

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**  
----- □ -----

**Nguyễn Thị Ánh Hương**

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CÁC DẠNG ASEN VÔ CƠ  
TRONG NƯỚC NGẦM BẰNG PHƯƠNG PHÁP  
ĐIỆN DI MAO QUẢN SỬ DỤNG DETECTOR  
ĐỘ DẪN KHÔNG TIẾP XÚC**

Chuyên ngành:           **Hóa phân tích**  
Mã số:                   **62 44 29 01**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**Hà Nội - 2010**

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học quốc gia Hà Nội  
và  
Khoa Hóa học - Trường Đại học Basel - Thụy sĩ

Người hướng dẫn khoa học: **GS. TS. Phạm Hùng Việt**

Phản biện 1: **GS. TS. Lê Quốc Hùng**

Viện Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam

Phản biện 2: **PGS. TS. Dương Quang Phùng**

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Phản biện 3: **PGS. TS. Nguyễn Văn Ri**

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Nhà nước họp tại Phòng Hội thảo - Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội vào hồi 9 giờ 00 ngày 17 tháng 6 năm 2010.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Hà Nội
- Trung tâm Thông tin - Tư liệu - Đại học Quốc Gia Hà Nội

## A. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Phương pháp điện di mao quản đã và đang được phát triển mạnh mẽ trong những năm gần đây. Phương pháp này có ưu điểm là thiết bị tương đối đơn giản, chi phí thấp và đặc biệt có thể chế tạo thu nhỏ phục vụ cho mục đích phân tích tại hiện trường. Ngoài ra, thiết bị điện di mao quản có thể tích hợp với nhiều loại detector khác nhau như detector quang phổ hấp thụ phân tử (UV-Vis), huỳnh quang, khối phổ, điện hóa (đo dòng, đo thế và độ dẫn),... nên sẽ có khả năng nhận dạng và định lượng các chất một cách khá chọn lọc. Phương pháp điện di mao quản đã được ứng dụng từ khá lâu để phân tích các hợp phần sinh học như axit amin, protein,... và gần đây có rất nhiều ứng dụng trong phân tích các hợp chất hữu cơ và vô cơ [16, 43, 52, 91].

Trong hơn một thập kỷ vừa qua, một kỹ thuật phát hiện mới dùng cho phương pháp điện di mao quản đã được công bố là detector độ dẫn không tiếp xúc (CCD) [54, 55, 82, 103]. Detector này đơn giản hơn detector đo quang nói chung, ít phức tạp và chi phí tương đối thấp so với kỹ thuật plasma cảm ứng ghép nối với khối phổ (ICP-MS). Detector này cũng cho độ nhạy tương đối tốt với hầu hết các hợp phần vô cơ, hơn nữa, các ứng dụng của nó không giới hạn chỉ cho các hợp phần vô cơ mà còn ứng dụng khá nhiều cho các hợp phần hữu cơ và sinh học. Phương pháp điện di mao quản với detector độ dẫn không tiếp xúc kiểu kết nối tụ điện (CE-C<sup>4</sup>D) cũng đã được áp dụng thành công cho việc phân tích các kim loại nói chung [16, 52, 61] và phân tích riêng rẽ các dạng selen [60] và crom [59] nói riêng. Điều này mở ra khả năng ứng dụng của phương pháp trong việc phân tích tổng hàm lượng hoặc riêng rẽ các dạng của các nguyên tố nói chung và phân tích arsen trong nước ngầm nói riêng - một vấn đề hiện đang là mối quan tâm không chỉ của Việt Nam mà còn của nhiều quốc gia trên thế giới [8, 18, 31,

41, 62, 66, 83]. Việc phân tích riêng rẽ các dạng asen (bao gồm các dạng asen vô cơ As(III), As(V) và asen hữu cơ như axit monometylasonic (MMA), axit dimetylasinic (DMA),...) rất có ý nghĩa khi đánh giá khả năng tác động của ô nhiễm asen trong nước ngầm tới sức khỏe của người sử dụng vì các dạng asen vô cơ trong tự nhiên chiếm tỷ lệ cao hơn, đồng thời cũng có độc tính cao hơn so với các dạng asen hữu cơ [41, 83]. Từ đó, có thể giúp các nhà quản lý đề ra các biện pháp nhằm ngăn ngừa và giảm thiểu nguy cơ phơi nhiễm asen của người dân do sử dụng nguồn nước ngầm bị ô nhiễm asen.

Với đề tài “*Nghiên cứu xác định các dạng asen vô cơ trong nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc*”, bản luận án chủ yếu tập trung vào việc nghiên cứu tối ưu hóa quy trình phân tích các dạng asen vô cơ là As(III) và As(V) trong nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc, sao cho đạt độ nhạy đáp ứng được hàm lượng asen trong nước ngầm (50 µg/L) theo QCVN 09: 2008/BTNMT [1], hoặc tốt hơn nữa là đáp ứng yêu cầu chất lượng nước cấp sinh hoạt về hàm lượng asen cho phép (10 µg/L) theo TCVN 5502: 2003 [2]. Mục tiêu tiếp theo là tối ưu hóa thiết bị phân tích điện di mao quản để tiến hành phân tích trong phòng thí nghiệm, đồng thời có thể thực hiện phân tích tại hiện trường bằng cách sử dụng các ác quy có thể nạp lại được. Từ đó, hy vọng sẽ mở rộng khả năng ứng dụng của phương pháp phân tích điện di mao quản, góp phần làm phong phú thêm các phương pháp phân tích công cụ hiện đại ở Việt Nam.

## **2. Nội dung của luận án**

Để đạt được mục tiêu đề ra, các nội dung nghiên cứu cần thực hiện như sau:

- Tổng quan tài liệu về phương pháp điện di mao quản, các ứng dụng của phương pháp trong việc phân tích các dạng asen vô cơ (As(III) và

As(V)), cũng như các nghiên cứu liên quan đến việc phát triển thiết bị phân tích hiện trường theo nguyên lý của phương pháp điện di mao quản.

- Nghiên cứu khảo sát các điều kiện tối ưu xác định các dạng arsen As(III) và As(V) trong nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản tích hợp với detector độ dẫn không tiếp xúc kết nối theo kiểu tụ điện (lựa chọn dung dịch pha động điện di, mao quản, các thông số của máy đo, các yếu tố ảnh hưởng của nền mẫu,...)

- Đánh giá độ tin cậy và khả năng ứng dụng của phương pháp trong việc phân tích các dạng arsen vô cơ trong nước ngầm: phân tích mẫu thực tế và có so sánh với phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với thiết bị hydrua hóa (HVG-AAS) hoặc plasma cảm ứng ghép nối với khối phổ (ICP-MS).

- Nghiên cứu phát triển thiết bị CE-C<sup>4</sup>D thành một công cụ phân tích hiện trường bằng cách sử dụng nguồn điện là các ác quy có thể nạp lại được.

### **3. Những đóng góp mới của luận án**

- Đây là nghiên cứu mới nhất nhằm xác định các dạng arsen vô cơ (As(III) và As(V)) bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc kiểu kết nối tụ điện (CE-C<sup>4</sup>D).
- Đã nghiên cứu thành công quy trình phân tích As(III) và As(V) trong mẫu nước ngầm ở Việt Nam. Trong đó, tín hiệu arsen rất nhỏ nhưng vẫn phân tách tốt và không bị ảnh hưởng bởi pic của hàm lượng lớn các anion cơ bản có trong nền mẫu.
- Lần đầu tiên ở Việt Nam đã tối ưu hóa được một thiết bị CE-C<sup>4</sup>D không những cho mục đích sử dụng trong phòng thí nghiệm mà còn có thể phân tích tại hiện trường bằng cách sử dụng nguồn điện là các ác quy nạp lại được.

### **4. Bố cục của luận án**

Luận án gồm 137 trang với 54 hình và sắc đồ; 24 bảng số liệu và 106

tài liệu tham khảo. Luận án được cấu tạo gồm: 14 trang danh mục các bảng biểu, hình vẽ, sắc đồ, đồ thị và mục lục, 2 trang mở đầu, 32 trang tổng quan tài liệu, 12 trang nội dung và phương pháp nghiên cứu, 59 trang kết quả nghiên cứu và thảo luận, 3 trang kết luận, 1 trang đề xuất các hướng nghiên cứu tiếp theo. Ngoài ra luận án còn có 1 trang danh mục công trình của tác giả có liên quan đến luận án, 13 trang tài liệu tham khảo và 14 trang phụ lục.

## **B. NỘI DUNG LUẬN ÁN**

### **CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN**

Chương này đề cập đến nội dung như sau:

Tổng quan về phương pháp điện di mao quản: giới thiệu chung, các quá trình xảy ra trong mao quản, các thông số liên quan đến cơ chế điện di, các kỹ thuật làm giàu mẫu, các detector sử dụng, các kỹ thuật bơm mẫu trong phương pháp điện di mao quản.

Giới thiệu chung về nguyên tố asen và vấn đề ô nhiễm asen trong nước ngầm, cũng như các phương pháp xác định asen thường được sử dụng.

Phương pháp điện di mao quản xác định asen và tình hình phát triển các thiết bị phân tích hiện trường trên cơ sở phương pháp điện di mao quản.

### **CHƯƠNG 2.**

#### **NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

\* **Mục tiêu của luận án:** Mục tiêu của luận án là nghiên cứu xác định các dạng asen vô cơ (As(III) và As(V)) trong mẫu nước ngầm (với độ nhạy thỏa mãn QCVN 09: 2008/BTNMT về hàm lượng asen trong nước ngầm (50 µg/L)) bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc theo kiểu kết nối tụ điện (CE-C<sup>4</sup>D). Tiến tới, thiết bị điện di CE-C<sup>4</sup>D được phát triển thành một công cụ có khả năng mang đi phân tích tại hiện trường.

\* **Phương pháp nghiên cứu**

- Phương pháp phân tích: phương pháp điện di mao quản sử dụng

detector độ dẫn không tiếp xúc kết nối kiểu tụ điện (CE-C<sup>4</sup>D)

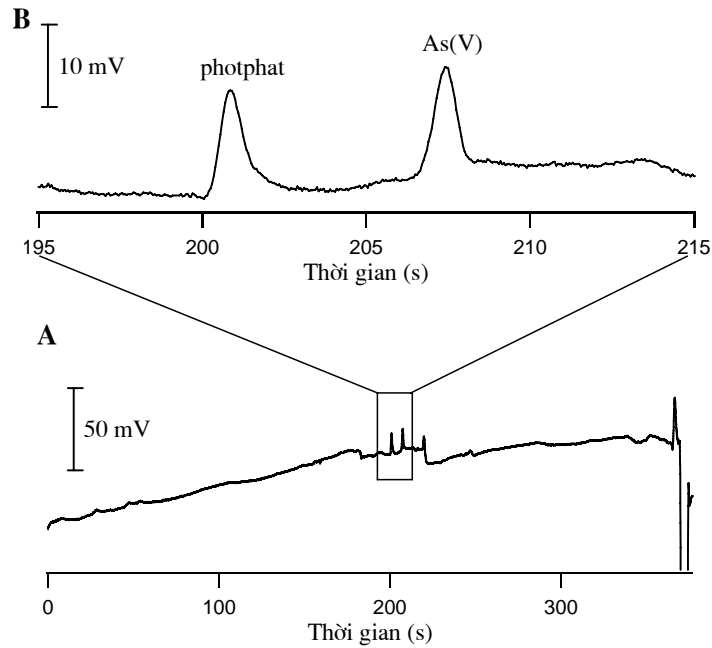
- Phương pháp so sánh, đối chứng: phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp với thiết bị hydrua hóa (HVG-AAS) và plasma cảm ứng ghép nối với khối phổ (ICP-MS)

### CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Khảo sát các điều kiện tối ưu phân tích đồng thời As(III) và As(V) bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc kết nối theo kiểu tụ điện (CE-C<sup>4</sup>D)

Vì giá trị  $pK_{a1} = 9,2$  của axit arsenous ( $H_3AsO_3$ ) nên các dung dịch pha động điện di khảo sát phải có pH nằm xung quanh 9,0 hoặc cao hơn nhằm đảm bảo cho sự phân ly thành ion của dạng As(III) trong dung dịch nước. Khi đó, As(III) và As(V) được phân tích tương ứng ở dạng anion  $H_2AsO_3^-$  và  $HAsO_4^{2-}$ .

Một vấn đề gặp phải ngay trong những khảo sát ban đầu nhằm phân tích đồng thời hai hợp phần arsen As(III) và As(V) ở pH cao là sự trùng lặp pic giữa As(V) và photphat (một thành phần thường xuất hiện trong nước tự nhiên nói chung và nước ngầm nói riêng). Để giải quyết vấn đề này, các giải pháp đã được áp dụng là thay đổi thành phần và/hoặc pH của dung dịch pha động điện di Arg-axit ascorbic, tăng chiều dài mao quản từ 50 cm lên 60 cm, giảm giảm đường kính trong của mao quản từ 50  $\mu$ M xuống 25  $\mu$ M, từ đó đã có thể tách hoàn toàn pic của As(V) khỏi pic của photphat như minh họa ở hình 3.5.



**Hình 3.5. Sự phân tích của As(V) và photphat  $20 \mu\text{M}$  khi giảm dòng kính trong của mao quản. A- Điện di đồ tổng thể; B- Phân điện di đồ phóng to**

Tuy nhiên, khi thực hiện phân tích trên nền mẫu thực tế (nước ngầm), hàm lượng của các ion cơ bản (sunphat, nitrat, clorua, cacbonat,...) rất cao so với hàm lượng photphat và asen (có thể hàng nghìn lần) đã tạo ra các pic lớn, che lấp hoàn toàn pic của photphat và As(V). Tóm lại, không thể thực hiện phân tích đồng thời hai hợp phần asen As(III) và As(V) trong nền mẫu thực tế (nước ngầm) mà phải thực hiện riêng rẽ các khảo sát tối ưu cho từng trường hợp. Trong đó, As(III) sẽ thực hiện phân tích trong môi trường kiềm ( $\text{pH} \geq 9,0$ ) còn As(V) thực hiện phân tích ở môi trường pH thấp hơn ( $\text{pH} = 2 \div 7$ ).

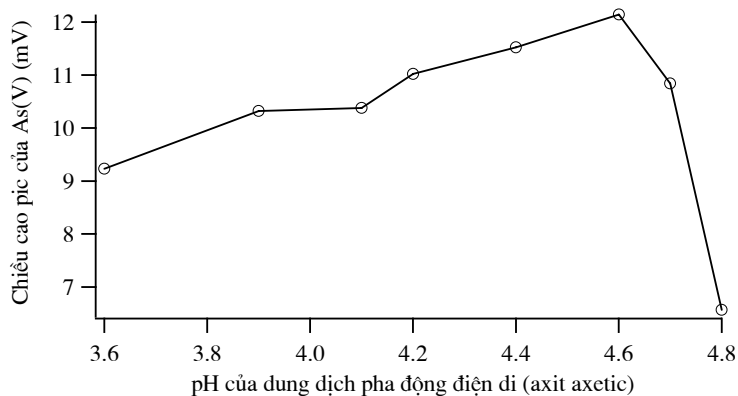


### 3.2. Khảo sát các điều kiện tối ưu phân tích As(V) bằng phương pháp điện di mao quản CE-C<sup>4</sup>D

#### 3.2.1. Khảo sát lựa chọn dung dịch pha động điện di

As(V) có các giá trị pK<sub>a</sub> của axit arsenic (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>) tương ứng là 2,2; 7,1 và 11,5 nên trong khoảng pH = 2 ÷ 7, As(V) tồn tại ở dạng H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Kết quả khảo sát các pH khác nhau trên cơ sở thay đổi tỷ lệ thành phần pha động điện di histidin - axit axetic cho thấy khi càng tăng tỷ lệ axit axetic trong thành phần pha động điện di, tức là pH càng giảm thì độ phân tách giữa pic của As(V) và photphat càng tốt và tín hiệu chiều cao pic của As(V) cũng tăng. Kết quả này cũng được kiểm chứng bằng phần mềm mô phỏng quá trình điện di PeakMaster [39] và cũng từ đây cho thấy nếu chỉ dùng axit axetic trong thành phần dung dịch pha động điện di thì xu hướng sẽ cho kết quả thậm chí tốt hơn. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH pha động điện di khi chỉ dùng axit axetic từ 1 ÷ 30 mM ứng với pH nằm trong khoảng 3,6 ÷ 4,8 (hình 3.10) cho thấy dung dịch pha động điện di có pH = 4,6 ứng với nồng độ axit axetic 5 mM cho kết quả tốt nhất. Ở pH này, nồng độ As(V) ở dạng anion H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> đạt cực đại vì khi đó axit H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> phân ly triệt để nhất, đồng thời các anion H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> ít bị phân ly nhất để tạo thành HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Cùng với pH, thành phần pha động điện di cũng được khảo sát trên cơ sở thay axit axetic bằng axit ascobic, axit boric và axit tartaric. Kết quả thu được cho thấy, hai dung dịch pha động điện di là axit axetic hoặc axit ascobic đều có thể sử dụng để phân tích As(V). Tuy nhiên, axit axetic được lựa chọn do có kết quả tỷ số S/N tốt hơn. Ngoài ra, axit axetic còn có ưu điểm là giá thành rẻ, thông dụng và không lo ngại sẽ làm ảnh hưởng đến sự chuyển hóa giữa các dạng arsen do axit ascobic có tính khử.



**Hình 3.10. Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của chiều cao pic As(V) 1,3  $\mu$ M vào pH của dung dịch pha động điện di axit axetic**

Như vậy, axit axetic 5 mM, pH = 4,6 được lựa chọn làm dung dịch pha động điện di phân tích As(V).

### **3.2.2. Khảo sát lựa chọn thời gian bơm mẫu**

Nhằm nâng cao độ nhạy cho việc phân tích asen, phương pháp điện di CE-C<sup>4</sup>D sử dụng kết hợp với kỹ thuật bơm mẫu liên tục theo qu, tr×nh chuyển ph©n cùc. Kết quả khảo sát khi thay đổi thời gian bơm mẫu trong khoảng từ 10 s đến 120 s cho thấy với thời gian bơm mẫu dài hơn sẽ cho tín hiệu pic của As(V) lớn hơn. Tuy nhiên, trong đối tượng mẫu phân tích là nước ngầm có chứa hàm lượng cao gấp nhiều lần của các anion cơ bản (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,...) và tín hiệu của chúng cũng tăng cùng với việc tăng thời gian bơm mẫu làm ảnh hưởng đến tín hiệu của As(V). Do đó, thời gian bơm mẫu tối ưu là 120 s được lựa chọn vừa để đảm bảo tăng độ nhạy mà vẫn có được sự phân tách tốt giữa tín hiệu pic của As(V) và photphat, cũng như pic của các anion cơ bản có trong nền mẫu.

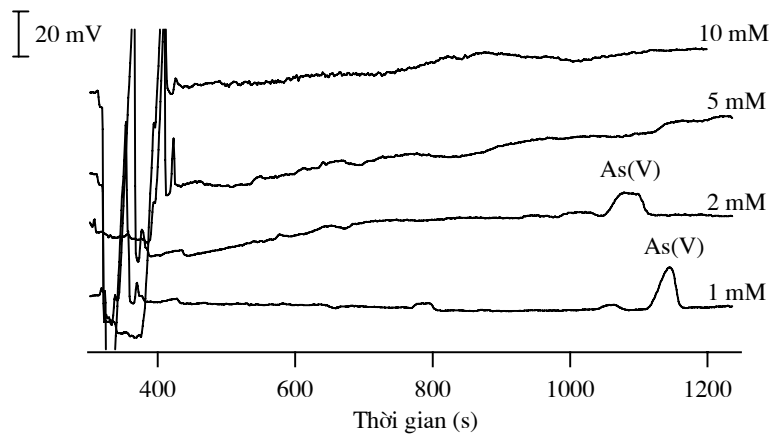
### **3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của các anion nền cơ bản**

### 3.2.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nitrat và sunphat

Kết quả khảo sát khi thay đổi nồng độ của  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  trong khoảng từ 0,1 đến 1,0 mM không làm ảnh hưởng đến pic của As(V) ở nồng độ 1,3  $\mu\text{M}$ . Trong khi đó, nồng độ của hai anion này trong nước ngầm thường nhỏ hơn 0,1 mM [74] nên có thể kết luận là chúng không gây ảnh hưởng đáng kể đến phép đo As(V). Kết quả tương tự đối với  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 3.2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của cacbonat

Do sự phong hóa đá, nồng độ của cacbonat trong nước ngầm thường rất cao, có thể lên tới 10 mM [74]. Kết quả khảo sát cho thấy cacbonat ở nồng độ cao này ảnh hưởng rất nhiều đến phép xác định As(V): pic của As(V) trở nên tù và mất hẳn pic khi nồng độ cacbonat tương ứng bằng và lớn hơn 2 mM (hình 3.15).



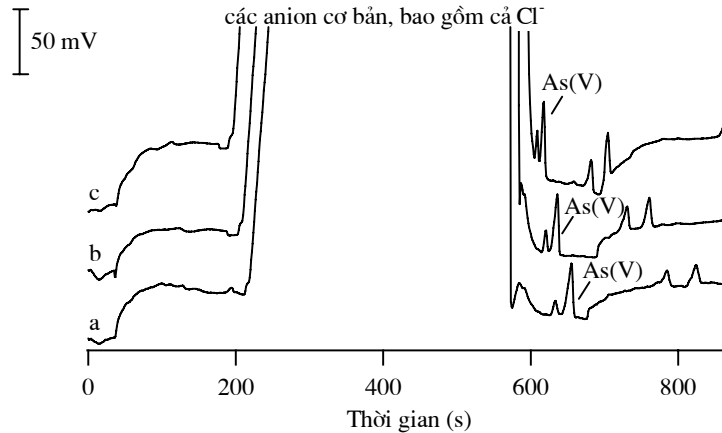
**Hình 3.15. Điện di đồ phân tích As(V) 1,3  $\mu\text{M}$  trong các dung dịch có nồng độ cacbonat khác nhau**

Ảnh hưởng của cacbonat có thể được khắc phục bằng cách thêm HCl vào để trung hòa cacbonat (sẽ được đề cập kỹ hơn ở phần khảo sát ảnh hưởng của Cl<sup>-</sup>). Ngoài ra, nếu các mẫu có nồng độ cacbonat quá cao thì có thể dùng cách pha loãng mẫu. Trong trường hợp này, giả sử mẫu có độ kiềm

cao (nồng độ cacbonat khoảng 10 mM) thì mẫu cần pha loãng tối đa là 5 lần.

### 3.2.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của clorua

Kết quả khảo sát sơ bộ cho thấy với nồng độ trong nước ngầm (thường nhỏ hơn 0,08 mM [74]) thì  $\text{Cl}^-$  không gây ảnh hưởng đến phép xác định As(V) bằng phương pháp CE- $\text{C}^{4\text{D}}$ . Do đó, trước những ảnh hưởng của cacbonat như đã khảo sát ở trên, chúng tôi đề xuất sử dụng axit HCl để trung hòa bớt nồng độ kiềm trong dung dịch mẫu. Ngưỡng nồng độ cacbonat cần xử lý để không ảnh hưởng đến phép xác định As(V) là dưới 2 mM.



**Hình 3.16. Điện di phân tích As(V) 1,3  $\mu\text{M}$  trong mẫu khi thêm các thể tích khác nhau của dung dịch HCl 0,1 M: a) 30  $\mu\text{L}$ ; b) 40  $\mu\text{L}$  và c) 50  $\mu\text{L}$**

Kết quả khảo sát trên hình 3.16 cho thấy, có thể thêm tối đa 40  $\mu\text{L}$  HCl 0,1 M vào 2 mL dung dịch mẫu mà vẫn không ảnh hưởng đến tín hiệu pic As(V). Từ đó, cũng có thể kết luận rằng nồng độ anion  $\text{Cl}^-$  nhỏ hơn hoặc bằng 2 mM không gây ảnh hưởng đến phép xác định As(V). Cũng từ các kết quả khảo sát này cho thấy, chiều cao tín hiệu pic của As(V) tăng đáng kể khi thêm HCl vào trong mẫu phân tích (tăng khoảng 2 lần). Điều này có thể giải thích theo phương pháp II của kỹ thuật làm giàu đẳng điện. Như vậy, khi

thêm HCl vào mẫu phân tích không những có tác dụng khắc phục được ảnh hưởng của cacbonat mà còn tạo ra hiệu ứng làm giàu chất phân tích rất được mong muốn khi phân tích arsen. Do đó, HCl 2 mM sẽ được thêm vào tất cả các dung dịch phân tích, bao gồm cả đường chuẩn khi phân tích As(V).

#### *3.2.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của anion các nguyên tố nằm gần arsen trong bảng Hệ thống tuần hoàn*

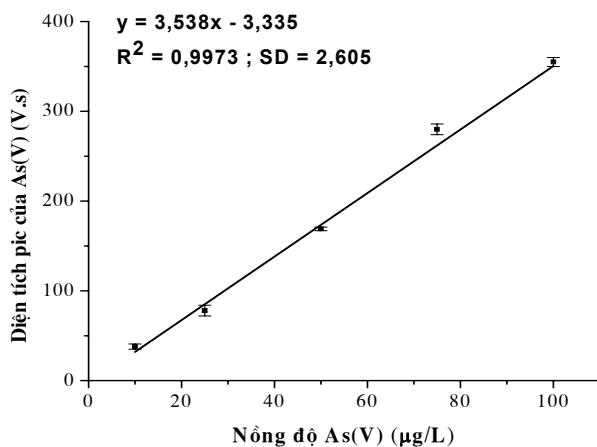
Các nguyên tố nằm gần As trong bảng Hệ thống tuần hoàn gồm: Si, Ge, Sn, P, Sb, Bi, Se, Te (nguyên tố S đã khảo sát ảnh hưởng dưới dạng  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Từ các thông tin về bán kính ion của các nguyên tố này có thể thấy các nguyên tố có tiềm năng ảnh hưởng đến việc xác định As(V) trong nước ngầm là Ge, Si, P và Se. Từ các kết quả khảo sát ảnh hưởng của các anion Si(IV), Ge(IV) và Se(VI) 100  $\mu\text{g/L}$  pha trong HCl 2 mM cho thấy cả ba pic của Si(IV), Ge(IV) và Se(VI) đều xuất hiện trước và ở khoảng cách an toàn so với pic của As(V) nên không ảnh hưởng đến việc xác định As(V). Với photphat, khác với trong môi trường kiềm, ở điều kiện pH thấp lại cho kết quả phân tách tương đối tốt giữa pic của As(V) và photphat.

Như vậy, điều kiện tối ưu cho phân tích As(V) bằng phương pháp điện di mao quản CE- $\text{C}^4\text{D}$  bao gồm: dung dịch pha động là axit axetic 5 mM có pH = 4,6; điều kiện bơm mẫu: thủy động lực học kiểu xiphông ở độ cao 20 cm trong 120 s; điện thế tách: -15 kV; mao quản silica có đường kính trong 50  $\mu\text{m}$  với tổng chiều dài  $L_{\text{tot}} = 60$  cm (chiều dài hiệu dụng:  $L_{\text{eff}} = 53$  cm). Về ảnh hưởng của các anion: trong số các anion khảo sát với khoảng hàm lượng thường có trong nước ngầm, chỉ có ảnh hưởng của cacbonat là đáng kể và ảnh hưởng này đã được đề xuất khắc phục bằng cách trung hòa bằng axit HCl và/hoặc pha loãng mẫu với các mẫu có độ kiềm cao.

#### *3.2.4. Đường chuẩn phân tích As(V) và đánh giá phương pháp nghiên cứu*

##### *3.2.4.1. Đường chuẩn phân tích As(V)*

Đường chuẩn 5 điểm (hình 3.19) với khoảng nồng độ As(V) từ 10 đến 100 µg/L (0,13 đến 1,33 µM) pha trong dung dịch HCl 2 mM thực hiện trên cơ sở các điều kiện tối ưu thu được. Đường chuẩn được tính theo diện tích pic sau đó biểu diễn bằng phần mềm Origin 6.0 cho hệ số tương quan ( $R^2$ ) là 0,997 và mỗi điểm đo lặp lại 3 lần cho giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) thu được là từ 1,2% đến 7,9% với khoảng nồng độ As(V) từ 10 đến 100 µg/L.



**Hình 3.19. Đường chuẩn phân tích As(V)**

Từ các kết quả của đường chuẩn có thể tính được giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp đối với As(V) như sau:

Giới hạn phát hiện (LOD):

$$\text{LOD} = 3 \cdot \frac{S_b}{b} = 3 \cdot \frac{2,605}{3,538} = 2,2 \text{ (}\mu\text{g/L)}$$

Giới hạn định lượng (LOQ):

$$\text{LOQ} = 10 \cdot \frac{S_b}{b} = 10 \cdot \frac{2,605}{3,538} = 7,4 \text{ (}\mu\text{g/L)}$$

Khoảng tuyến tính của đường chuẩn trong trường hợp này là từ 7,4 đến 100  $\mu\text{g/L}$  ( $0,1 \div 1,3 \mu\text{M}$ ).

#### *3.2.4.2. Độ lặp lại*

Độ lặp lại được đánh giá bằng cách đo 8 lần đối với dung dịch chuẩn As(V) có nồng độ 25  $\mu\text{g/L}$  ( $0,3 \mu\text{M}$ ). Kết quả cho thấy độ lặp lại đạt được rất tốt (RSD = 5,9%) ở mức nồng độ tương đối thấp là 25  $\mu\text{g/L}$ .

#### *3.2.4.3. Đánh giá hiệu suất thu hồi As(V)*

Hiệu suất thu hồi As(V) được thực hiện với ba mức nồng độ khác nhau trong khoảng tuyến tính của đường chuẩn: 10, 25 và 75  $\mu\text{g/L}$  được thêm trong nền mẫu nước ngầm QT11 (đã được xác định bằng phương pháp HVG-AAS là không bị ô nhiễm asen). Riêng với mức nồng độ nhỏ nhất là 10  $\mu\text{g/L}$  sẽ được thực hiện cả với mẫu chuẩn (tự pha). Hệ số thu hồi đạt được từ 87,0 đến 109,3%. Các kết quả này cho thấy hệ số thu hồi đạt được rất tốt ở các mức nồng độ As(V) khác nhau.

#### *3.2.4.4. So sánh phương pháp CE-C<sup>4</sup>D với phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (HVG-AAS) trong việc xác định As(V)*

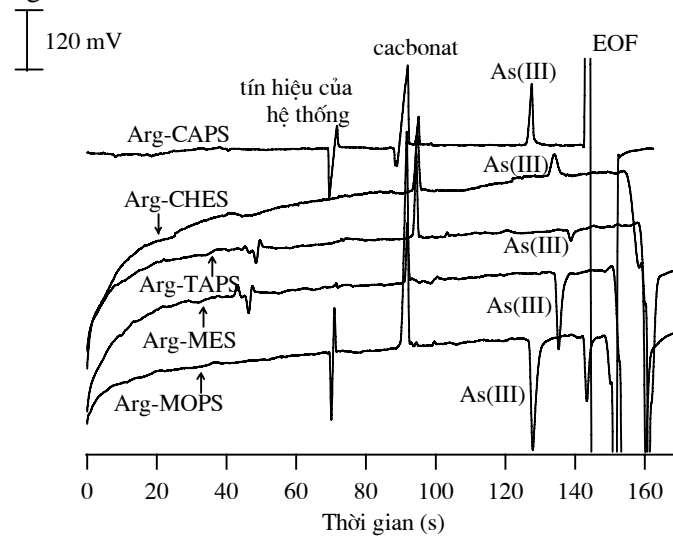
Việc so sánh được thực hiện bằng cách thêm 5 mức nồng độ As(V) nằm trong khoảng tuyến tính của đường chuẩn vào nền mẫu nước ngầm không bị nhiễm asen. Kết quả thu được cho hệ số tương quan tuyến tính giữa hai phương pháp là  $R^2 = 0,98$ . Điều này chứng tỏ phương pháp nghiên cứu là hoàn đáng tin cậy.

### **3.3. Khảo sát các điều kiện tối ưu phân tích As(III) bằng phương pháp điện di mao quản CE-C<sup>4</sup>D**

#### *3.3.1. Khảo sát lựa chọn dung dịch pha động điện di*

Tính chất điện di của As(III) đã được khảo sát với mỗi hệ dung dịch pha động điện di kết hợp giữa Arg và một trong số các axit thông dụng trong phương pháp điện di như MES, CHES, MOPS, TAPS, CAPS ở các pH khác nhau (trong khoảng từ 8 đến 10) trên cơ sở thay đổi tỷ lệ thành phần axit và

bazơ hợp lý. Kết quả thu được cho thấy, giá trị pH tối ưu cho phân tích As(III) trong trường hợp này sẽ là 9,0 và dung dịch pha động điện di tối ưu cho việc phân tích As(III) ở đây là CAPS/Arg.



**Hình 3.26. So sánh tính chất điện di của As(III) 100  $\mu$ M trong các dung dịch pha động điện di khác nhau ở pH = 9,0**

### 3.3.2. Khảo sát lựa chọn thời gian bơm mẫu

Tương tự như đối với trường hợp As(V) ở trên, kỹ thuật bơm mẫu với lượng lớn cũng được áp dụng nhằm nâng cao độ nhạy cho việc phân tích As(III) bằng phương pháp điện di mao quản CE-C<sup>4</sup>D. Từ các kết quả khảo sát thời gian bơm mẫu từ 10 s đến 120 s đã lựa chọn được thời gian bơm mẫu là 60 s do pic As(III) sẽ bị che phủ hoặc ảnh hưởng bởi pic của hàm lượng lớn các anion cơ bản có trong mẫu với thời gian bơm mẫu lớn hơn 60 s.

Như vậy, điều kiện tối ưu cho phân tích As(III) trong môi trường kiềm bằng phương pháp CE-C<sup>4</sup>D là: dung dịch pha động điện di Arg 2 mM -



CAPS 50 mM có thêm 30  $\mu\text{M}$  CTAB để làm thay đổi dòng điện di thẩm thấu, pH = 9,0; điều kiện bơm mẫu: thủy động lực học kiểu xiphông ở độ cao 20 cm trong 60 s; mao quản silica có đường kính trong 50  $\mu\text{m}$  và tổng chiều dài  $L_{\text{tot}} = 60$  cm (chiều dài hiệu dụng:  $L_{\text{eff}} = 53$  cm); điện thế tách: -15 kV.

### **3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của các ion nền cơ bản**

Ngoài các anion nền cơ bản thường có trong nước ngầm khảo sát ở phần As(V) (clorua, cacbonat, nitrat, sunphat,...), hai cation khác cũng cần quan tâm là sắt và mangan. Trong đó, tuy sắt và mangan (các cation) xét về mặt phân tích điện di thì không ảnh hưởng đến việc xác định arsen dưới dạng anion nhưng do As(III) phân tích trong môi trường kiềm (pH  $\approx$  9,0) nên sẽ có khả năng sắt và mangan có trong mẫu nước ngầm tạo thành dạng hydroxit kết tủa ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Ảnh hưởng của sắt và mangan được khảo sát bằng cách thay đổi hàm lượng của các ion  $\text{Fe}^{2+}$  và  $\text{Mn}^{2+}$  tương ứng trong khoảng nồng độ 0,1 ÷ 10,0 mg/L và 0,01 ÷ 5,0 mg/L (khoảng nồng độ thường thấy trong nước ngầm) trong khi giữ cố định nồng độ As(III) ở 10  $\mu\text{M}$ .

Từ các kết quả khảo sát cho thấy  $\text{Mn}^{2+}$  trong khoảng nồng độ <5 mg/L không gây ảnh hưởng đáng kể đến phép xác định As(III) nhưng  $\text{Fe}^{2+}$  đã bắt đầu ảnh hưởng ở nồng độ > 0,1 mg/L và ảnh hưởng rất mạnh ở nồng độ >1 mg/L. Theo kết quả phân tích nước ngầm (chưa công bố) của nhóm nghiên cứu Kim loại nặng thuộc Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững của trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội tại 15 tỉnh, thành phố thuộc vùng đồng bằng Châu thổ sông Hồng thì trong tổng số 461 mẫu có 339 mẫu (73,5 %) với hàm lượng sắt > 0,1 mg/L và 281 mẫu (60,9 %) với hàm lượng sắt > 1 mg/L. Như vậy một tình huống đặt ra là khó có thể phân tích As(III) trong tương đối nhiều mẫu nước ngầm sử dụng dung dịch pha động điện di có môi trường kiềm. Từ đó, một khả năng được xem

xét đến là phân tích As(III) bằng cách oxy hóa As(III) lên As(V) sau khi đã thực hiện phép đo As(V) (trong môi trường pH thấp) để nhận được hàm lượng arsen tổng, hàm lượng As(III) được tính bằng cách lấy hiệu số của hai lần đo. Tuy nhiên, để thực hiện được phương án này, cần tìm ra một tác nhân oxy hóa hiệu quả As(III) lên As(V).

#### **3.3.4. Nghiên cứu xác định As(III) bằng cách oxy hóa lên As(V)**

Trong số các chất oxy hóa, chúng tôi tập trung nghiên cứu ba chất thường được sử dụng cho mục đích này là  $H_2O_2$ ,  $MnO_4^-$  và  $Cr_2O_7^{2-}$ .

##### **3.3.4.1. Nghiên cứu oxy hóa As(III) lên As(V) bằng $H_2O_2$**

Chất oxy hóa đầu tiên được lựa chọn cho nghiên cứu này là  $H_2O_2$  vì về mặt lý thuyết thì sản phẩm phản ứng là nước sẽ không gây ảnh hưởng đến phép xác định As(V). Tuy nhiên, kết quả khảo sát lại cho thấy một tín hiệu lạ (pic không xác định) luôn xuất hiện ở đúng vị trí của tín hiệu As(V) với cường độ tăng khi tăng lượng  $H_2O_2$  sử dụng. Do đó, việc sử dụng  $H_2O_2$  cho mục đích oxy hóa As(III) lên As(V) trong trường này là không phù hợp.

##### **3.3.4.2. Nghiên cứu oxy hóa As(III) lên As(V) bằng $MnO_4^-$**

Đây là chất oxy hóa mạnh, có thể oxy hóa hầu hết các chất vô cơ và hữu cơ. Kết quả phân tích cho thấy khi dùng  $MnO_4^-$   $3.10^{-5}$  M (dư 75% so với lượng tính theo phương trình phản ứng) cho các điện di đồ với đường nền không ổn định và không đồng nhất giữa các lần đo. Nguyên nhân có thể là do  $MnO_4^-$  là chất oxy hóa quá mạnh, trong quá trình phân tích nó tương tác với thành mao quản gây nên các tín hiệu nhiễu nền.

##### **3.3.4.3. Nghiên cứu oxy hóa As(III) lên As(V) bằng $Cr_2O_7^{2-}$**

Kết quả cho thấy khi sử dụng  $Cr_2O_7^{2-}$  thì hiệu suất oxy hóa As(III) lên As(V) rất thấp, chỉ đạt 10% ở nồng độ As(III) 0,7  $\mu$ M với lượng  $Cr_2O_7^{2-}$  dùng dư 78 lần tính theo phương trình phản ứng. Tuy nhiên, với chất oxy hóa này, tín hiệu của  $Cr_2O_7^{2-}$  dư xuất hiện ngay sau tín hiệu Cl<sup>-</sup> và cách tín hiệu As(V) một khoảng khá an toàn. Ngoài ra, khác với trường hợp  $KMnO_4^-$ ,

tín hiệu đường nền của điện di đồ rất ổn định giữa các lần đo. Đây chính là những ưu điểm lớn khi sử dụng tác nhân oxy hóa  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

#### 3.3.4.4. Nghiên cứu oxy hóa As(III) lên As(V) bằng hỗn hợp $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và $\text{MnO}_4^-$

Trên cơ sở những ưu điểm nêu trên và nhằm khắc phục nhược điểm về hiệu suất oxy hóa thấp của tác nhân oxy hóa  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , chúng tôi đã thêm những thể tích nhất định  $\text{MnO}_4^-$  10 mM vào các mẫu có chứa As(III) mà  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$   $10^{-5}$  M chỉ có thể oxy hóa được 10% As(III) lên As(V). Kết quả cho thấy rất khả quan khi hiệu suất oxy hóa tăng lên cùng với lượng thêm của  $\text{MnO}_4^-$  và đạt được hiệu suất oxy hóa 100% với phản ứng xảy ra tức thời khi thêm  $\text{MnO}_4^-$   $3,5 \cdot 10^{-5}$  M. Ngoài ra, tín hiệu đường nền trong trường hợp này cũng vẫn ổn định giữa các lần đo.

Kết quả hiệu suất oxy hóa (bảng 3.17) thu được từ 96,8 đến 100,2 % cho thấy việc dùng hỗn hợp chất oxy hóa nêu trên để oxy hóa As(III) lên As(V) rất hiệu quả và đáng tin cậy.

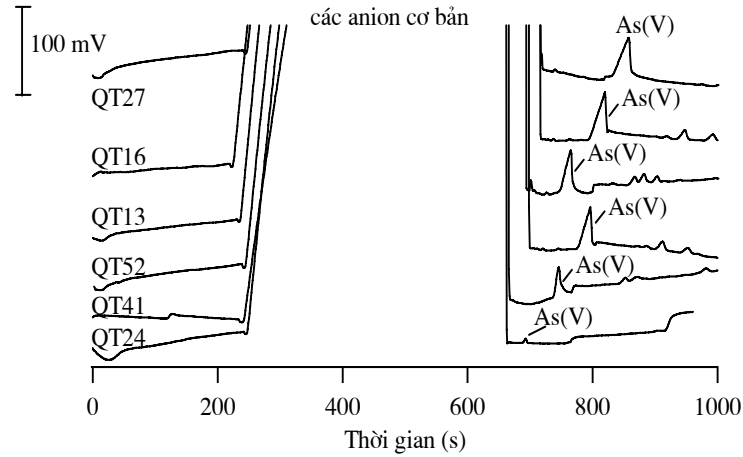
**Bảng 3.17. Hiệu suất thu hồi As(III) sau phản ứng oxy hóa lên As(V)**

Nồng độ As(III) ( $\mu\text{g/L}$ )	Nồng độ As(V) tương ứng phân tích được ( $\mu\text{g/L}$ )	Hiệu suất oxy hóa (%)
25	$25,0 \pm 1,7$	100,0
50	$50,1 \pm 0,9$	100,2
75	$72,6 \pm 0,9$	96,8
100	$99,8 \pm 0,6$	99,8

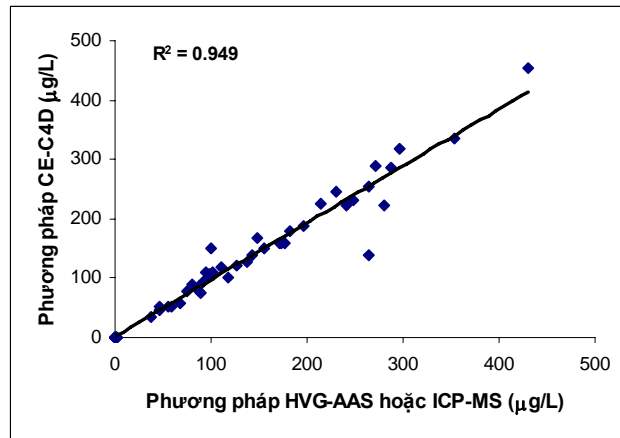
#### 3.3.5. Phân tích riêng rẽ As(III) và As(V) trong mẫu nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản CE- $\text{C}^4\text{D}$

Trên cơ sở các kết quả tối ưu hóa thu được, chúng tôi tiến hành phân tích riêng rẽ As(III) và As(V) trong mẫu nước giếng khoan lấy tại các hộ dân xã Mai Động (Kim Động – Hưng Yên), xã Trung Văn (Từ Liêm – Hà

Nội), xã Vân Cốc (Đan Phượng – Hà Nội) và xã Vạn Phúc (Thanh Trì - Hà Nội). Tất cả các kết quả này đều phân tích so sánh với phương pháp Quang phổ hấp thụ nguyên tử (HVG-AAS) hoặc phương pháp Plasma cảm ứng ghép nối với khối phổ (ICP-MS). Kết quả cho hệ số tương quan  $R^2 = 0,94$  (hình 3.35) chứng tỏ phương pháp sử dụng rất đáng tin cậy. Một số điện đi độ minh họa ở hình 3.34.



**Hình 3.34. Điện đi độ phân tích As(V) trong một số mẫu nước ngầm**



***Hình 3.35. So sánh việc phân tích asen trong mẫu nước ngầm giữa phương pháp CE-C<sup>4</sup>D và HVG-AAS hoặc ICP-MS***

**3.4. Tối ưu hóa hệ thiết bị điện di mao quản CE-C<sup>4</sup>D nhằm mục đích phân tích hiện trường**

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu phân tích As(III) và As(V) sử dụng thiết bị CE-C<sup>4</sup>D nêu trên, sẽ rất tốt nếu có thể tối ưu hóa được thiết bị để có thể thực hiện phân tích tại hiện trường trong những trường hợp cần thiết. Sau đây là các thông số liên quan đến hệ thiết bị và các hoạt động của nó nhằm mục đích phân tích tại hiện trường.

***3.4.1. Sự cần thiết của việc phân tích tại hiện trường và mô hình hệ thiết bị CE-C<sup>4</sup>D***

***3.4.2. Detector độ dẫn không tiếp xúc và bộ xử lý số liệu dùng ắc quy***

Nguồn cấp cho hoạt động của thiết bị là hai ắc quy axit chì ± 12 V (NP 1.2-12, Yuasa, công suất 1,2 Ah) có thể nạp lại được. Bộ phận xử lý số liệu là hệ xử lý số liệu tự động ADC-16 của hãng Pico Technology, Anh). Nguồn cấp cho phần này là bộ ắc quy axit chì ± 12 V (NP 3.2-12, Yuasa) với công suất 3,2 Ah. Hệ này được nối với máy tính xách tay để thực hiện việc xử lý số liệu bằng phần mềm picolog và dữ liệu thu thập được tiếp tục xử lý cho phân tích định lượng (tính chiều cao hoặc diện tích pic) với phần mềm Chart 5.0.

***3.4.3. Các hoạt động cơ bản của hệ thiết bị hiện trường***

Về nguyên tắc, hệ thiết bị mang đi hiện trường có tính năng tương tự như khi sử dụng trong phòng thí nghiệm, chỉ khác về nguồn điện sử dụng. Do đó, các hoạt động cơ bản cũng như kết quả thu được cũng sẽ tương tự như khi hoạt động trong phòng thí nghiệm.

***3.4.4. Thử nghiệm hoạt động của thiết bị CE-C<sup>4</sup>D cho mục đích phân tích asen tại hiện trường***

Thiết bị CE-C<sup>4</sup>D đã được thử nghiệm hoạt động phân tích arsen tại xã Vạn Phúc - Thanh Trì - Hà Nội. Tất cả các mẫu này đều lưu lại và mang về phòng thí nghiệm phân tích để so sánh sự biến đổi của các dạng As(III) và As(V) khi phân tích tại hiện trường và phòng thí nghiệm (sau 48 giờ bảo quản ở nhiệt độ thường). Kết quả phân tích nêu trong bảng 3.19 và hình ảnh minh họa sử dụng thiết bị CE-C<sup>4</sup>D tại hiện trường trong hình 3.38.

**Bảng 3.19. Kết quả phân tích As(III) và As(V) trong mẫu nước ngầm tại hiện trường và trong phòng thí nghiệm**

STT	Tên mẫu	Kết quả phân tích tại hiện trường ( $\mu\text{g/L}$ )		Kết quả phân tích trong phòng thí nghiệm sau 48 giờ ( $\mu\text{g/L}$ )	
		As(III) TB $\pm$ SD	As(V) TB $\pm$ SD	As(III) TB $\pm$ SD	As(V) TB $\pm$ SD
1	QT 13	71 $\pm$ 13	56 $\pm$ 7	35 $\pm$ 9	98 $\pm$ 6
2	QT 14	61 $\pm$ 8	48 $\pm$ 4	27 $\pm$ 8	80 $\pm$ 5
3	QT 15	150 $\pm$ 14	41 $\pm$ 5	53 $\pm$ 11	136 $\pm$ 8
4	QT 16	79 $\pm$ 9	50 $\pm$ 4	45 $\pm$ 11	82 $\pm$ 7
5	QT 17	135 $\pm$ 14	46 $\pm$ 3	57 $\pm$ 14	126 $\pm$ 8
6	QT 18	87 $\pm$ 9	45 $\pm$ 5	46 $\pm$ 10	85 $\pm$ 7
7	QT 19	72 $\pm$ 7	37 $\pm$ 3	27 $\pm$ 8	84 $\pm$ 5
8	QT 20	45 $\pm$ 8	52 $\pm$ 6	35 $\pm$ 9	69 $\pm$ 5
9	QT 24	148 $\pm$ 12	32* $\pm$ 4	52 $\pm$ 13	126 $\pm$ 9
10	QT 27	218 $\pm$ 16	41 $\pm$ 3	61 $\pm$ 19	199 $\pm$ 14
11	QT 30	179 $\pm$ 15	54 $\pm$ 6	83 $\pm$ 17	149 $\pm$ 9
12	QT 46	72 $\pm$ 10	39 $\pm$ 3	42 $\pm$ 9	71 $\pm$ 7

13	QT 48	107 ± 14	76 ± 8	55 ± 11	131 ± 8
14	QT 49	256 ± 18	45 ± 6	81 ± 16	219 ± 11

\*: kết quả phân tích As(V) thấp hơn LOQ (35 µg/L), cao hơn LOD (10 µg/L), tuy nhiên kết quả này tính theo diện tích nên vẫn có thể tin cậy được

Từ các kết quả phân tích có thể tính được lượng As(III) chuyển hóa thành As(V) sau 48 giờ bảo quản ở nhiệt độ thường như sau:

$$\% \text{As(III) chuyển hóa} = \frac{\text{Nồng độ As(V)}_{\text{TN}} - \text{Nồng độ As(V)}_{\text{HT}}}{\text{Nồng độ As(III)}_{\text{HT}}} \times 100\%$$

Trong đó: nồng độ As(V)<sub>TN</sub> là nồng độ As(V) phân tích trong phòng thí nghiệm, nồng độ As(V)<sub>HT</sub> là nồng độ As(V) phân tích tại hiện trường và nồng độ As(III)<sub>HT</sub> là nồng độ As(III) phân tích tại hiện trường.



**Hình 3.38. Hình ảnh minh họa việc thực hiện phân tích sử dụng thiết bị phân tích hiện trường CE-C<sup>4</sup>D**

Kết quả tính với 14 mẫu trên cho thấy đã có 38 ÷ 72 % lượng As(III) chuyển hóa thành As(V) sau 48 giờ bảo quản ở nhiệt độ thường. Như vậy,

việc thực hiện phân tích các dạng As(III) và As(V) ngay tại hiện trường là rất có ý nghĩa với các ưu điểm như tránh được sự chuyển hóa giữa các dạng arsen, không cần bảo quản mẫu và từ đó giảm được chi phí phân tích.



## Kết luận

Sau quá trình thực hiện các nội dung nghiên cứu đề ra, chúng tôi đã thu được các kết quả như sau:

- Đã khảo sát phân tích đồng thời hai hợp phần arsen vô cơ là As(III) và As(V) bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc (CE-C<sup>4</sup>D) ở môi trường kiềm và thu được một số kết quả khả quan trong việc tìm ra điều kiện phân tích tối ưu nhằm vượt qua được khó khăn về sự xen phủ pic của As(V) và photphat. Tuy các kết quả này không áp dụng được cho mục đích phân tích mẫu thực tế (nước ngầm) nhưng từ đó đã đưa ra được kết luận là cần phải thực hiện phân tích riêng rẽ As(III) và As(V) trong hai điều kiện phân tích khác nhau nhằm đáp ứng cho nhu cầu phân tích mẫu thực tế.
- Đã tối ưu hóa các điều kiện phân tích As(V) bằng phương pháp điện di mao quản CE-C<sup>4</sup>D bao gồm: dung dịch pha động điện di là axit axetic 5 mM có pH = 4,6; điều kiện bơm mẫu: thủy động lực học kiểu xiphông ở độ cao 20 cm trong 120 s; điện thế tách: -15 kV; mao quản silica có đường kính trong 50  $\mu$ m với tổng chiều dài  $L_{tot} = 60$  cm (chiều dài hiệu dụng:  $L_{eff} = 53$  cm). Giới hạn phát hiện đạt được cho As(V) đối với chất chuẩn là 2,2  $\mu$ g/L (0,03  $\mu$ M). Phương pháp cũng được kiểm chứng qua việc phân tích một số mẫu chuẩn tự pha so sánh với phương pháp Quang phổ hấp thụ nguyên tử (HVG-AAS) cho kết quả hệ số tương quan rất đáng tin cậy  $R^2 = 0,96$ .
- Đã khảo sát các điều kiện phân tích As(III) bằng phương pháp điện di mao quản CE-C<sup>4</sup>D trong môi trường kiềm. Tuy nhiên, điều kiện phân tích tối ưu này đã không thể áp dụng cho đối tượng mẫu là nước ngầm vì giới hạn phát hiện còn cao (72,7  $\mu$ g/L) và bị ảnh hưởng rất nhiều của sắt. Từ đó, đã khảo sát và lựa chọn được hỗn hợp chất oxy hóa là  $Cr_2O_7^{2-} \cdot 10^{-5}$  M và  $MnO_4^- \cdot 3,5 \cdot 10^{-5}$  M cho mục đích phân tích As(III) bằng cách oxy hóa

lên As(V). Hiệu suất oxy hóa As(III) bằng hỗn hợp chất oxy hóa này đạt được rất tốt là từ 96,8 đến 100,2%.

- Đã khảo sát ảnh hưởng của một số ion có trong nước ngầm ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,...) và đề xuất các giải pháp khắc phục ảnh hưởng (nếu có) của chúng đến phép xác định As(III) và As(V). Trong đó, đáng kể nhất là ảnh hưởng của cacbonat đã được khắc phục bằng cách trung hòa bằng HCl và/hoặc pha loãng những mẫu phân tích có hàm lượng kiềm cao.
- Đã ứng dụng các điều kiện tối ưu thu được bằng thiết bị CE-C<sup>4</sup>D để phân tích riêng rẽ As(III) và As(V) trong 54 mẫu nước ngầm. Các kết quả này đều được so sánh với phương pháp Quang phổ hấp thụ nguyên tử (HVG-AAS) hoặc phương pháp Khối phổ cảm ứng liên kết plasma (ICP-MS) cho kết quả tương quan rất tốt ( $R^2 = 0,94$ ).
- Đã tối ưu hóa được thiết bị CE-C<sup>4</sup>D không những có thể thực hiện phân tích trong phòng thí nghiệm mà còn có thể phân tích tại hiện trường bằng cách sử dụng các ắc quy nạp lại được cho toàn hệ thống. Thiết bị CE-C<sup>4</sup>D cũng đã được thử nghiệm phân tích As(III) và As(V) trong 14 mẫu nước ngầm ngay tại hiện trường (xã Vạn Phúc - Thanh Trì - Hà Nội). Các mẫu này đều lưu lại và mang về phân tích trong phòng thí nghiệm để so sánh sự chuyển hóa giữa các dạng arsen. Kết quả sơ bộ cho thấy đã có 38 ÷ 72 % lượng As(III) chuyển hóa thành As(V) sau 48 giờ bảo quản ở nhiệt độ thường. Điều này đã minh chứng việc thực hiện phân tích các dạng arsen ngay tại hiện trường là rất ưu việt.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ ĐÃ CÔNG BỐ CÓ  
LIÊN QUAN ĐẾN ĐỀ TÀI LUẬN ÁN**

1. **Huong Thi Anh Nguyen**, Pavel Kubáň, 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, pp. 3500 - 3506.
2. Pavel Kubáň, **Huong Thi Anh Nguyen**, Mirek Macka, Paul R. Haddad, Peter C. Hauser (2007), “New fully portable Instrument for the versatile determination of cations and anions by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection”, *Electroanalysis* 19, pp. 2059 - 2065.
3. Pham Thi Thanh Thuy, **Nguyen Thi Anh Huong**, Pham Hung Viet (2009), “Optimization for the determination of arsenic (V) in groundwater by portable capillary electrophoresis with contactless conductivity detection”, *Proceeding of Analytica Vietnam Conference Hanoi 19-20/3/2009*, pp. 119-128.
4. **Nguyen Thi Anh Huong**, Pham Thi Thanh Thuy, Do Phuc Quan, Peter C. Hauser, Pham Hung Viet (2009), “Determination of the inorganic arsenic species As(III) and As(V) in Hanoi groundwater by using portable capillary electrophoresis with contactless conductivity detection”, *Proceedings of the Symposium on Science and Technology for Sustainability*, Nov. 2- 4, Gwangju Korea, pp. 32-49.