngầm hiện đang là mối quan tâm không chỉ ở Việt Nam mà còn cả trên thế giới [1]. Trong môi trường nước, asen tồn tại ở cả dạng vô cơ và hữu cơ với nhiều trạng thái oxi hóa khác nhau. Theo các số liệu nghiên cứu được về cơ chế giải phóng As từ

trong trầm tích vào nước ngầm, môi trường nước ngầm ở Việt Nam chủ yếu có tính khử [2]. Do vậy, tiểu phân As vô cơ chủ yếu trong nước ngầm ở Việt Nam là As(III). Do đó, việc xác định hàm lượng Asen trong nước ngầm, đặc biệt là xác định dạng As(III) trước khi khai thác là yêu cầu cấp thiết, nhằm góp phần cung cấp nguồn nước sạch, đảm bảo sức khỏe của người dân.

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp khác nhau để xác định hàm lượng asen tổng cũng như các dạng asen như phương pháp phổ hấp thụ phân tử (UV-VIS), phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF- AAS), phương pháp phổ khối plasma cảm ứng (ICP-MS), phương pháp điện hóa, sắc ký và phương pháp điện di mao quản [3,4,5]... Trong đó, điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc được biết đến là một phương pháp có nhiều ưu điểm như trang thiết bị nhỏ gọn, thao tác, vận hành đơn giản, chi phí thấp. Vì thế, với mục tiêu hướng đến phát triển một phương pháp đơn giản, hiệu quả, không chỉ phù hợp cho việc phân tích hàm lượng Asen trong phòng thí nghiệm mà còn có thể tối ưu hóa thiết bị cho mục đích phân tích các dạng asen vô cơ, đặc biệt là As(III) ngay tại hiện trường, phương pháp điện di mao quản đã được lựa chọn trong nghiên cứu này. Theo quy định hiện hành, giới hạn cho phép về hàm lượng As là $50\mu\text{g/l}$ đối với nước ngầm (nước dưới đất) (QCVN 09-MT:2015/BTNMT) và $10\mu\text{g/l}$ đối với nước uống (QCVN 01: 2009/ BYT) [6,7]. Quy định này đặt ra yêu cầu phải có kỹ thuật phù hợp để cải thiện giới hạn phát hiện của phương pháp, đáp ứng nhu cầu phân tích thực tế. Chính vì vậy, kỹ thuật làm giàu trực tiếp trên cột mao quản dựa trên sự khác biệt về pH giữa hai vùng mẫu (dynamic pH junction) đã được lựa chọn nghiên cứu trong bài báo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ, thiết bị, hóa chất

Nghiên cứu sử dụng thiết bị điện di mao quản với detector đo độ dẫn không tiếp xúc kiểu kết nối tụ điện (CE- C^4D) được thiết kế, chế tạo tại Việt Nam trên cơ sở sự phối hợp giữa công ty 3Sanalysis (<http://www.3sanalysis.vn/>) và nhóm nghiên cứu của GS. Peter Hauser (khoa Hóa, trường Đại học Basel, Thụy Sĩ). Hiện nay, hệ thiết bị này đang được tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện và phát triển ứng dụng tại bộ môn Hóa phân tích, khoa Hóa, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN.

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là hóa chất có độ tinh khiết phân tích của Merck, Sigma hoặc Fluka, bao gồm: NaAsO_3 , $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, muối Mohr, axit formic, axit acetic, axit oxalic, axit maleic, axit clohydric, 1,10-Phenanthronin, L- Arginine ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$), L- Histidine ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$), Tris (hydroxymethyl) aminomethane, 3-(Cyclohexylamino)-1-propanesulfonic acid (CAPS), 2-(N-Morpholino)ethanesulfonic acid, 4-Morpholineethanesulfonic acid (MES), 3-(N-Morpholino) propanesulfonic acid, 4-Morpholinepropanesulfonic acid (MOPS), 2-(Cyclohexylamino) ethanesulfonic acid (CHES).

Một số dụng cụ, thiết bị thông thường khác trong phòng thí nghiệm.

2.2. Phương pháp phân tích

2.2.1. Kỹ thuật làm giàu sử dụng sự khác biệt về pH giữa hai vùng mẫu trong phân tích As(III) bằng CE- C^4D kiểu phân cực ngược

Kỹ thuật làm giàu As(III) sử dụng sự khác biệt về pH giữa hai vùng mẫu (dynamic pH junction) được tiến hành như sau: As(III) được pha trong nền mẫu axit có pH thấp và pha động điện di có pH cao. Trong môi trường axit có pH thấp, As(III) tồn tại dưới dạng phân tử trung hòa nên không bị điện di; khi

tiến hành phân cực ngược (áp thế dương vào đầu bơm mẫu) dưới tác dụng của dòng điện di thẩm thấu (EOF), các phân tử này sẽ bị kéo tới vùng ranh giới giữa hai vùng (vùng mẫu và vùng đệm). Tại đây, có sự thay đổi trạng thái của As(III) từ dạng phân tử trung hòa sang dạng anion H_2AsO_3^- . Như vậy, tại bề mặt ranh giới giữa hai vùng mẫu không chỉ có sự tập trung của chất phân tích mà còn có sự thay đổi tốc độ điện di của chúng, điều này giúp làm giàu vùng mẫu. Hơn nữa, kỹ thuật này còn hạn chế ảnh hưởng của các anion cơ bản với hàm lượng cao có trong mẫu nước ngầm khi vùng anion này có thời gian di chuyển sau As(III); đồng thời loại bỏ các cation ra khỏi vùng mẫu [8]. Hệ số làm giàu được tính theo công thức $k=b/a$ (trong đó: k là hệ số làm giàu, b là chiều cao pic (mV) trong điều kiện nền mẫu axit - có làm giàu, a là chiều cao pic (mV) trong điều kiện nền mẫu nước - không làm giàu).

2.2.2. Quy trình xử lý mẫu

Các mẫu nước ngầm được lấy ở các vị trí có nghi nhiễm asen do Công ty cổ phần nước sạch số 2, Gia Lâm, Hà Nội cung cấp.

Sau khi tham khảo tài liệu [9] và nghiên cứu khảo sát, quy trình xử lý mẫu nhằm phân tích các dạng As trong mẫu nước được thực hiện như sau:

- Xác định As(III): Mẫu nước ngầm sau khi lọc sẽ được thêm một lượng dư thuốc thử 1,10- phenanthronin vào để tạo phức với Fe^{2+} nhằm tránh hiện tượng asen bị hấp phụ lên bề mặt của kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, gây giảm tín hiệu As(III). Dung dịch này sau đó được phân tích ngay trên thiết bị CE- C^4D .
- Xác định As(V): Sử dụng KI 10^{-3}M khử As(V) về As(III) trong môi trường axit HCl 0,9M, thủy phân trong 90 phút trên bếp cách thủy. Sau đó, tiến hành phân tích theo quy trình tối ưu cho As(III) trên thiết bị CE- C^4D , xác định

được tổng nồng độ As(III) và As(V). Từ đó tính được hàm lượng As(V) trong mẫu.

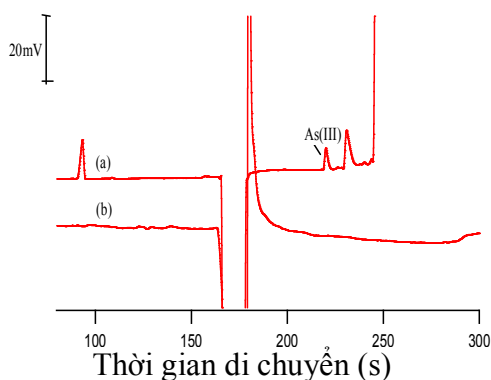
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

2.3. Nghiên cứu khảo sát tối ưu điều kiện phân tích As(III) trên thiết bị CE- C^4D

Việc nghiên cứu, tối ưu điều kiện phân tích As(III) được thực hiện bằng cách cố định các điều kiện còn lại và thay đổi một trong các điều kiện phân tích cần khảo sát dưới đây: As(III) $40\mu\text{mol/l}$ được khảo sát pha trong các axit axetic, formic, clohydric, maleic và oxalic 15mM; dung dịch đệm điện di: Arg/CAPS; bơm mẫu thủy động lực học kiểu xiphông ở độ cao 20cm trong 60s, mao quản đường kính trong $50\mu\text{m}$, tổng chiều dài 60cm, chiều dài hiệu dụng 48cm, điện thế tách +20kV.

2.3.1. Khảo sát lựa chọn thành phần dung dịch đệm điện di

Axit aseno có giá trị $\text{pK}_a = 9,2$ do đó As(III) tồn tại chủ yếu ở dạng mang điện H_2AsO_3^- trong khoảng giá trị pH lệch 1 đơn vị so với pK_a . Do đó, để phân tích As(III) dưới dạng anion, dung dịch đệm điện di phải có môi trường pH $\geq 9,2$, nhưng không được quá cao vì sẽ ảnh hưởng đến tín hiệu nhiễu nền trong phương pháp CE- C^4D . Các hệ đệm hữu cơ có khả năng tạo đệm tốt trong khoảng pH này và đáp ứng yêu cầu của phương pháp CE- C^4D bao gồm arginine kết hợp với một trong các thành phần CAPS, MES, MOPS và CHES. Vì vậy, để khảo sát ảnh hưởng của thành phần dung dịch đệm điện di đến hiệu quả của quá trình phân tích As(III), các dung dịch đệm có pH = 9,2 đã được nghiên cứu bằng cách thay đổi tỷ lệ thành phần Arg và CAPS, MES, MOPS, CHES tương ứng. Kết quả khảo sát được thể hiện trong Hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của thành phần dung dịch đệm điện di đến tín hiệu As (III)

(a) As(III)/ Axit 15mM, đệm Arg 6mM: CAPS 95mM, pH= 9,2

(b) As(III)/ Axit 15mM, đệm Arg: (MES, CHES, MOPS), pH= 9,2

Kết quả trong Hình 1 cho thấy, khi sử dụng dung dịch đệm Arg/CAPS (pH = 9,2), tín hiệu As (III) thu được khá sắc nét, ngay sau tín hiệu của dòng

Bảng 1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch đệm đến tín hiệu và hệ số làm giàu (k) của As (III)

pH	Arg: CAPS	H ₂ O	HCOOH 15mM		CH ₃ COOH 15mM		HCl 15mM		Axit oxalic 15mM		Axit maleic 15mM	
		a	b	k	b	k	b	k	b	k	b	k
9,20	6:95	4,70	4,98	1,06	5,66	1,20	4,21	0,90	0,00	0,00	0,00	0,00
9,50	14:120	4,44	5,58	1,26	9,80	2,21	4,54	1,02	7,40	1,67	8,22	1,85
9,60	14:100	4,52	6,63	1,47	6,46	1,43	3,38	0,75	8,57	1,90	9,60	2,12
9,70	14:80	4,89	6,87	1,40	6,85	1,40	8,17	1,67	6,66	1,36	0,00	0,00
9,80	14:60	5,37	6,25	1,16	6,61	1,23	7,30	1,36	8,06	1,50	8,19	1,53
10,00	14:40	6,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Kết quả phân tích thu được trong Bảng 1 cho thấy, khi giá trị pH tăng từ 9,2 lên 10,0 thì hệ số làm giàu có xu hướng tăng lên và đạt giá trị cao nhất ở pH = 9,6 với đa số nền axit, sau đó giảm đi. Tại pH =9,6, tín hiệu pic As (III) thu được khá cân đối, hệ số làm giàu tương đối cao và ổn định khi pha As(III) trong các nền axit: formic, axetic, oxalic,

EOF, còn khi sử dụng các hệ dung dịch đệm khác thì không cho tín hiệu As(III). Do vậy, dung dịch đệm Arg: CAPS (pH ≥9,2) được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH của dung dịch đệm Arg/CAPS

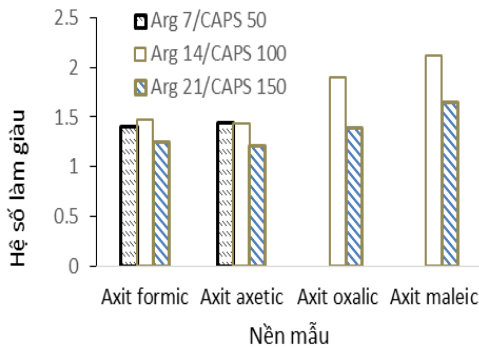
pH của dung dịch pha động điện di là một trong những yếu tố có ảnh hưởng rất lớn đến kết quả của quá trình phân tích. Nó không chỉ quyết định sự hình thành, cường độ dòng EOF mà còn quyết định đến dạng tồn tại của chất phân tích. Tiến hành khảo sát tín hiệu thu được cũng như hệ số làm giàu As (III) tại các giá trị pH khác nhau trong khoảng từ 9,2 đến 10,0 của dung dịch đệm bằng cách thay đổi tỷ lệ nồng độ Arg/CAPS tương ứng. Kết quả khảo sát được thể hiện trong Bảng 1.

maleic. Ngược lại, khi pha As(III) trong nền mẫu axit clohydric, tại hầu hết các giá trị pH của dung dịch đệm điện di, tín hiệu As(III) gần như không có sự thay đổi so với trong nền mẫu nước de-ion hoặc thậm chí là giảm đi, nghĩa là chất phân tích không được làm giàu. Hơn nữa, trong điều kiện này, nhiều đường nền lớn, độ ổn định kém do axit

clohydric có độ dẫn cao. Như vậy, dung dịch đệm Arg/CAPS (pH = 9,6) cùng với điều kiện As(III) pha trong một trong các nền axit formic, axetic, oxalic, maleic được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của độ dẫn dung dịch đệm Arg/CAPS ở pH = 9,6

Độ dẫn dung dịch đệm là một trong những yếu tố có ý nghĩa quyết định đến chiều cao tín hiệu cũng như khả năng làm giàu chất phân tích. Trong bài báo này, các dung dịch đệm có độ dẫn khác nhau được khảo sát bao gồm các tỉ lệ nồng độ Arg/CAPS như sau: 7/50; 14/100 21/150 (mM/mM).

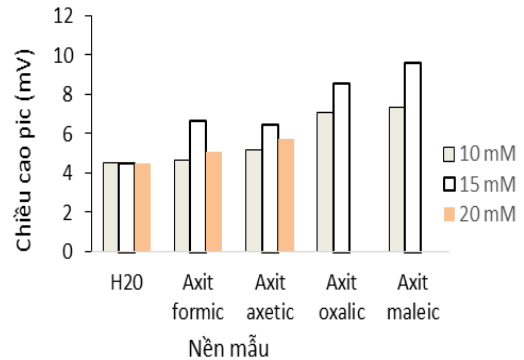


Hình 2. Ảnh hưởng của độ dẫn dung dịch đệm điện di đến hệ số làm giàu As(III)

Kết quả khảo sát cho thấy khi tỷ lệ pha động tăng (độ dẫn đệm điện di tăng), chiều cao pic As(III) và hệ số làm giàu giảm, tín hiệu nhiễu đường nền tăng. Điều này hoàn toàn hợp lý vì chiều cao pic tỉ lệ với sự chênh lệch độ dẫn giữa dung dịch chất phân tích với đệm điện di. Sự chênh lệch này càng lớn thì tín hiệu pic As(III) càng lớn. Do đó, khi độ dẫn của dung dịch đệm tăng, chiều cao tín hiệu As sẽ giảm đi tương ứng. Tại tỷ lệ pha động điện di Arg 14mM: CAPS 100mM, tín hiệu Asen cao nhất. Do đó, tỷ lệ pha động điện di Arg 14: CAPS 100 (mM/mM) được lựa chọn là điều kiện tối ưu cho quy trình phân tích này.

2.3.4. Khảo sát nồng độ axit

Việc thay đổi nồng độ axit trong nền mẫu đồng nghĩa với việc thay đổi pH của mẫu, điều này ảnh hưởng rất lớn đến hiệu ứng làm giàu. Hình 3 thể hiện kết quả khảo sát tín hiệu As(III) được thực hiện bằng cách pha As(III) trong các nền mẫu: axit formic, axit axetic, axit maleic và axit oxalic với ba mức nồng độ 10; 15 và 20 mM.



Hình 3. Ảnh hưởng của loại và nồng độ axit trong nền mẫu đến chiều cao tín hiệu As(III)

Kết quả Hình 3 cho thấy, tín hiệu As(III) tăng khi nồng độ axit tăng và nồng độ axit 15 mM cho tín hiệu As(III) cao nhất. Tuy nhiên khi nồng độ axit lớn hơn 15mM, tín hiệu của pic axit quá lớn làm giảm khả năng phân tách giữa pic As(III) với tín hiệu khác trong nền mẫu, gây che phủ pic asen. Ngoài ra, khi nồng độ axit trong mẫu quá cao (pH mẫu thấp, nồng độ H⁺ lớn) làm giảm giá trị pH của dung dịch pha động điện di, ảnh hưởng rất lớn tới quá trình phân tích. Mặt khác, khi pH của nền mẫu không phù hợp (quá lớn hoặc quá nhỏ) sẽ dẫn tới sự chuyển hóa trạng thái oxi hóa của chất phân tích tại ranh giới giữa hai vùng đệm xảy ra không hoàn toàn dẫn đến làm giảm hiệu quả của kỹ thuật làm giàu. Do đó, nồng độ axit 15mM cho kết quả hệ số làm giàu As(III) cao nhất, đã được lựa chọn là điều kiện tối ưu và sử dụng ở các khảo sát tiếp theo.

2.3.5. Khảo sát thời gian bơm mẫu, thể tích và chiều dài hiệu dụng của mao quản

Các yếu tố thời gian bơm mẫu và chiều dài hiệu dụng của mao quản được nghiên cứu đồng thời với các khoảng thời gian bơm mẫu từ 30 đến 80s tùy thuộc vào chiều dài hiệu dụng mao quản là 46; 48 hay 50cm. Kết quả khảo sát cho thấy tín hiệu As(III) tăng tỷ lệ với thời gian bơm mẫu. Tuy nhiên, khi thời gian bơm mẫu tăng lên đến 70s, tín hiệu của các anion axetat, oxalat, maleat đã bắt đầu che phủ tín hiệu As(III). Trong khi đó, đối với nền mẫu axit formic 15mM, ở điều kiện thời gian bơm mẫu 75s với chiều dài hiệu dụng mao quản 50cm, tín hiệu asen là lớn nhất trong số các điều kiện đã từng khảo sát và hệ số làm giàu đạt được cũng khá cao (1,93 lần). Ngoài ra, khi tăng thế tách từ +10 đến +20kV, chiều cao tín hiệu As(III) giảm, song pic nhọn và cân đối hơn. Tại thế +15kV tín hiệu As(III) thu được rất tốt, pic cân đối. Do đó, để đảm bảo độ nhạy, độ chọn lọc và khả năng làm giàu chất phân tích, các điều kiện: thế +15kV, thời gian bơm mẫu 75s, chiều dài hiệu dụng mao quản 50cm và nền mẫu axit formic 15mM được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

2.4. Đánh giá phương pháp phân tích

Với các điều kiện tối ưu thu được, đường chuẩn As(III) được xây dựng trong khoảng nồng độ 10-280 μ g/l. Phương trình đường chuẩn có hệ số tương quan tuyến tính tốt $r^2 = 0,9997$. Kết quả thống kê so sánh hệ số a của phương trình hồi quy với giá trị 0 cho $F_{\text{tính}} < F_{\text{tra bảng}}(0,95; 4; 5)$ cho thấy giá trị a và 0 khác nhau không có ý nghĩa thống kê, hay phương pháp xác định As(III) không mắc sai số hệ thống. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của As(III) tương ứng là 2,96 và 9,87 μ g/l.

Đề xác định độ đúng và độ lặp lại của quy trình phân tích, tiến hành phân tích mẫu thêm chuẩn (với nền mẫu nước Lavie) ở 02 mức nồng độ As(III) khác

nhau trong các điều kiện tối ưu đã nghiên cứu. Kết quả cho thấy: độ lặp lại và hiệu suất thu hồi (H) đạt được là RSD= 7,84% (H= 101,50%) và RSD= 1,08% (H= 99,32%) tương ứng với hai mức nồng độ là 10 μ g/l và 130 μ g/l. Như vậy, giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) và hiệu suất thu hồi đối với As(III) đều nằm trong giới hạn cho phép của AOAC [10] cho thấy phương pháp đáp ứng yêu cầu phân tích.

2.5. Phân tích mẫu thực tế

Nghiên cứu phân tích 04 mẫu nước ngầm lấy ở các vị trí nghi nhiễm của Công ty cổ phần nước sạch số 2, Gia Lâm, Hà Nội được xử lý theo quy trình ở mục 2.2.2 và được phân tích điện di với điều kiện tối ưu cho As(III). Kết quả được chỉ ra ở Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích hàm lượng As trong mẫu thực tế

Ký hiệu mẫu	As(III) (μ g/l)	As(V) (μ g/l)	As tổng (μ g/l)
DX1	121 $\pm$ 6	77 $\pm$ 6	198 $\pm$ 3
DX2	42 $\pm$ 4	144 $\pm$ 4	186 $\pm$ 3
DX3	57 $\pm$ 4	151 $\pm$ 4	208 $\pm$ 4
DX4	41 $\pm$ 5	184 $\pm$ 5	225 $\pm$ 4

Kết quả phân tích ở Bảng 2 cho thấy tất cả 04 mẫu có phát hiện chất phân tích đều có chứa hàm lượng asen vượt quá giới hạn cho phép của Bộ y tế và Bộ tài nguyên môi trường về quy định hàm lượng asen trong nước uống là 10 μ g/l và quy định hàm lượng asen trong nước ngầm là 50 μ g/l.

4. KẾT LUẬN

Đề tài đã nghiên cứu, tối ưu thành công quy trình xác định hàm lượng As(III) trong mẫu nước ngầm bằng phương pháp CE- C⁴D sử dụng kỹ thuật làm giàu dựa trên sự khác biệt về pH giữa 2 vùng mẫu. Các điều kiện ảnh hưởng đến quy trình phân tích như thành phần, nồng độ, pH dung dịch đệm điện di, thời gian bơm mẫu và điện thế tách đã được nghiên cứu một cách hệ thống. Phương pháp phân tích đạt được độ lặp

lại và độ thu hồi tốt, giới hạn phát hiện đạt được với As(III) là 2,96 µg/l cho thấy phương pháp đáp ứng được yêu cầu phân tích arsen trong mẫu nước uống và nước ngầm. Đề tài cũng đã phân tích hàm lượng hai dạng arsen vô cơ trong 04 mẫu nước ngầm lấy ở các vị trí nghi nhiễm arsen do Công ty cổ phần nước sạch số 2 Hà Nội cung cấp cho thấy hàm lượng As vượt quá quy định cho phép.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Postma D (2005), *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd. Kgs. Lyngby : A.A. Balkema Publishers .
2. S. B. Rasul, A. K. M. Munir, Z. A. Hossain, A. H. Khan, M. Alauddin and A. Hussam (2002), “*Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh*”, *Talanta*, Volume 58, Issue 1, pp 34- 43 .
3. Lisia Maria Gobbo Santos, Silvana do Couto Jacob (2009), “*Optimization and validation of a methodology to determine total arsenic, As(III) and As(V), in water samples, through graphite furnace atomic absorption spectrometry*”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 29(1): 120- 123 .
4. S. Pansamut, G. Wattayakorn (2009), “*Determination of arsenic in water and sediment from Thailand using inductively coupled plasma mass spectrometry*”, *Journal of Environmental research and*

development, Vol.3 No. 3.

5. Huong Thi Anh Nguyen, Pavel Kuban, Viet Hung Pham, Peter C. Hauser (2007), “*Study of the determination of inorganic arsenic species by CE with capacitively coupled contactless conductivity detection*”, *Electrophoresis*, 28, 3500–3506.
6. QCVN 01:2009/ BYT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống.
7. QCVN 09-MT:2015/BTNMT, quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước dưới đất.
8. Jafariah Jaafar, Zildawarni Irwan, Rahmalan Ahamad, Shigeru Terabe, Tohru Ikegami, Nobuo Tanaka (2006), “*Online preconcentration of arsenic compounds by dynamic pH junction-capillary electrophoresis*”, *Journal of Separation Science*, 30, pp.391–398.
9. Nguyễn Kim Diễm Mai, Dương Hồng Anh (2015), “*Nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion nền cơ bản tới quá trình phân tích As(III) trong nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc với kỹ thuật bơm mẫu điện động học và biện pháp khắc phục*”, *Tạp chí phân tích Hóa lý và sinh học*, Tập 20, số 2, trang 14-19.
10. AOAC (2002), “*Guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals*”, *AOAC International*, 1-38.