



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 62 - Số 1 - Tháng 1 năm 2020

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trương Nam Hải - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội
Bành Tiến Long - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Buu - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology
Tran Tho Dat - National Economics University
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, Hanoi
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City
Mai Trong Nhuan - Vietnam National University, Hanoi
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Pham Hung Viet - VNU University of Science

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012
Số 592/GP-BTTTT ngày 28/12/2016
Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012
No.592/GP-BTTTT 28th December 2016

Một số bộ dữ liệu kiểm thử phổ biến cho phát hiện xâm nhập mạng và đặc tính phân cụm

Bùi Công Thành^{1*}, Nguyễn Quang Uy², Hoàng Minh³

¹Bình chủng Thông tin liên lạc

²Học viện Kỹ thuật Quân sự

³Học viện Khoa học, Công nghệ và Đổi mới sáng tạo

Ngày nhận bài 24/5/2019; ngày chuyển phản biện 28/5/2019; ngày nhận phản biện 25/6/2019; ngày chấp nhận đăng 28/6/2019

Tóm tắt:

Những năm qua, đã có rất nhiều nghiên cứu về học máy (Machine learning), học sâu (Deep learning) cho lĩnh vực phát hiện xâm nhập mạng máy tính (IDS - Intrusion Detection System), sử dụng các bộ dữ liệu để đánh giá, phân tích. Do sự đa dạng, phức tạp của các bộ dữ liệu nên vấn đề phân cụm, chia nhỏ bộ dữ liệu ra thành các tập con nhưng vẫn giữ được đặc trưng của chúng là rất cần thiết. Trong nghiên cứu này, các tác giả tập trung phân tích đặc điểm của các tập dữ liệu kiểm thử phổ biến. Đồng thời, tiến hành thực nghiệm để đánh giá tính phân cụm, xác định số cụm tối ưu mà một bộ dữ liệu nên được chia ra. Thực nghiệm được tiến hành trên 6 tập dữ liệu huấn luyện của NSL-KDD, UNSW-NB15, CTU-13 phiên bản 08, 09, 10 và 13. Kết quả theo phương pháp Elbow, Silhouette khá đồng nhất và cho thấy một số bộ dữ liệu nên được tách thành 2, 3 cụm, tuy nhiên cũng có những bộ nên để nguyên.

Từ khóa: bộ dữ liệu, hệ thống phát hiện xâm nhập, K-Means.

Chỉ số phân loại: 1.2

Đặt vấn đề

Sự phát triển nhanh chóng của mạng máy tính (sau đây gọi tắt là mạng) và các dịch vụ mạng đang làm cho hoạt động của con người trở nên bị lệ thuộc. Hệ thống IDS là công nghệ an ninh mạng chủ động, cho phép giải quyết được vấn đề tấn công mạng cả từ bên trong, bên ngoài và phát hiện, ngăn chặn các hình thức tấn công mới lạ; các công việc này được thực hiện theo thời gian thực. Theo đánh giá, nghiên cứu về IDS phải luôn được cập nhật, cải tiến [1]. Trong những năm gần đây, nhiều công trình nghiên cứu về học máy (Machine learning), học sâu (Deep learning) cho lĩnh vực IDS đã được thực hiện. Khi đánh giá hiệu quả các công trình, các bộ dữ liệu lưu lượng mạng đã được sử dụng, mỗi bộ dữ liệu chứa nhiều bản ghi với các trường dữ liệu đặc trưng ứng với nhãn được gán. Nhiều bộ dữ liệu kiểm thử đã được các tổ chức, nhà khoa học nghiên cứu xây dựng (sau đây gọi là các bộ dữ liệu IDS dataset).

Thuộc tính của IDS dataset cơ bản được chia làm 2 nhóm: số (numerical) và tập hợp (catagorical). Việc xác định các thuộc tính của lưu lượng mạng có ý nghĩa hết sức quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu về IDS [2, 3], ví dụ như giảm số chiều dữ liệu sẽ tăng hiệu năng thuật toán; tăng chất lượng thuộc tính, từ đó tăng hiệu quả thuật toán; tăng tỷ lệ cảnh báo đúng, giúp cho việc biểu diễn dữ liệu được tường minh hơn. Khi thiết lập các bộ IDS dataset, các thuộc tính lưu lượng mạng được tính toán trên cơ sở giá trị tương

ứng trong gói tin, tiêu đề gói tin và phiên kết nối mạng [2]. Ngoài thuộc tính, các tham số đặc trưng khác cho bộ dữ liệu như: kiểu dữ liệu, tính sẵn có; kích thước cho tập huấn luyện, kiểm tra; số mẫu tấn công, loại tấn công mạng; các hạn chế mạng tính thời sự cũng cần được quan tâm trước khi lựa chọn để đánh giá các công trình nghiên cứu.

Trong lĩnh vực khám phá dữ liệu, phân cụm là phương thức chia dữ liệu thành các nhóm đối tượng có tính tương đương [4], giúp một số bài toán nâng cao hiệu suất, cân đối tài nguyên phần cứng... Mục tiêu của mô hình phân cụm là gán nhãn cho dữ liệu theo số cụm cho trước hoặc số cụm tối ưu nhất có thể theo từng bài toán. Việc xác định số cụm tối ưu cho một tập dữ liệu cụ thể đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm, phổ biến như các phương pháp Elbow, Silhouette...

Việc nghiên cứu, tìm hiểu sâu về các bộ IDS dataset đã có nhiều công bố gần đây, tuy vậy mới tập trung phân tích một bộ dữ liệu cụ thể [5-8] mà không đưa ra được bức tranh khái quát về các bộ dữ liệu phổ biến đang được sử dụng cho kiểm thử các thuật toán Machine learning, Deep learning trong lĩnh vực an ninh mạng. Thêm vào đó, với hiệu quả mang lại của tính phân cụm [4, 9], việc đánh giá tính phân cụm cho các bộ dữ liệu phổ biến này cần được quan tâm đúng mức. Từ các vấn đề đã phân tích ở trên, trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi phân tích tổng quan các bộ IDS dataset phổ biến, tính phù hợp khi sử dụng, đặc biệt

*Tác giả liên hệ: Email: congthanhtmt@gmail.com

Some common datasets of an intrusion detection system and clustering properties

Cong Thanh Bui^{1*}, Quang Uy Nguyen², Minh Hoang³

¹Communications Command

²Institute of Military Technology

³Institute of Science Technology and Innovation

Received 24 May 2019; accepted 28 June 2019

Abstract:

In recent years, machine learning and deep learning based methods for intrusion detection systems (IDSs) have received great attention from many researchers. IDS datasets have been used to evaluate and analyse these methods. Because of the popularity and complication, the requirement to deeply explore the optimisation of clustering, which is known as one of the most useful techniques, not only reducing the amount of data but also keeping its characteristics, is necessary for these datasets. In this paper, we focus on analysing the characteristics of IDS common datasets. In addition, we also evaluate the clustering properties and discover the optimal number of clusters which should be divided from a dataset. The experiment has been conducted on six datasets NSL-KDD, UNSW-NB15, and four versions of CTU-13 (08, 09, 10, and 13). Using Elbow and Silhouette methods to determine the optimisation of clustering a dataset has revealed that some datasets should be divided into two or three clusters while some should keep their original forms.

Keywords: dataset, intrusion detection system, K-Means.

Classification number: 1.2

tập trung sử dụng một số phương pháp để đánh giá tính phân cụm và đề xuất số cụm tối ưu cho tập huấn luyện của mỗi bộ dữ liệu này.

Một số bộ dữ liệu phổ biến

Bộ dữ liệu DARPA

Dữ liệu DARPA ra đời năm 1998, được tạo bởi Phòng thí nghiệm Lincoln (Viện Công nghệ Massachusetts) theo dự án tài trợ của Cục Dự án nghiên cứu cao cấp thuộc Bộ Quốc phòng Mỹ (Defence Advanced Research Project Agency). Bộ dataset được tạo bằng cách thu thập lưu lượng mạng (sử dụng tcpdump) của một hệ thống mạng mô phỏng các loại tấn công khác nhau [10]. Dataset DARPA được chia thành bộ dữ liệu huấn luyện và bộ dữ liệu kiểm thử: bộ dữ liệu huấn luyện được thu thập trong 7 tuần vận hành hệ thống, với mỗi tuần dữ liệu được thu thập trong 5 ngày, từ thứ 2 đến thứ 6; bộ dữ liệu kiểm thử được thu thập trong 2 tuần chạy hệ thống thử nghiệm, với mỗi tuần dữ liệu cũng được thu thập trong 5 ngày từ thứ 2 đến thứ 6. Bộ dữ liệu hiện có sẵn tại địa chỉ website chính thức của Phòng thí nghiệm Lincoln. Kích thước dữ liệu khoảng 4 GB với trên 5 triệu bản ghi cho bộ dữ liệu huấn luyện và khoảng 2 triệu bản ghi cho bộ dữ liệu kiểm thử.

Các loại tấn công mạng: dataset DARPA 1998 bao gồm 54 loại xâm nhập được phân làm 4 nhóm: R2L (Remote to Local), U2R (User to Root), DoS (Denial of Service), Probe [5].

Một số hạn chế của bộ dữ liệu DARPA [5]: tính đúng đắn của dữ liệu thu thập gây nhiều tranh cãi; việc lưu trữ dữ liệu lưu lượng mạng dạng thô nên kích thước lớn và dẫn đến khó khăn cho các thử nghiệm; ngoài ra, vì hiện trạng dịch vụ, tốc độ mạng hiện nay đã khác rất nhiều so với năm 1998 nên không còn nhiều nghiên cứu sử dụng bộ dữ liệu này cho thử nghiệm, đánh giá. Đó là lý do chúng tôi không đặt trọng tâm phân tích cho bộ dữ liệu này.

Bộ dữ liệu KDD Cup 1999

Đây từng là bộ dữ liệu phổ biến cho kiểm thử các công trình nghiên cứu về lĩnh vực IDS trong hai thập kỷ qua. Dataset KDD Cup 1999 là một phiên bản của bộ dữ liệu DARPA 1998 [5], được sử dụng trong cuộc thi “Các công cụ khai phá dữ liệu và nghiên cứu tri thức quốc tế lần thứ 3 (The Third International Knowledge Discovery and Data Mining Tools Competition)”. Để tạo ra bộ dữ liệu này, các thuộc tính từ bộ dữ liệu thô của dataset DARPA được trích ra thành các đặc trưng theo các thuật toán riêng biệt, độ lớn và số thuộc tính của bộ dữ liệu cũ vẫn được giữ nguyên [7]. Bộ dữ liệu hiện nay sẵn có tại website chính thức của cuộc thi và trên kho dữ liệu UCI Machine Learning Repository. Bộ dữ liệu có 24 loại tấn công, thêm 14 loại tấn công cho tập dữ liệu kiểm thử.

KDD Cup 1999 gồm hai bộ dữ liệu con: một bộ dữ liệu

đầy đủ và một bộ dữ liệu bằng 10% so với bộ dữ liệu đầy đủ. Với mỗi bộ lại có một bản không có nhãn và một bản có nhãn (label) đi kèm. Các bộ dữ liệu đều được lưu dưới dạng file text (txt). Mỗi bản ghi chứa 41 trường thông tin và một nhãn, nhãn được đánh là bình thường hoặc là một loại tấn công cụ thể. Các thuộc tính được chia làm 3 nhóm: 1) Basic features: bao gồm các thuộc tính có thể thu thập được từ một kết nối TCP/IP, hầu hết các thuộc tính này dẫn đến độ trễ trong phát hiện; 2) Traffic features: là các thuộc tính được tính toán dựa trên giá trị trường window trong gói tin TCP/IP; 3) Content features: với các tấn công R2L, U2R thường thì các kết nối và tần suất các kết nối rất khác với các tấn công dạng DoS hay Probe. Thông tin về các loại tấn công này cơ bản chứa trong phần nội dung (content) của TCP/IP, ví dụ như số lần login lỗi... Một phiên bản mở rộng, gần giống với bộ dữ liệu này có tên là gure KDD Cup [11], được xem là bộ dữ liệu (KDDCup99+payload).

Hạn chế của dataset KDD [5] là: bộ dữ liệu có rất nhiều bản ghi trùng lặp, cụ thể trên bộ dữ liệu huấn luyện và kiểm thử tương ứng có 78% và 75% bản ghi trùng; thêm vào đó, sự không đồng đều trong phân bố giữa tập huấn luyện và tập kiểm thử làm ảnh hưởng đến kết quả đánh giá cho các thuật toán phân lớp. Theo các đánh giá [5], khi sử dụng các bộ phân lớp phổ biến J48, Decision Tree Learning, Naive Bayes, NBTree, Random Forest, Support Vector Machine (SVM)... để huấn luyện và kiểm thử trên bộ dữ liệu KDD cho độ chính xác rất cao, tất cả đều từ 96-98%, do vậy việc sử dụng bộ dữ liệu này cho kiểm thử các thuật toán mới hơn sẽ không còn thực sự phù hợp nữa (bảng 1).

Bảng 1. Phân bố theo loại tấn công của các bộ KDD.

Dataset	Tổng số	DoS	Probe	R2L	U2R	Normal	Số chiều
Tập huấn luyện	1.074.992	247.267	13.860	999	52	812.814	42
Tập kiểm thử	311.029	229.853	4.166	16.189	228	60.593	42

Bộ dữ liệu NSL-KDD

NSL-KDD là bộ dữ liệu được Tavallae và cộng sự công bố năm 2009 [5], là một phiên bản được định nghĩa lại từ bộ KDD Cup 1999 trên cơ sở loại bỏ một số bản ghi bị thừa, trùng lặp thông tin [6]. Hiện tại, bộ dữ liệu được sử dụng trong rất nhiều công trình nghiên cứu, giúp phát hiện sự bất thường khi kiểm thử, đánh giá. So với bộ dữ liệu gốc, bộ dữ liệu này có các đặc điểm mới như: không bao gồm các bản ghi dư thừa trong tập huấn luyện, do vậy kết quả phân lớp sẽ không theo hướng của các bản ghi xuất hiện nhiều hơn; không còn bản ghi trùng lặp trong bộ dữ liệu kiểm thử; xử lý vấn đề khi vùng kết quả đánh giá hẹp hiệu quả hơn so với bộ dữ liệu KDD; cân đối hợp lý số lượng bản ghi giữa tập huấn luyện và kiểm thử. Bộ dữ liệu hiện sẵn có tại website của nhóm nghiên cứu dưới dạng tệp tin .csv, với tập huấn luyện gồm hơn 125 nghìn bản ghi, tập kiểm thử hơn 22 nghìn bản ghi.

Mỗi bản ghi trong bộ dữ liệu có 42 thuộc tính được liệt

kê giống như với bộ dữ liệu KDD Cup 1999, được mô tả ở bảng 2. Bộ dữ liệu này cho hiệu quả khá tốt khi sử dụng để đánh giá các thuật toán học máy. Hạn chế lớn nhất của bộ dữ liệu đó là không thể hiện được vết của các cuộc tấn công ở mức độ thấp, tinh vi [12].

Bảng 2. Phân bố theo loại tấn công của các bộ NSL-KDD.

Dataset	Tổng số	DoS	Probe	U2R	R2L	Normal	Số chiều
Tập huấn luyện	125.972	45.927	11.656	52	995	67.342	42
Tập kiểm thử	22.542	7.457	2421	200	2.754	9.711	42

Bộ dữ liệu UNSW-NB15

Bộ dữ liệu UNSW-NB15 [8] được công bố năm 2015, được tạo thông qua việc thu thập lưu lượng mạng bởi Phòng thí nghiệm Cyber Range của Australian Centre for Cyber Security (ACCS). Hệ thống mạng và giả lập tấn công được đánh giá là sát với thực tế hoạt động của mạng và các mã độc hiện nay thông qua công cụ giả lập tấn công của hãng IXIA. Sau khi sử dụng Tcpdump để thu thập hơn 100 GB lưu lượng thô (dạng tệp .pcap), với 9 mẫu tấn công (Fuzzers, Analysis, Backdoors, DoS, Exploits, Generic, Reconnaissance, Shellcode và Worms), họ sử dụng công cụ Argus, Bro-IDS với 12 thuật toán khác nhau để tạo ra 49 thuộc tính dữ liệu. Bộ dữ liệu hiện sẵn có trên mạng Internet với số bản ghi của tập huấn luyện và tập kiểm thử tương ứng là trên 175 nghìn và 82 nghìn [8].

Bộ dữ liệu UNSW-NB15 được nhiều công trình nghiên cứu sử dụng để kiểm thử các thuật toán phân lớp trong những năm gần đây [12] nhờ khắc phục được hạn chế thiếu mẫu tấn công mới; lưu lượng mạng thể hiện được dịch vụ mạng đương thời; có sự phân bố đồng đều giữa tập huấn luyện và kiểm thử (được phân bố theo tỷ lệ 40/60 tương ứng giữa tập kiểm thử và tập huấn luyện) [13]. Mỗi bản ghi trong bộ dữ liệu có 49 thuộc tính được mô tả ở bảng 3.

Bảng 3. Phân bố theo loại tấn công của các bộ UNSW-NB15.

Loại tấn công	Tập huấn luyện		Tập kiểm thử	
	Số bản ghi	Tỷ lệ %	Số bản ghi	Tỷ lệ %
Analysis	2.000	1,141	677	0,822
Backdoor	1.746	0,996	583	0,708
DoS	12.264	6,994	4.089	4,966
Exploit	33.393	19,045	11.132	13,521
Generic	40.000	22,813	18.871	22,921
Fuzzers	18.184	10,371	6.092	7,363
Reconnaissance	10.491	5,983	3.496	4,246
Shellcode	1.133	0,646	378	0,439
Worms	130	0,074	44	0,053
Dữ liệu Normal	56.000	31,938	37.000	44,942

Bộ dữ liệu CTU-13

Bộ dữ liệu CTU-13 được nghiên cứu bởi Đại học Kỹ thuật Séc và được công bố năm 2011 [14]. Đây là bộ dữ liệu chứa thông tin bao gồm cả lưu lượng Botnet, dữ liệu bình thường và dữ liệu lưu lượng của hạ tầng dịch vụ mạng. Bộ dữ liệu gồm 13 tập dữ liệu con theo các tình huống hoạt động khác nhau ứng với từng mẫu mã độc. Các gói tin sau khi được thu thập (dạng .pcap) sẽ được xử lý bởi công cụ Argus (Audit Record Generation and Utilization System) để tạo thành các thuộc tính cho bộ dữ liệu huấn luyện và kiểm thử. Các bộ dữ liệu con có số các thuộc tính khác nhau và được đánh tên theo ký hiệu từ CTU-13_01 đến CTU-13_13. Bộ dữ liệu có tại website của đơn vị chủ quản. Trong phạm vi bài viết, chúng tôi tập trung vào các bộ dữ liệu con CTU-13_08, CTU-13_09, CTU-13_10, CTU-13_13. Các bộ dữ liệu này đang được nhiều nghiên cứu đưa ra để đánh giá kết quả trong lĩnh vực Machine learning, Deep learning [15], tuy vậy hạn chế lớn nhất là bộ dữ liệu chỉ chứa các tấn công mạng dạng Botnet.

Khi tách số lượng mẫu theo 2 loại dữ liệu bình thường và bất thường, thu được số lượng bản ghi tương ứng và số chiều của mỗi tập con CTU-13 như trên bảng 4.

Bảng 4. Phân bố theo loại tấn công của các bộ CTU-13 (08, 09, 10, 13).

Bộ dữ liệu	Số mẫu bất thường	Số mẫu bình thường	Tổng số	Số chiều
CTU-13_08	6.127	72.822	78.949	16
CTU-13_09	184.987	29.967	214.954	16
CTU-13_10	106.352	15.847	122.199	16
CTU-13_13	40.003	31.939	71.942	16

Tính phân cụm dữ liệu, số cụm tối ưu

Phân cụm dữ liệu

Phân cụm là chia dữ liệu thành các nhóm đối tượng tương đương [4] để giúp giảm kích thước dữ liệu mà vẫn giữ được đặc trưng của chúng, khi đó dữ liệu được mô tả bằng từng cụm riêng lẻ. Việc phân cụm góp phần quan trọng trong cải thiện, nâng cao hiệu quả giải quyết các vấn đề trong các lĩnh vực toán học, thống kê và phân tích số liệu. Trong lĩnh vực học máy, phân cụm thuộc bài toán học không giám sát, mục tiêu của mô hình phân cụm là gán nhãn cho dữ liệu theo số cụm cho trước hoặc số cụm tối ưu nhất có thể theo từng bài toán.

K-Means là một trong những thuật toán phân cụm phổ biến và được ứng dụng rộng rãi nhất, từ tập dữ liệu đầu vào với N điểm, thuật toán thực hiện trên cơ sở xác định K trung tâm là đại diện cho K cụm dữ liệu được tạo ra, K trung tâm được xác định dựa vào trung bình khoảng cách của các điểm

tương ứng thuộc cụm đó đến các trung tâm. Thuật toán có thể mô tả như sau:

Input: N điểm dữ liệu là $X=[x_1, x_2, \dots, x_N] \in R^{dxN}$, số cụm mong muốn $K < N$.

Output: các $c_1, c_2, \dots, c_K \in R^{dx1}$ và nhãn của từng điểm dữ liệu x_i với $i < N$.

Bước 1: chọn ngẫu nhiên K điểm làm các giả trung tâm C_j ban đầu, $j < K$.

Bước 2: xác định tương quan $dx_i C_j$ từ x_i đến mỗi C_j với $dx_i C_j$ bé nhất, gán điểm x_i về thuộc C_j .

Bước 3: lặp lại bước 2 đến khi không còn x_i cần cập nhật lại về C_j .

Bước 4: lấy trung bình cộng của tất cả các khoảng cách $dx_i C_j$ ứng với cụm đó, cập nhật giá trị này cho các giả trung tâm C_j .

Bước 5: thực hiện lại từ bước 2. Thuật toán dừng khi các giả trung tâm C_j không còn thay đổi.

Phương pháp đánh giá tính phân cụm

Trong bài toán phân cụm, việc dữ liệu có nên phân thành cụm nhỏ hơn hay không và nên chia thành bao nhiêu cụm là một vấn đề rất quan trọng. Việc đánh giá vấn đề này sẽ trả lời được câu hỏi là tập dữ liệu có tính phân cụm không, số cụm tối ưu K nên phân ra là bao nhiêu, đây là cơ sở để hỗ trợ cho các kỹ thuật xử lý dữ liệu tiếp theo. Phân dữ liệu thành các cụm, việc xác định số cụm K tối ưu nhất khi phân cụm đóng vai trò quan trọng đối với việc biểu diễn tốt nhất đặc trưng của toàn bộ dữ liệu và đặc trưng của từng cụm [9]. Có nhiều phương pháp để xác định số cụm tối ưu, trong đó Elbow và Silhouette là các phương pháp xác định số K tối ưu dựa vào trực quan trên biểu đồ.

Theo phương pháp khuỷu tay (Elbow), một đồ thị 2D sẽ được biểu diễn bởi trục x là số cụm dự kiến sẽ chia (ví dụ từ 1-5), trục y biểu diễn tổng bình phương khoảng cách tất cả các điểm đến trung tâm cụm C_j . Số K tối ưu được xác định theo công thức sau, ứng với điểm tại đó trục x và đồ thị tạo nên khuỷu tay:

$$Y(K) = \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N d_{ij}^2$$

Theo phương pháp bóng mờ (Silhouette), cũng là một phương pháp phổ biến cho xác định số K tối ưu thông qua biểu đồ, bóng mờ của mỗi điểm được tính theo công thức:

Trong đó, $a(i)$ là khoảng cách từ điểm x_{ij} tới tất cả các điểm trong cùng cụm C_j , $b(i)$ là trung bình của khoảng cách của tất cả các điểm trong cụm gần nhất. Phương pháp chứng minh được rằng điểm x_{ij} được phân cụm tốt nếu giá trị $S(i)$

tiến tới giá trị cao nhất là 1, và ngược lại thì việc phân cụm cho xij là không tốt. Bóng của mỗi trường hợp K khác nhau được biểu diễn trên biểu đồ với x là giá trị bóng S(i) của mỗi điểm, y thể hiện mật độ số điểm tương ứng với giá trị bóng đó. Với mỗi trường hợp số K khác nhau, S là trung bình giá trị bóng của tất cả các điểm, được tính theo công thức:

$$S_K = (1/N) \sum S(i)$$

Theo phương pháp Silhouette, trong trường lý tưởng, biểu đồ sẽ thể hiện bóng của N cụm tương ứng với N hình chữ nhật có chiều dài +1, không có bóng được vẽ trên khoảng (-1, 0). Việc đánh giá tính phân cụm của một tập dữ liệu được chia theo K cụm dựa vào nguyên tắc sau: i) Phương án trong đó có ít giá trị S(i) âm nhất (được vẽ trên phần x<0 trên sơ đồ); ii) Các cụm có xu hướng gần tới +1 nhất; iii) Các cụm có bóng gần giá trị Silhouette trung bình; iv) Trong trường hợp số cụm bằng M, M+1 đều cho kết quả như nhau, thì phương án được chọn thường là M, tuy nhiên chọn M+1 nếu phương án này chia các tập đều nhau hơn và tốt hơn cho các bước xử lý tiếp theo.

Thực nghiệm

Thiết lập thực nghiệm

Chúng tôi tiến hành 2 thực nghiệm để đánh giá tính phân cụm của 6 tập dữ liệu, trên cơ sở đó xác định số cụm tối ưu theo mỗi phương pháp đưa ra, kiểm tra tính đồng nhất về kết quả giữa các phương pháp. Lần thử nghiệm thứ nhất theo phương pháp Elbow, lần thử nghiệm thứ hai theo phương pháp Silhouette.

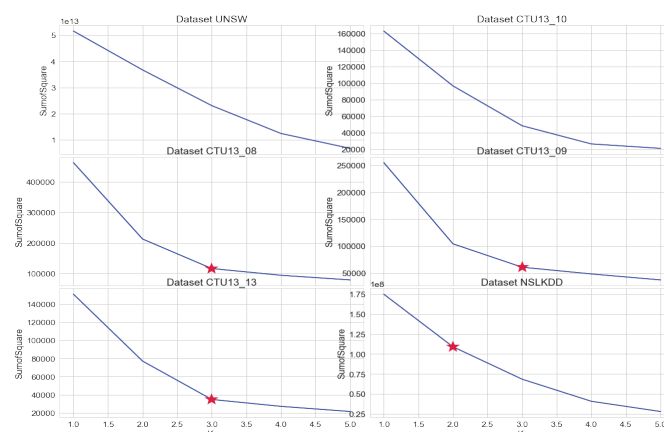
Trừ bộ dữ liệu DARPA và KDD1999, do không được đánh giá cao, các tập dữ liệu còn lại đã nêu ở trên đều được sử dụng cho thực nghiệm. Các bộ dữ liệu sau khi tiền xử lý [15] với kỹ thuật one-hot-encoding, bộ dữ liệu NSL-KDD, UNSW-NB15, CTU13-08, 09, 10, 13 có số chiều tương ứng là 122, 196, 40, 41, 38 và 40. Các bộ dữ liệu sau đó được trích rút phần dữ liệu bình thường của tập huấn luyện và không sử dụng nhãn, đối với các tập CTU-13 vì không có tập huấn luyện và tập dữ liệu kiểm thử riêng được chia theo tỷ lệ 40/60 ứng với tập huấn luyện/kiểm thử của tập dữ liệu tương ứng. Do nền tảng phần cứng không cho phép, các thuật toán như Silhouette có lượng tính toán lớn nên quá trình thực nghiệm sẽ được tiến hành 5 lần với 10 và 20% dữ liệu được lấy ngẫu nhiên từ các bộ dữ liệu kiểm thử tương ứng với nhóm NSL-KDD, UNSW-NB15 và nhóm CTU-13. Việc cài đặt thử nghiệm được tiến hành trên ngôn ngữ Python 3.0, công cụ phát triển Jupyter Notebook, sử dụng thư viện Sklearn, Numpy và Pandas cho việc cài đặt các thuật toán. Kết quả thử nghiệm được thực hiện trên máy tính sử dụng hệ điều hành MAC OS 10.14.3, cấu hình Intel(R) Core (TM) i5, 8 GB DDR3. Thông số tập dữ liệu kiểm thử được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5. Thông tin chi tiết dữ liệu thử nghiệm.

Bộ dữ liệu	Số chiều nguyên bản	Số chiều sau tiền xử lý dữ liệu [15]	Số bản ghi kiểm thử	Tỷ lệ lấy mẫu	Tập huấn luyện
UNSW-NB15	49	196	5.600	10%	56.000
CTU-13_08	16	40	5.825	20%	29.128
CTU-13_09	16	41	2.397	20%	11.986
CTU-13_10	16	38	1.267	20%	6.338
CTU-13_13	16	40	2.555	20%	12.775
NLS-KDD	42	122	6.734	10%	67.3400

Kết quả và đánh giá

Kết quả thực nghiệm theo phương pháp Elbow: thực nghiệm theo phương pháp Elbow trên 6 bộ dữ liệu, qua 5 lần thử, mỗi lần thử tính K=(1-5) trên 10% dữ liệu của tập huấn luyện NSL-KDD, UNSW-NB15 và 20% trên các bộ dữ liệu thuộc nhóm CTU-13, cho kết quả ổn định ở các lần thử khác nhau; theo đó với bộ dữ liệu UNSW-NB15, việc tách bộ dữ liệu thành K cụm khác nhau (với K từ 1 đến 5) đều thể hiện không rõ bởi phương pháp Elbow. Tương tự với bộ dữ liệu CTU-13_10. Còn với các bộ dữ liệu còn lại, CTU-13_08, 09, 13 thể hiện rất rõ Elbow tại vị trí K=3, còn NLS-KDD thể hiện Elbow ở K=2. Sơ đồ thể hiện vị trí Elbow khi thử nghiệm các bộ dữ liệu trong lần thử thứ nhất thể hiện ở hình 1.

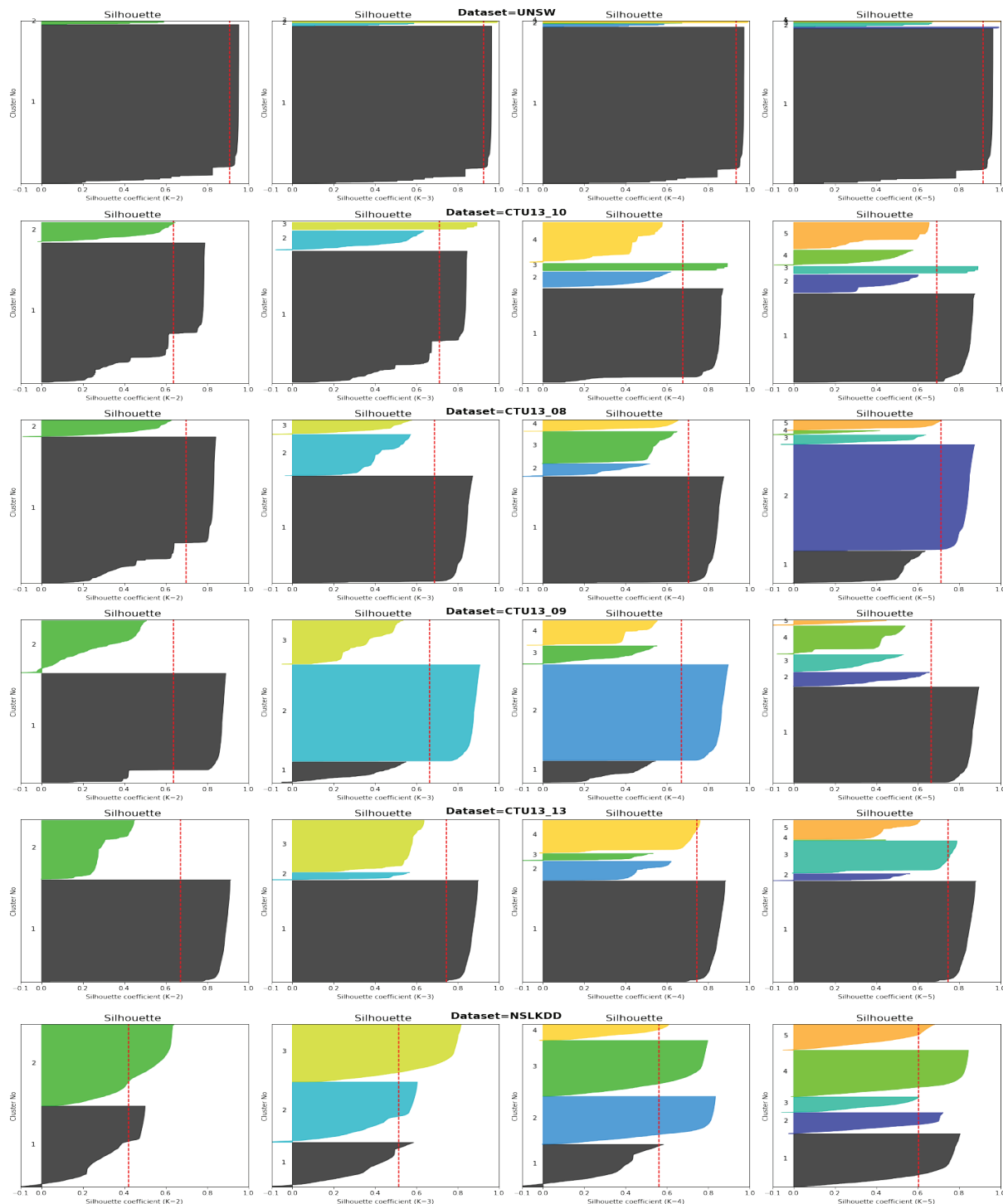


Hình 1. Kết quả thực nghiệm lựa chọn K tối ưu theo phương pháp Elbow (lần 1).

Kết quả thực nghiệm theo phương pháp Silhouette: thực nghiệm phương pháp Silhouette trên 6 bộ dữ liệu, qua 5 lần thử, mỗi lần thử tính K=(2-5) trên 10% dữ liệu của tập huấn luyện NSL-KDD, UNSW-NB15 và 20% trên các bộ dữ liệu thuộc nhóm CTU13, kết quả cho thấy sự ổn định ở các lần thử khác nhau, theo đó với bộ dữ liệu UNSW-NB15 và CTU-13_10, việc tách bộ dữ liệu thành nhiều cụm đều không tốt vì có một cụm chiếm đa số điểm dữ liệu, trong các phương án K khác nhau thì các điểm của cụm này vẫn gần

nếu không bị tách ra. Với bộ dữ liệu CTU-13_8 cho giá trị Silhouette khá đồng đều tại $K=5$, tuy nhiên việc phân cụm tạo ra số điểm các cụm vẫn khá cao, theo biểu đồ thì chia số cụm bằng 3 sẽ hợp lý hơn cả. Bộ dữ liệu CTU-13_09, 13 cho giá trị Silhouette với trường hợp $K=3, 4, 5$ gần như nhau, tuy nhiên giữa việc chia thành 3 cụm hay nhiều cụm hơn không làm cho các cụm có số điểm dữ liệu đều hơn,

nên chia thành 3 cụm là phù hợp nhất. Còn bộ dữ liệu NLS-KDD, việc chia thành 2 cụm cho thấy có ít điểm có giá trị Silhouette âm và đa số giá trị hướng đến +1, do vậy chia thành 2 cụm là phù hợp hơn trong số các phương án đưa ra. Hình 2 là biểu đồ thể hiện các bóng Silhouette của các cụm trong mỗi phương án khi thử của lần 1.



Hình 2. Kết quả thử nghiệm theo phương pháp Silhouette (lần thử 1) trên 6 Dataset.

Kết luận

Trong phạm vi bài viết, chúng tôi đã phân tích, đánh giá một số bộ dữ liệu phục vụ cho kiểm thử trong lĩnh vực nghiên cứu IDS, một số bộ dữ liệu chính như NSL-KDD, UNSW-NB15, CTU-13 phiên bản 08, 09, 10 và 13, đây là các bộ dữ liệu thường được sử dụng cho kiểm thử các công trình về ứng dụng học máy cho phát hiện bất thường trên mạng máy tính [12, 15] trong những năm gần đây. Qua phân tích cho thấy, các bộ dữ liệu DARPA, KDD1999 hiện đã không còn phù hợp cho đánh giá các kết quả nghiên cứu trong lĩnh vực học máy, học sâu. Bộ dữ liệu NSL-KDD có những tiến bộ vượt trội so với bộ dữ liệu gốc, tuy vậy vẫn còn thiếu tính thời sự khi không chứa các cuộc tấn công mạng gần đây. Bộ dữ liệu UNSW-NB13 và các phiên bản của CTU-13 được tạo ra gần đây đã cơ bản khắc phục được hạn chế của các bộ dữ liệu có trước. Tuy vậy, các tập CTU-13 thường chỉ được sử dụng cho kiểm thử các tấn công Botnet.

Tính phân cụm của dữ liệu có vai trò quan trọng vì giúp cho dữ liệu có kích thước nhỏ hơn nhưng vẫn cơ bản giữ được các đặc trưng vốn có. Chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm đánh giá tính phân cụm của các bộ dữ liệu, nội dung chính của thực nghiệm là tiền xử lý các bộ dữ liệu, cài đặt bài toán phân cụm dữ liệu sử dụng thuật toán K-Means và đánh giá tính phân cụm theo 2 phương pháp thường được sử dụng là Elbow và Silhouette. Qua thử nghiệm trên 6 tập dữ liệu khác nhau (NSL-KDD, UNSW-NB15, CTU-13_08, 09, 10 và 13), với 5 lần thử, dữ liệu được lấy mẫu theo tỷ lệ cố định, ngẫu nhiên từ tập huấn luyện cho thấy kết quả đánh giá tính phân cụm theo 2 phương án là đồng nhất. Qua đó có thể đưa ra đánh giá, với bộ dữ liệu huấn luyện của UNSW-NB15, CTU-13_10 thì không rõ tính phân cụm, các bộ dữ liệu CTU-13_09, 13 thì việc phân thành 3 cụm là phù hợp nhất, còn bộ dữ liệu NSL-KDD thì việc phân thành 2 cụm cho thấy tốt hơn so với phân thành nhiều cụm.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở để lựa chọn tập dữ liệu kiểm thử cho các công trình nghiên cứu về học máy, học sâu trong lĩnh vực IDS. Ngoài ra, số cụm tối ưu được đề xuất theo kết quả thực nghiệm có thể là cơ sở để sử dụng cho chia nhỏ dữ liệu thành nhiều cụm, giúp phát triển các thuật toán lai ghép phân cụm với thuật toán đã có.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] C. Manasa, M.V. Panduranga Rao, S. Basavaraj Patil (2012), "A Survey on Intrusion Detection System", *International Journal of Computer Application and Management Research*, DOI: 10.1109/WSWAN.2015.7210351.

[2] D.K. Bhattacharyya, J.K. Kalita (2013), *Network anomaly detection: A machine learning perspective*, CRC Press.

[3] M.H. Bhuyan, D.K. Bhattacharyya, J.K. Kalita (2014), "Network anomaly detection: methods, Systems and Tools", *IEEE Communications Surveys & Tutorials*, **16**(1), pp.303-336.

[4] P. Berkhin (2002), "Grouping Multidimensional Data", *Springer*, https://doi.org/10.1007/3-540-28349-8_2.

[5] Mahbod Tavallaee, Ebrahim Bagheri, Wei Lu, Ali A. Ghorbani (2009), "A Detailed Analysis of the KDD CUP 99 Data Set", *Proceedings of the Second IEEE International Conference*, DOI: 10.1109/CISDA.2009.5356528, pp.53-58.

[6] L. Dhanabal, S.P. Shantharajah (2015), "A Study on NSL-KDD Dataset for Intrusion Detection System Based on Classification Algorithms", *International Journal of Advanced Research in Computer and Communication Engineering*, **4**(6), pp.446-452.

[7] Atilla Ozgur, Hamit Erdem (2016), "A review of KDD99 dataset usage in intrusion detection and machine learning between 2010 and 2015", *PeerJ Preprints*, DOI:10.7287/peerj.preprints.1954v1.

[8] Nour Moustafa, Jill Slay (2015), *NSW-NB15 A Comprehensive Data set for Network Intrusion Detection Systems*, School of Engineering and Information Technology, University of New South Wales at the Australian Defence Force Academy Canberra, Australia.

[9] Suneel Kumar Kingrani, Mark Levene, Dell Zhang (2018), "Estimating the number of clusters using diversity", *Artificial Intelligence Research*, **7**(1), DOI: <https://doi.org/10.5430/air.v7n1p15>.

[10] Richard Lippmann (1999), "Summary and Plans for the 1999 DARPA Evaluation", *MIT Lincoln Laboratory*, DOI: 10.1007/3-540-39945-3_11.

[11] Inigo Perona, Olatz Arbelaitz, Ibai Gurrutxaga, Jose I. Martin, Javier Muguerza, Jesus M. Perez (2017), *Generation of the database gurekddcup*, Department of Education, Universities and Research of the Basque Government.

[12] Abhishek Divekar, Meet Parekh, Vaibhav Savla, Rudra Mishra (2018), "Benchmarking datasets for Anomaly-based Network Intrusion Detection: KDD CUP 99 alternatives", *2018 IEEE 3rd International Conference on Computing, Communication and Security (ICCCS)*.

[13] Nour Moustafa, Jill Slay (2016), "The evaluation of Network Anomaly Detection Systems: statistical analysis of the UNSW-NB15 data set and the comparison with the KDD99 dataset", *Information Security Journal: A Global Perspective* 2016, **25**(1-3), pp.18-31.

[14] S. Garcia, M. Grill, H. Stiborek, A. Zunino (2014), "An empirical comparison of botnet detection methods", *Computers and Security Journal*, **45**, pp.100-123.

[15] Van Loi Cao, Miguel Nicolau, James McDermott (2018), "Learning neural representations for network anomaly detection", *IEEE Transactions on Cybernetics*, **49**(8), pp.3074-3087.

Nhận dạng khuôn mặt trong video bằng mạng nơ ron tích chập

Đoàn Hồng Quang*, Lê Hồng Minh, Thái Doãn Nguyên

Trung tâm Công nghệ Vi điện tử và Tin học, Viện Ứng dụng Công nghệ

Ngày nhận bài 8/7/2019; ngày chuyển phản biện 11/7/2019; ngày nhận phản biện 12/8/2019; ngày chấp nhận đăng 22/8/2019

Tóm tắt:

Deep Learning là thuật toán dựa trên một số ý tưởng từ não bộ tới việc tiếp thu nhiều tầng biểu đạt, cả cụ thể lẫn trừu tượng, qua đó làm rõ nghĩa của các loại dữ liệu. Deep Learning được ứng dụng trong nhận diện hình ảnh, nhận diện giọng nói, xử lý ngôn ngữ tự nhiên. Hiện nay rất nhiều các bài toán nhận dạng sử dụng Deep Learning, vì nó có thể giải quyết các bài toán với số lượng lớn các biến, tham số kích thước đầu vào lớn với hiệu năng cũng như độ chính xác vượt trội so với các phương pháp phân lớp truyền thống, xây dựng những hệ thống thông minh với độ chính xác cao. Trong bài báo này, các tác giả nghiên cứu mạng nơ ron tích chập (CNN - Convolutional Neural Network) là một trong những mô hình Deep Learning tiên tiến cho bài toán nhận dạng khuôn mặt từ video.

Từ khóa: mạng nơ ron học sâu, mạng nơ ron tích chập, nhận dạng khuôn mặt.

Chỉ số phân loại: 1.2

Giới thiệu

CNN là một trong những mô hình mạng Học sâu phổ biến nhất hiện nay [1-3], có khả năng nhận dạng và phân loại hình ảnh với độ chính xác rất cao, thậm chí còn tốt hơn con người trong nhiều trường hợp. Mô hình này đã và đang được phát triển, ứng dụng vào các hệ thống xử lý ảnh lớn của Facebook, Google hay Amazon... cho các mục đích khác nhau, như các thuật toán gắn thẻ tự động, tìm kiếm ảnh hoặc gợi ý sản phẩm cho người tiêu dùng.

Sự ra đời của mạng CNN là dựa trên ý tưởng cải tiến cách thức các mạng nơ ron nhân tạo truyền thống [4] học thông tin trong ảnh. Do sử dụng các liên kết đầy đủ giữa các điểm ảnh vào node, các mạng nơ ron nhân tạo truyền thống (Feedforward Neural Network) [5-7] bị hạn chế rất nhiều bởi kích thước của ảnh, ảnh càng lớn thì số lượng liên kết càng tăng nhanh, kéo theo sự bùng nổ khối lượng tính toán. Ngoài ra, sự liên kết đầy đủ này cũng là sự dư thừa với mỗi bức ảnh, các thông tin chủ yếu thể hiện qua sự phụ thuộc giữa các điểm ảnh với những điểm xung quanh nó mà không quan tâm nhiều đến các điểm ảnh ở cách xa nhau. Mạng CNN với kiến trúc thay đổi, có khả năng xây dựng liên kết chỉ sử dụng một phần cục bộ trong ảnh kết nối đến node trong lớp tiếp theo thay vì toàn bộ ảnh như trong mạng nơ ron truyền thống.

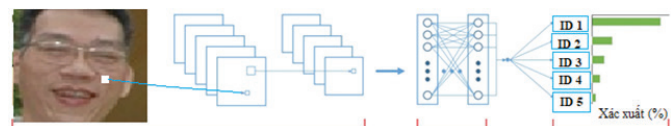
Trong bài viết này, chúng tôi nghiên cứu về mạng CNN [2] sử dụng mô hình VGG16 ứng dụng trong việc xây dựng hệ thống nhận dạng khuôn mặt tự động từ video.

Mạng nơ ron CNN - VGG16

Kiến trúc mạng CNN

Hình 1 trình bày một kiến trúc mạng CNN, các lớp cơ bản

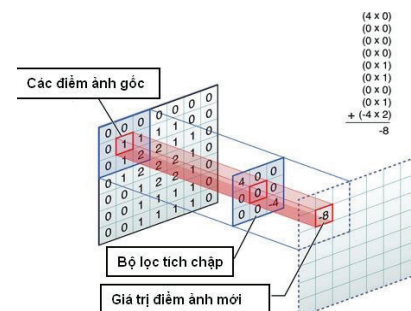
trong một mạng CNN bao gồm: lớp tích chập (Convolutional); lớp kích hoạt phi tuyến ReLU (Rectified Linear Unit); lớp lấy mẫu (Pooling); lớp kết nối đầy đủ (Fully connected) được thay đổi về số lượng và cách sắp xếp để tạo ra các mô hình huấn luyện phù hợp cho từng bài toán khác nhau.



Các lớp tích chập (Convolutional), kích hoạt phi tuyến ReLU và lấy mẫu (Pooling)

Hình 1. Kiến trúc cơ bản của một mạng CNN.

- Lớp tích chập: đây là thành phần quan trọng nhất trong mạng CNN, thể hiện sự liên kết cục bộ thay vì kết nối toàn bộ các điểm ảnh. Các liên kết cục bộ được tính toán bằng phép tích chập giữa các giá trị điểm ảnh trong một vùng ảnh cục bộ với các bộ lọc filters có kích thước nhỏ.



Hình 2. Bộ lọc tích chập được sử dụng trên ma trận điểm ảnh.

*Tác giả liên hệ: Email: daohaoquang@gmail.com.

Face recognition in video using convolutional neural network

Hong Quang Doan* Hong Minh Le, Doan Nguyen Thai

Center for Micro Electronics and Information Technology,
National Center for Technological Progress

Received 8 July 2019; accepted 22 August 2019

Abstract:

Deep Learning is an algorithm based on some ideas from the brain to absorb many layers of expression, both concrete and abstract, thereby clarifying the meaning of data types. Deep Learning is applied in image recognition, speech recognition, natural language processing. Currently, many identification problems are solved by deep learning based methods thanks to its ability to solve problems in a large number of variables, large input size with superior performance and accuracy as compared to traditional classification methods, and its ability to build intelligent systems with high accuracy. In this article, the authors conducted a study into the convolutional neural network (CNN) which is one of the advanced deep learning models for the problem of facial recognition from video.

Keywords: convolutional neural network, deep learning, face recognition.

Classification number: 1.2

Trong hình 2, bộ lọc được sử dụng là một ma trận có kích thước 3x3, bộ lọc này dịch chuyển lần lượt qua từng vùng ảnh đến khi hoàn thành quét toàn bộ bức ảnh, tạo ra một bức ảnh mới có kích thước nhỏ hơn hoặc bằng với kích thước ảnh đầu vào. Kích thước này được quyết định tùy theo kích thước các khoảng trống được thêm ở viền bức ảnh gốc và được tính theo công thức sau:

$$O = \frac{i + 2 * p - k}{s} + 1 \quad (1)$$

Trong đó: O: kích thước ảnh đầu ra; i: kích thước ảnh đầu vào; p: kích thước khoảng trống phía ngoài viền của ảnh gốc; k: kích thước bộ lọc; s: bước trượt của bộ lọc.

Như vậy, sau khi đưa một bức ảnh đầu vào cho lớp tích chập nhận được kết quả đầu ra là một loạt ảnh tương ứng với các bộ lọc đã được sử dụng để thực hiện phép tích chập. Các trọng số của các bộ lọc này được khởi tạo ngẫu nhiên trong lần đầu tiên và sẽ được cập nhật trong quá trình huấn luyện.

- Lớp kích hoạt phi tuyến ReLU: được xây dựng để đảm bảo tính phi tuyến của mô hình huấn luyện sau khi đã thực hiện một

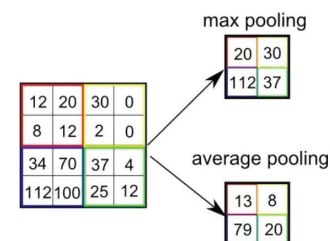
loạt các phép tính toán tuyến tính qua các lớp tích chập. Lớp kích hoạt phi tuyến sử dụng các hàm kích hoạt phi tuyến như ReLU hoặc sigmoid, tanh... để giới hạn phạm vi biên độ cho phép của giá trị đầu ra. Trong số các hàm kích hoạt này, hàm ReLU được chọn do cài đặt đơn giản, tốc độ xử lý nhanh mà vẫn đảm bảo được tính toán hiệu quả. Phép tính toán của hàm ReLU chỉ đơn giản là chuyển tất cả các giá trị âm thành giá trị 0.

Lớp ReLU được áp dụng ngay phía sau lớp tích chập, với đầu ra là một ảnh mới có kích thước giống với ảnh đầu vào, các giá trị điểm ảnh cũng hoàn toàn tương tự, trừ các giá trị âm đã bị loại bỏ.

$$f(x) = \max(0, x) \quad (2)$$

- Lớp lấy mẫu: được đặt sau lớp tích chập và lớp ReLU để làm giảm kích thước ảnh đầu ra trong khi vẫn giữ được các thông tin quan trọng của ảnh đầu vào. Việc giảm kích thước dữ liệu có tác dụng làm giảm được số lượng tham số cũng như tăng hiệu quả tính toán. Lớp lấy mẫu cũng sử dụng một cửa sổ trượt để quét toàn bộ các vùng trong ảnh như lớp tích chập, và thực hiện phép lấy mẫu thay vì phép tích chập, sẽ chọn lưu lại một giá trị duy nhất đại diện cho toàn bộ thông tin của vùng ảnh đó.

Hình 3 thể hiện các phương thức lấy mẫu thường được sử dụng nhất hiện nay, đó là Max Pooling (lấy giá trị điểm ảnh lớn nhất) và Average Pooling (lấy giá trị trung bình của các điểm ảnh trong vùng ảnh cục bộ).



Hình 3. Phương thức Average Pooling và Max Pooling.

Như vậy, với mỗi ảnh đầu vào được đưa qua lấy mẫu sẽ thu được một ảnh đầu ra tương ứng, có kích thước giảm xuống đáng kể nhưng vẫn giữ được các đặc trưng cần thiết cho quá trình tính toán và nhận dạng.

- Lớp kết nối đầy đủ: được thiết kế tương tự như trong mạng nơ ron truyền thống, tất cả các điểm ảnh được kết nối đầy đủ với node trong lớp tiếp theo.

So với mạng nơ ron truyền thống [4], các ảnh đầu vào của lớp này đã có kích thước được giảm bớt rất nhiều, đồng thời vẫn đảm bảo các thông tin quan trọng của ảnh cho việc nhận dạng. Do vậy, việc tính toán nhận dạng sử dụng mô hình truyền thẳng đã không còn phức tạp và tốn nhiều thời gian như trong mạng nơ ron truyền thống.

Xây dựng mô hình mạng

Hình 4 trình bày một cấu trúc VGG16 ứng dụng vào bài toán nhận dạng khuôn mặt trong video.



Hình 4. Kiến trúc mạng VGG16.

Tổng tham số trong mô hình là 138.357.544, các tham số trong mỗi lớp của mô hình mạng như sau:

* **Ảnh đầu vào:**

Đầu vào: ảnh với kích thước $224 \times 224 \times 3 = 150K$ (3 tương ứng với 3 màu: đỏ, xanh lục, xanh lam trong hệ màu RGB thông thường).

* **Lớp 1 (Tích chập):**

- Số bộ lọc: 64
- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 64$
- Bộ nhớ: $224 \times 224 \times 64 = 3,2M$
- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 3) \times 64 = 1.728$

* **Lớp 2 (Tích chập):**

- Đầu vào: $224 \times 224 \times 64$
- Số bộ lọc: 64
- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 64$
- Bộ nhớ: $224 \times 224 \times 64 = 3,2M$
- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 64) \times 64 = 36.864$

* **Lớp chuyển tiếp sang lớp 3 (Lấy mẫu):**

- Size = (2,2)
 - Stride = 2
 - Padding = 0
 - Bộ nhớ: $112 \times 112 \times 64 = 800K$
- Kích thước đầu ra của dữ liệu giảm 1/2, từ $(224 \times 224 \times 3)$ xuống $(112 \times 112 \times 3)$, và chiều sâu được giữ nguyên

* **Lớp 3 (Tích chập):**

- Đầu vào: $112 \times 112 \times 3$
- Số bộ lọc: 128
- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 128$
- Bộ nhớ: $112 \times 112 \times 128 = 1,6M$
- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 64) \times 128 = 73.728$

* **Lớp 4 (Tích chập):**

- Đầu vào: $112 \times 112 \times 3$
- Số bộ lọc: 128
- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 128$
- Bộ nhớ: $112 \times 112 \times 128 = 1,6M$
- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 128) \times 128 = 147.456$

* **Lớp chuyển tiếp sang lớp 5 (Lấy mẫu):**

- Size = (2,2)
 - Stride = 2
 - Padding = 0
 - Bộ nhớ: $56 \times 56 \times 128 = 400K$
- Kích thước đầu ra của dữ liệu giảm 1/2, từ $(112 \times 112 \times 3)$ xuống $(56 \times 56 \times 3)$, và chiều sâu được giữ nguyên

* **Lớp 5 (Tích chập):**

- Đầu vào: $56 \times 56 \times 3$

- Số bộ lọc: 256

- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 256$

- Bộ nhớ: $56 \times 56 \times 256 = 800K$

- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 128) \times 256 = 294.912$

* **Lớp 6 (Tích chập):**

- Đầu vào: $56 \times 56 \times 3$

- Số bộ lọc: 256

- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 256$

- Bộ nhớ: $56 \times 56 \times 256 = 800K$

- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 256) \times 256 = 589.824$

* **Lớp 7 (Tích chập):**

- Đầu vào: $56 \times 56 \times 3$

- Số bộ lọc: 256

- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 256$

- Bộ nhớ: $56 \times 56 \times 256 = 800K$

- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 256) \times 256 = 589.824$

* **Lớp chuyển tiếp sang lớp 8 (Lấy mẫu):**

- Size = (2,2)

- Stride = 2

- Padding = 0

- Bộ nhớ: $28 \times 28 \times 256 = 200K$

Kích thước đầu ra của dữ liệu giảm 1/2, từ $(56 \times 56 \times 3)$ xuống $(28 \times 28 \times 3)$, và chiều sâu được giữ nguyên

* **Lớp 8 (Tích chập):**

- Đầu vào: $28 \times 28 \times 3$

- Số bộ lọc: 512

- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 512$

- Bộ nhớ: $28 \times 28 \times 512 = 400K$

- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 256) \times 512 = 1.179.648$

* **Lớp 9 (Tích chập):**

- Đầu vào: $28 \times 28 \times 3$

- Số bộ lọc: 512

- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 512$

- Bộ nhớ: $28 \times 28 \times 512 = 400K$

- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 512) \times 512 = 2.359.296$

* **Lớp 10 (Tích chập):**

- Đầu vào: $28 \times 28 \times 3$

- Số bộ lọc: 512

- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 512$

- Bộ nhớ: $28 \times 28 \times 512 = 400K$

- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 512) \times 512 = 2.359.296$

* **Lớp chuyển tiếp sang lớp 11 (Lấy mẫu):**

- Size = (2,2)

- Stride = 2

- Padding = 0

- Bộ nhớ: $14 \times 14 \times 512 = 100K$

Kích thước đầu ra của dữ liệu giảm 1/2, từ $(28 \times 28 \times 3)$ xuống $(14 \times 14 \times 3)$, và chiều sâu được giữ nguyên

* **Lớp 11 (Tích chập):**

- Đầu vào: $14 \times 14 \times 3$

- Số bộ lọc: 512

- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 512$

- Bộ nhớ: $14 \times 14 \times 512 = 100K$

- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 512) \times 512 = 2.359.296$

* **Lớp 12** (Tích chập):

- Đầu vào: $14 \times 14 \times 3$
- Số bộ lọc: 512
- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 512$
- Bộ nhớ: $14 \times 14 \times 512 = 100K$
- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 512) \times 512 = 2.359.296$

* **Lớp 13** (Tích chập):

- Đầu vào: $14 \times 14 \times 3$
- Số bộ lọc: 512
- Kích thước bộ lọc: $3 \times 3 \times 512$
- Bộ nhớ: $14 \times 14 \times 512 = 100K$
- Số lượng tham số: $(3 \times 3 \times 512) \times 512 = 2.359.296$

* **Lớp chuyển tiếp sang lớp 14** (Lấy mẫu):

- Size = (2,2)
 - Stride = 2
 - Padding = 0
 - Bộ nhớ: $7 \times 7 \times 512 = 25K$
- Kích thước đầu ra của dữ liệu giảm 1/2, từ $(14 \times 14 \times 3)$ xuống $(7 \times 7 \times 3)$, và chiều sâu được giữ nguyên

* **Lớp 14** (Kết nối đầy đủ):

- Đầu vào: $1 \times 1 \times 4.096$
- Bộ nhớ: 4.096K
- Số lượng tham số: $7 \times 7 \times 512 \times 4.096 = 102.760.448$

* **Lớp 15** (Kết nối đầy đủ):

- Đầu vào: $1 \times 1 \times 4.096$
- Bộ nhớ: 4.096K
- Số lượng tham số: $4.096 \times 4.096 = 16.777.216$

* **Lớp 16** (Kết nối đầy đủ):

- Đầu vào: $1 \times 1 \times 4.096$
- Bộ nhớ: 1.000K
- Số lượng tham số: $4.096 \times 1.000 = 4.096.000$

Học chuyển giao và tinh chỉnh mô hình huấn luyện

Là quá trình khai thác, tái sử dụng các tri thức đã được học tập bởi một mô hình huấn luyện trước đó vào giải quyết một bài toán mới mà không phải xây dựng mô hình huấn luyện khác từ đầu. Hiện nay, phương pháp phổ biến thường được áp dụng khi huấn luyện mô hình với một bộ CSDL tương đối nhỏ là sử dụng Học chuyển giao để tận dụng một mạng đã được huấn luyện trước.

CNN đã được huấn luyện trước đó với bộ dữ liệu rất lớn như ImageNet (1,2 triệu ảnh với 1.000 nhãn đánh dấu). Phương pháp này sử dụng mạng CNN theo hai cách chính như sau:

Mạng CNN này chỉ được sử dụng như một bộ trích chọn đặc trưng cho bộ CSDL huấn luyện mới, bằng cách thay thế các lớp kết nối đầy đủ ở cuối mô hình mạng và giữ cố định các tham số cho toàn bộ các lớp còn lại của mô hình. Thực hiện tối ưu, tinh chỉnh (Fine-tune) một vài hoặc tất cả các lớp trong mô hình mạng.

Việc tái sử dụng mạng CNN là dựa trên các đặc trưng được học trong các lớp đầu của mạng là các đặc trưng chung nhất với phần lớn bài toán (ví dụ đặc trưng về cạnh, hình khối hay các khối màu...). Các lớp sau đó của mạng CNN sẽ nâng dần độ cụ thể, riêng biệt của các chi tiết phục vụ cho bài toán nhận dạng cần giải quyết. Do đó, hoàn toàn có thể tái sử dụng lại các lớp đầu của

mạng CNN mà không phải mất nhiều thời gian và công sức huấn luyện từ đầu.

Có 2 loại học chuyển giao:

Feature Extractor: sau khi lấy ra các đặc điểm (tai, mũi, tóc...) của ảnh bằng việc sử dụng ConvNet của mô hình được huấn luyện trước, sẽ dùng phân loại tuyến tính (Linear SVM, Softmax Classifier...) để phân loại ảnh.

Fine-tuning: sau khi lấy ra các đặc điểm của ảnh bằng việc sử dụng CNN của mô hình được huấn luyện trước, thì sẽ coi đây là đầu vào của CNN mới bằng cách thêm các lớp tích chập và lớp kết nối đầy đủ.

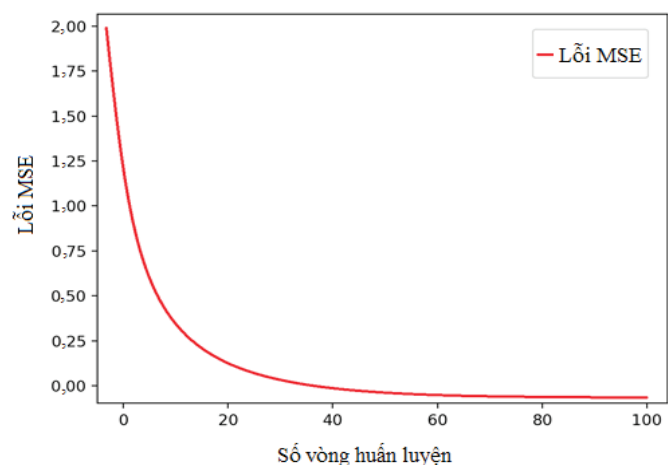
Kết quả nhận dạng khuôn mặt bằng mô hình VGG16

* Nguồn dữ liệu dùng huấn luyện mô hình thử nghiệm được thu thập trên Internet:

- Tổng số người: 2.622
- Tổng số khuôn mặt: 1.200.000
- * Khởi tạo các thông số để huấn luyện mạng:
- Tốc độ học: 0,25
- Hệ số quán tính: 0,3
- Sai số cực tiểu: 0,00001
- Số lần học tối đa: 100 vòng
- * Huấn luyện mạng:

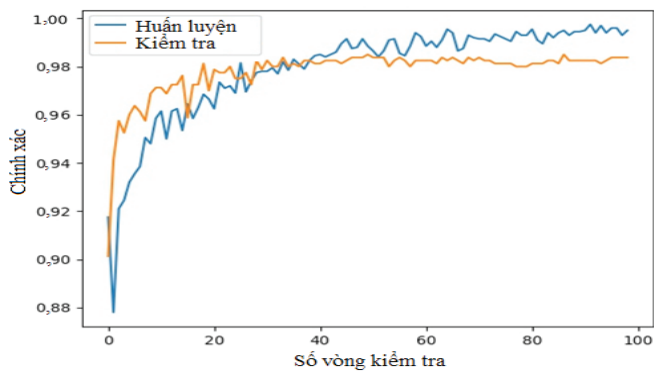
Môi trường được sử dụng để huấn luyện mô hình nhận dạng là Windows Server 2012, ngôn ngữ Python phiên bản 3.7.1 với framework dùng cho huấn luyện mô hình là Caffe, card đồ họa Nvidia 1080ti, trong khoảng 20 ngày huấn luyện.

Huấn luyện mạng: lấy 80% mẫu dữ liệu để huấn luyện mạng, kết quả huấn luyện thể hiện ở hình 5 với sai số MSE là 0,002 qua 100 vòng huấn luyện.



Hình 5. Đồ thị lỗi huấn luyện với mẫu dữ liệu.

* Kiểm tra mạng: lấy 20% mẫu dữ liệu còn lại để kiểm tra mạng với các bộ trọng số đã được huấn luyện, kết quả kiểm tra với lỗi MSE là 0,0001 (hình 6).



Hình 6. Đồ thị lỗi kiểm tra.

* Nhận dạng:

Dữ liệu video nhận dạng được lấy trên youtube với kết quả cao như trong hình 7, và một số kết quả được thống kê trong bảng 1.

KẾT QUẢ NHẬN DẠNG						
Id	Tên ảnh	Ngày tháng	Thời gian	Từ tệp video	Độ chính xác (%)	Thời gian tách (ms)
122723	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:48	5	99,98176	140
122673	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:32	5	99,982	147
122660	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:29	5	99,98248	138
113223	Anna_Gunn_13-07-2019-10...	7/13/2019	10:01:01	5	99,98392	853
113230	Anna_Gunn_13-07-2019-10...	7/13/2019	10:01:14	5	99,98442	962
124284	Anna_Gunn_07-08-2019-09...	8/7/2019	09:55:48	5	99,98538	822
111238	Anna_Gunn_09-07-2019-11...	7/9/2019	11:16:00	5	99,9863739	762
111248	Anna_Gunn_09-07-2019-11...	7/9/2019	11:16:13	5	99,98654	786
124276	Anna_Gunn_07-08-2019-09...	8/7/2019	09:55:35	5	99,98783	710
122711	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:45	5	99,9879456	136
122710	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:45	5	99,9883652	140
126282	Anna_Gunn_13-08-2019-20...	8/13/2019	20:39:50	5	99,99121	1686
122674	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:33	5	99,9914551	173
113225	Anna_Gunn_13-07-2019-10...	7/13/2019	10:01:05	5	99,99163	831
122472	Anna_Gunn_30-07-2019-10...	7/30/2019	10:46:12	5	99,99163	710
122720	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:47	5	99,99193	142
111242	Anna_Gunn_09-07-2019-11...	7/9/2019	11:16:05	5	99,99235	856
122466	Anna_Gunn_30-07-2019-10...	7/30/2019	10:46:03	5	99,99235	737
124279	Anna_Gunn_07-08-2019-09...	8/7/2019	09:55:40	5	99,99235	787
124347	Anna_Gunn_07-08-2019-09...	8/7/2019	09:57:20	5	99,99235	722
122687	Anna_Gunn_30-07-2019-09...	7/30/2019	09:37:37	5	99,9926	139
124349	Anna_Gunn_07-08-2019-09...	8/7/2019	09:57:25	5	99,99348	747
124285	Anna_Gunn_07-08-2019-09...	8/7/2019	09:55:49	5	99,99362	808
124353	Anna_Gunn_07-08-2019-09...	8/7/2019	09:57:30	5	99,99362	725

Hình 7. Nhận dạng khuôn mặt trong video.

Bảng 1. Kết quả thử nghiệm nhận dạng khuôn mặt từ video.

Id	Tên ảnh	Thời gian	Từ tệp video	Độ chính xác (%)
111240	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-30.jpg	11:15:30	5	98,18
111241	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-31.jpg	11:15:31	5	97,45
111242	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-32.jpg	11:15:32	5	96,95
111243	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-33.jpg	11:15:33	5	98,23
111244	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-33.jpg	11:15:33	5	98,22
111245	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-34.jpg	11:15:34	5	99,63
111246	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-35.jpg	11:15:35	5	97,72
111247	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-36.jpg	11:15:36	5	95,55
111248	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-37.jpg	11:15:37	5	94,66
111249	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-38.jpg	11:15:38	5	97,33
111250	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-38.jpg	11:15:38	5	99,24
111251	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-39.jpg	11:15:39	5	99,02
111252	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-40.jpg	11:15:40	5	95,61
111253	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-41.jpg	11:15:41	5	99,84
111254	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-42.jpg	11:15:42	5	94,32
111255	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-45.jpg	11:15:45	5	91,48

111256	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-48.jpg	11:15:48	5	92,60
111257	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-49.jpg	11:15:49	5	93,23
111258	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-50.jpg	11:15:50	5	99,78
111259	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-51.jpg	11:15:51	5	98,64
111260	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-52.jpg	11:15:52	5	98,12
111261	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-53.jpg	11:15:53	5	99,70
111262	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-54.jpg	11:15:54	5	99,73
111263	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-55.jpg	11:15:55	5	99,92
111264	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-56.jpg	11:15:56	5	99,93
111265	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-56.jpg	11:15:56	5	99,77
111266	Anna_Gunn_09-07-2019-11-15-59.jpg	11:15:59	5	99,56
111267	Anna_Gunn_09-07-2019-11-16-00.jpg	11:16:00	5	99,97
111268	Anna_Gunn_09-07-2019-11-16-01.jpg	11:16:01	5	99,85

Kết luận

Mô hình mạng VGG16 với kiến trúc thay đổi, khả năng xây dựng liên kết chỉ sử dụng một phần cục bộ trong ảnh kết nối đến node trong lớp tiếp theo thay vì toàn bộ ảnh như trong mạng nơ ron truyền thống, làm tăng khả năng xử lý và đạt tỷ lệ cao trong phân loại ảnh.

Độ chính xác nhận dạng khuôn mặt của mô hình trong điều kiện lý tưởng đã đạt hoặc vượt qua cả con người. Tuy nhiên, do các yếu tố khác nhau như ánh sáng, góc, biểu hiện và tuổi tác, làm giảm độ chính xác của quá trình nhận dạng. Trong thời gian tới, các tác giả sẽ tập trung vào việc xây dựng và bổ sung các tập thuộc tính để nâng cao độ chính xác của quá trình nhận dạng.

Từ những kết quả đã thử nghiệm của mô hình cho thấy, có thể xây dựng các ứng dụng dựa trên phân loại và nhận dạng khuôn mặt, như: hệ thống chấm công tự động, điểm danh tự động trong các cơ sở đào tạo, và các hệ thống kiểm soát an ninh, phòng chống tội phạm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Canziani, A. Paszke and E. Culurciello (2016), "An analysis of deep neural network models for practical applications", *arXiv preprint arXiv:1605.07678*.
- [2] Y. Jia, E. Shelhamer, J. Donahue, S. Karayev, J. Long, R. Girshick, S. Guadarrama, T. Darrell Caffé (2014), "Convolutional Architecture for Fast Feature", *Embedding arXiv:1408.5093*.
- [3] Y. Sun, X. Wang and X. Tang (2014), "Deep learning face representation by joint identification-verification", *CoRR, abs/1406.4773*.
- [4] Đoàn Hồng Quang, Lê Hồng Minh, Chu Anh Tuấn (2015), "Nhận dạng bàn tay bằng mạng nơ ron nhân tạo", *Tuyển tập báo cáo Diễn đàn "Đổi mới - Chia khóa cho sự phát triển bền vững"*, Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ.
- [5] Đoàn Hồng Quang, Lê Hồng Minh (2014), "Dùng RFNN kết hợp khử mùa và khử xu hướng để dự báo chỉ số giá vàng trên thị trường", *Tuyển tập báo cáo Diễn đàn "Đổi mới - Chia khóa cho sự phát triển bền vững"*, Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ.
- [6] Nguyễn Quang Hoan, Đoàn Hồng Quang (2014), "Dự báo chỉ số giá chứng khoán bằng RFNN", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên*, 1, tr.52-56.
- [7] Nguyễn Quang Hoan, Dương Thu Trang, Đoàn Hồng Quang (2018), "Dự báo số học sinh nhập trường bằng mạng nơ ron nhân tạo", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên*, 18, tr.1-8.

Tính chất điện hóa của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ trong dung dịch kiềm

Vũ Mạnh Thuần¹, Doãn Hà Thắng¹, Bùi Thị Hằng^{2*}

¹Văn phòng Ủy ban Vũ trụ Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ

²Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 23/9/2019; ngày chuyển phản biện 25/9/2019; ngày nhận phản biện 28/10/2019; ngày chấp nhận đăng 31/10/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nano vàng được sử dụng làm chất phụ gia cho điện cực sắt nhằm cải thiện khả năng chu trình hóa của nó trong dung dịch kiềm. Hình thái học của hạt nano vàng được khảo sát thông qua phép đo hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Để đánh giá vai trò chất phụ gia của nano vàng trong điện cực sắt, phép đo quét thế tuần hoàn (CV) đã được thực hiện trên các điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ (AB - acetylene black) sử dụng lượng nano vàng khác nhau. Kết quả cho thấy, lượng nano vàng và AB ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt. AB giúp tăng độ dẫn điện của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$, trong khi nano vàng thể hiện ảnh hưởng tích cực đến phản ứng oxy hóa - khử của sắt.

Từ khóa: điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$, nano vàng, pin sắt - khí, vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Công nghệ nano đang phát triển mạnh mẽ là nhờ sự phát triển của vật liệu nano và các ứng dụng to lớn trong các lĩnh vực khác nhau, ví dụ như phân phối thuốc [1], cải thiện chẩn đoán ung thư [2], hay các lĩnh vực khác như chất xúc tác [3], pin nhiên liệu [4], phát hiện kim loại nặng [5], trị liệu [6]... Trong lĩnh vực y học, hạt nano vàng (GNP) thu hút được nhiều sự chú ý nhờ hiệu quả hấp thụ ánh sáng cũng như khả năng phân phối thuốc với hiệu quả cao [7] lại ít độc tính [8].

Trong lĩnh vực tích trữ và chuyển đổi năng lượng, việc sử dụng các vật liệu nano làm chất xúc tác cũng thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Theo các nghiên cứu trước đây, hiệu quả của pin sắt - khí bị hạn chế do hiệu suất phóng - nạp thấp và tốc độ tự phóng cao. Tuy nhiên, pin sắt - khí có dung lượng lý thuyết cao nên hiện nay việc cải thiện, nâng cao năng lượng, hiệu suất của pin sắt - khí đang được nghiên cứu rộng rãi, với nhiều ý tưởng được triển khai cho kết quả tương đối khả quan. Các biện pháp sử dụng chất phụ gia, thay đổi hình dạng, kích thước hạt sắt đã cải thiện đáng kể hiệu suất của pin sắt - khí [9-11].

Nhiều nghiên cứu sử dụng cấu trúc nano làm vật liệu hoạt động điện cực hay chất phụ gia, giúp rút ngắn quãng đường khuếch tán của các ion và điện tử, đã cải thiện đáng kể năng lượng và hiệu suất của pin [12-15]. Vật liệu nano vàng với hoạt tính xúc tác cao so với kim loại khối [16] được hy vọng sẽ cải thiện được những hạn chế của điện cực

sắt. Do vậy trong nghiên cứu này, hạt nano vàng cùng với nano cacbon (AB) được sử dụng làm chất phụ gia cho điện cực sắt để cải thiện khả năng chu trình hóa, hiệu suất phóng - nạp của nó.

Thực nghiệm

Hỗn hợp bột oxit sắt và nano vàng ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$) được chế tạo như sau: cho 1 g Fe_2O_3 kích thước nanomet (Aldrich) vào dung dịch nano vàng (Au) với các lượng thể tích khác nhau (30, 50, 100 ml). Hỗn hợp được khuấy từ với tốc độ 200 vòng/phút trong 2 h, sau đó được sấy khô ở 60°C trong 24 h, thu được hỗn hợp sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$.

Để đo tính chất điện hóa của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ thu được, chúng tôi chế tạo lá điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ bằng cách nghiền trộn 90% khối lượng vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ và 10% khối lượng chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE), sau đó cán mỏng. Lá điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ cũng được chế tạo tương tự với 45% khối lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$, 45% khối lượng AB và 10% khối lượng PTFE.

Các điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ được cắt ra từ lá điện cực thành dạng viên mỏng có đường kính 1 cm và độ dày khoảng 0,1 cm. Viên điện cực sau đó được ép lên vật liệu dẫn dòng là lưới Titanium với lực ép khoảng 150 kg/cm² để gắn chặt điện cực vào lưới Titanium.

Các phép đo quét thế tuần hoàn được thực hiện trên cell 3 điện cực với $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ hoặc $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ là điện cực làm

* Tác giả liên hệ: Email: hang@itims.edu.vn

Electrochemical properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in alkaline solution

Manh Thuan Vu¹, Ha Thang Doan¹, Thi Hang Bui^{2*}

¹Ministry of Science and Technology

²International Training Institute for Material Science,
Hanoi University of Science and Technology

Received 23 September 2019; accepted 31 October 2019

Abstract:

In this study, gold nanomaterials were used as an additive for iron electrodes to improve its cyclability in alkaline solutions. The morphology of gold nanoparticles was investigated via transmission electron microscopy (TEM) measurement. To evaluate the role of additive gold nanomaterials in iron electrodes, cyclic voltammetry (CV) measurements were performed on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ (AB - acetylene black) electrodes using various amounts of nanogolds. The results show that the amount of nanogolds and AB strongly affects the electrochemical characteristics of the iron electrodes. AB helps increase the electrical conductivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ electrodes while gold nanoparticles show positive effects on the oxidation reaction of iron.

Keywords: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{AB}$ electrode, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ material, iron-air battery, nanogold.

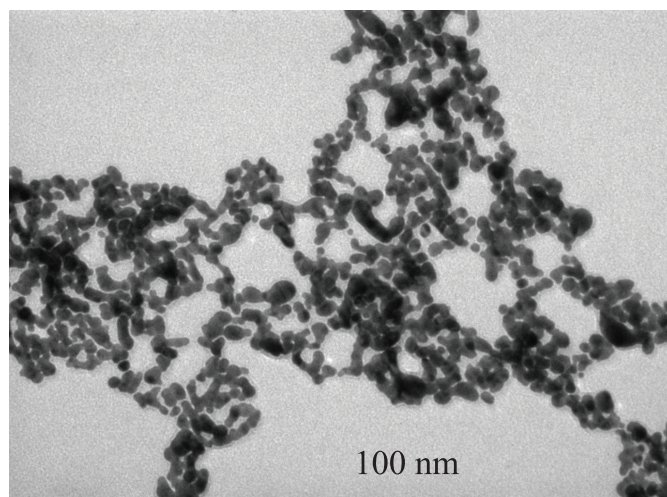
Classification number: 1.4

việc (WE), Pt là điện cực đối (CE) và Hg/HgO là điện cực so sánh (RE). Dung dịch điện ly là KOH 8M. Các phép đo CV được thực hiện với tốc độ quét 5 mV/s và thế quét trong khoảng từ -1,3 đến -0,1 V.

Kết quả và thảo luận

Hình thái học vật liệu nano vàng

Hình dạng, kích thước của hạt nano vàng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kết quả thể hiện trên hình 1. Các hạt nano vàng rất nhỏ, không đồng đều, có kích thước từ vài đến vài chục nano mét, có xu hướng kết tụ với nhau tạo thành mảng lớn. Hạt nano vàng nhỏ có hoạt tính xúc tác tốt nhưng hiện tượng kết tụ thành đám sẽ làm giảm đặc tính này của chúng.



Hình 1. Ảnh TEM của mẫu nano vàng.

Đặc trưng điện hóa

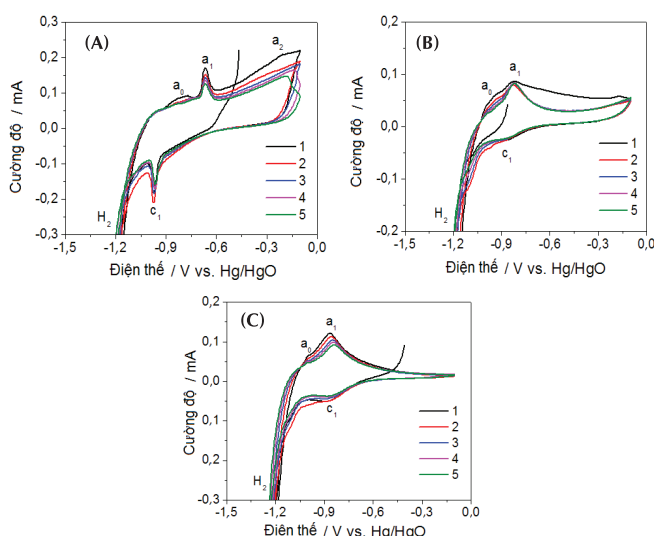
Các kết quả đo CV của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ với lượng nano vàng khác nhau (30, 50 và 100 ml) trong dung dịch điện ly KOH được thể hiện trên hình 2.

Ở tất cả các mẫu chỉ có sự xuất hiện của một cặp đỉnh oxy hóa - khử ở thế khoảng -0,6 V (a_1) theo chiều quét thuận và khoảng -0,95 V (c_1) tương ứng theo chiều quét ngược lại. Cặp đỉnh này được xác định là cặp phản ứng oxy hóa - khử của Fe/Fe(II). Như vậy, ta không quan sát thấy cặp đỉnh oxy hóa - khử của Fe(II)/Fe(III). Bên cạnh cặp đỉnh a_1/c_1 , còn có một đỉnh oxy hóa rất nhỏ a_0 xuất hiện ở thế -0,8 V được cho là sự oxy hóa Fe tạo thành $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ad}}$ trước khi tạo thành Fe(II) và đỉnh sinh khí H_2 ở thế -1,2 V.

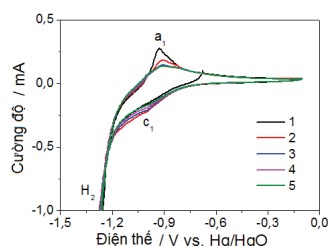
Cặp đỉnh oxy hóa - khử Fe(II)/Fe(III) không xuất hiện có thể do lớp cách điện $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hình thành tại đỉnh a_1 đã làm tăng điện trở điện cực, dẫn đến làm giảm tốc độ phản ứng oxy hóa tiếp theo của Fe(II) tạo thành Fe(III) và tăng quá thế của cặp phản ứng này. Sự tăng quá thế dẫn đến đỉnh

oxy hóa a_2 diễn ra ngoài khoảng thế quét nên không quan sát thấy. Riêng mẫu 30 ml Au, đỉnh a_2 xuất hiện ở thế rất cao, gần thế ngắt -0,1 V nên không xuất hiện đỉnh khử c_2 theo chiều quét ngược lại.

Khi tăng số chu kỳ phóng - nạp, dòng oxy hóa - khử của cả ba mẫu đều bị giảm dần. Đó có thể do lớp thụ động $Fe(OH)_2$ hình thành tại đỉnh a_1 trong quá trình phóng điện làm giảm tốc độ phản ứng oxy hóa - khử của sắt ở lớp bên trong, gây nên sự giảm dòng oxy hóa - khử ở các chu kỳ tiếp theo.



Hình 2. Đặc trưng CV mẫu Fe_2O_3/Au với (A) 30 ml Au, (B) 50 ml Au và (C) 100 ml Au.

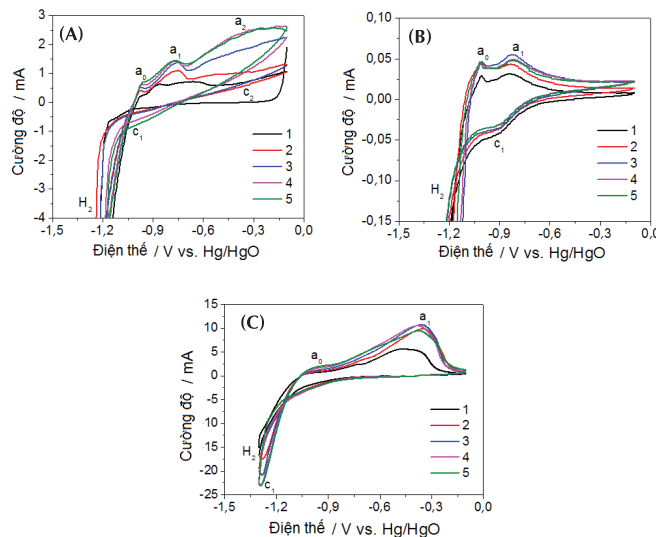


Hình 3. Đặc trưng CV của mẫu Fe_2O_3 thương mại.

Để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu Fe_2O_3/Au tổng hợp được, phép đo CV của mẫu Fe_2O_3 thương mại đã được thực hiện để so sánh với mẫu tổng hợp, kết quả được thể hiện trên hình 3. Đối với mẫu thương mại, chỉ có một cặp đỉnh oxy hóa a_1/c_1 rất nhỏ ở thế khoảng -0,9 V và -1,0 V tương ứng. So sánh với kết quả đo CV của mẫu Fe_2O_3/Au chế tạo (hình 2) ta thấy kết quả CV của mẫu tổng hợp Fe_2O_3/Au tốt hơn mẫu thương mại được thể hiện ở các đỉnh oxy hóa - khử sắc nhọn, rõ ràng hơn, đặc biệt là mẫu 30 ml Au. Ngoài ra, mẫu tổng hợp Fe_2O_3/Au còn xuất hiện đỉnh a_0 mà trong mẫu thương mại không có. Điều đó chứng tỏ hạt nano vàng kích thích phản ứng oxy hóa - khử của sắt, tăng cường

bước oxy hóa Fe thành $Fe(OH)_{ad}$, tạo điều kiện cho bước phản ứng tiếp theo oxy hóa $Fe(OH)_{ad}$ thành $Fe(OH)_2$. Riêng mẫu 30 ml Au, có sự xuất hiện của đỉnh a_2 thể hiện phản ứng $Fe(II)/Fe(III)$ ở thế tương đối cao gần điểm thế dừng -0,1 V của phép đo CV. Trong các mẫu nghiên cứu 30, 50 và 100 ml Au, mẫu 30 ml Au dường như có ảnh hưởng tốt nhất của nano vàng thể hiện trên đặc trưng CV ở hình 2C. Vai trò của nano vàng trong việc kích thích phản ứng oxy hóa Fe(II) thành Fe(III) chưa thể hiện rõ đối với mẫu 50 và 100 ml Au. Đó có thể do bản thân hạt nano vàng có xu hướng kết tụ thành đám nên vai trò xúc tác của nó bị giảm. Mặt khác, khi lớp $Fe(OH)_2$ tạo thành, giá trị nội trở của điện cực tăng lên, dẫn đến giảm tốc độ phản ứng của Fe(II)/Fe(III).

Như vậy, vai trò phụ gia của nano vàng trong các mẫu Fe_2O_3/Au chế tạo chưa thực sự nổi trội. Đó có thể do Fe_2O_3 là chất cách điện, hạt nano vàng đóng vai trò chất phụ gia không chỉ làm giảm nội trở của điện cực, mà còn phát huy hoạt tính xúc tác cho phản ứng oxy hóa - khử của sắt có xu hướng kết tụ thành đám đã làm giảm tác dụng tích cực của nó. Trong ba mẫu khảo sát 30, 50 và 100 ml Au, mẫu 30 ml Au cho các đỉnh oxy hóa khử tốt hơn. Để làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mẫu Fe_2O_3/Au được bổ sung chất phụ gia nano các bon (AB), kết quả đo CV của điện cực $Fe_2O_3/Au/AB$ trong dung dịch KOH 8M được thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Đặc trưng CV mẫu $Fe_2O_3/Au/AB$ với (A) 30 ml Au, (B) 50 ml Au và (C) 100 ml Au.

Theo sơ đồ hình 4, chiều quét thuận có sự xuất hiện của các đỉnh oxy hóa a_0, a_1, a_2 ở thế khoảng -1,0; -0,8; -0,3 V trên đường CV của mẫu 30 ml Au, trong khi mẫu 50 và 100 ml Au chỉ có đỉnh oxy hóa a_0, a_1 xuất hiện. Ở chiều quét ngược lại xuất hiện các đỉnh khử tương ứng c_1, c_2 rất nhỏ. Đáng chú ý, mẫu 100 ml Au có các đỉnh oxy hóa a_1 bị dịch nhiều về phía dương và đỉnh khử c_1 bị dịch về phía âm gây nên sự

tăng quá thế dẫn đến đỉnh c_1 không quan sát được do bị che phủ bởi đỉnh sinh khí H_2 .

So sánh với mẫu không có nano các bon AB trong điện cực (hình 2) cho thấy, cường độ dòng điện của mẫu $Fe_2O_3/Au/AB$ đã được cải thiện đáng kể. Tuy nhiên, đỉnh khử c_1 thấp và có xu hướng dịch về phía thế âm trong các mẫu có hàm lượng nano vàng cao, gây tăng quá thế nên bị che phủ bởi đỉnh sinh khí H_2 . Đây là tác dụng không mong muốn khi thêm AB vào điện cực. Như vậy, với sự hỗ trợ của AB, ảnh hưởng tích cực của nano vàng đến tốc độ phản ứng oxy hóa - khử trong điện cực $Fe_2O_3/Au/AB$ đã được cải thiện. Trong số các mẫu nano vàng nghiên cứu, mẫu có lượng nano thấp hơn cho kết quả tốt hơn (mẫu 30 ml Au cho kết quả tốt nhất). Với việc hạn chế tính kết tụ thành đám của các hạt nano vàng, vật liệu Fe_2O_3/Au được hy vọng sẽ cải thiện hơn nữa khả năng chu trình hóa của sắt, giúp nâng cao hiệu suất phóng - nạp của pin sắt - khí.

Kết luận

Vật liệu nano vàng được sử dụng làm chất phụ gia cho điện cực sắt giúp cải thiện khả năng oxy hóa của nó. Các hạt nano vàng có xu hướng kết tụ thành đám, dẫn đến hoạt tính xúc tác của nó bị giảm đi. Lượng nano vàng ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của điện cực sắt, lượng nano vàng ít hơn hỗ trợ khả năng oxy hóa sắt tốt hơn. Trong nghiên cứu này, mẫu sử dụng 30 ml Au cho kết quả CV tốt hơn so với mẫu sử dụng 50 và 100 ml Au. Sự hỗ trợ của AB đã giúp cải thiện độ dẫn điện của điện cực, giúp ảnh hưởng tích cực của nano vàng đến tốc độ phản ứng oxy hóa - khử trong điện cực $Fe_2O_3/Au/AB$ được cải thiện.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02.2018-04. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W.H. De Jong, P.J.A. Borm (2008), "Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards", *Int. J. Nanomedicine*, **3**, pp.133-149.
- [2] A. Aliosmanoglu, I. Basaran (2012), "Nanotechnology in cancer treatment", *J. Nanomed Biotherapeut Discov.*, **2**, pp.1-3.

- [3] Bing Zhou, Scott Han, Robert Raja, and Gabor A. Somorja (2007), *Nanotechnology in Catalysis*, **3**, Springer, New York.
- [4] S.M. Shinde, M. Sharon (2013), "Electrodes for H_2 and O_2 in alkaline media", *Carbon Materials*, **1538**, pp.52-61.
- [5] K. Youngjin, C.J. Robert, and T.H. Joseph (2001), "Gold nanoparticle-based sensing of spectroscopically silent heavy metalloids", *Nano Lett.*, **1**, pp.165-167.
- [6] B.R. Kinjal, B.P. Mandev, K.P. Parul, R.K. Sejal, V.P. Pranav, S.P. Keyur (2011), "Glimpses of current advances of nanotechnology in therapeutics", *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **3**, pp.8-12.
- [7] P. Sunil, O. Goldie, M. Ashmi, S. Ritu, T. Mukeshchand, S. Madhuri (2013), "Folic acid mediated synaphic delivery of doxorubicin using biogenic gold nanoparticles anchored to biological linkers", *J. Mater. Chem. B*, **1**, pp.1361-1370.
- [8] C. Yu-Shiun, H. Yao-Ching, L. Ian, G.H. Steve (2009), "Assessment of the in vivo toxicity of gold nanoparticles", *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, pp. 858-864.
- [9] S. Goutam, N. Omar, P.V.D. Bossche, J.V. Mierlo (2017), "Chapter two - Review of nanotechnology for anode materials in batteries", *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, pp.45-82.
- [10] B.T. Hang, M. Eashira, I. Watanabe, S. Okada, J.I. Yamaki, S.H. Yoon, I. Mochida (2005), "The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode", *J. Power Sources*, **143**, pp.256-264.
- [11] T.T. Anh, V.M. Thuan, D.H. Thang, B.T. Hang (2017), "Effect of Fe_2O_3 and binder on the electrochemical properties of Fe_2O_3/AB (acetylene black) composite electrodes", *Journal of Electronic Materials*, **46(6)**, pp.3458-3462.
- [12] S.H. Sahgong, S.T. Senthilkumar, K. Kim, S.M. Hwang, Y. Kim (2015), "Rechargeable aqueous Na-air batteries: Highly improved voltage efficiency by use of catalysts", *Electrochem. Commun.*, **61**, pp.53-56.
- [13] S. Yang (2002), "Design and analysis of aluminum/air battery system for electric vehicles", *Journal of Power Sources*, **112(1)**, pp.162-173.
- [14] S. Yang, D.J. Siegel (2015), "Intrinsic conductivity in sodium-air battery discharge phases: sodium superoxide vs sodium peroxide", *Chem. Mater.*, **27(11)**, pp.3852-3860.
- [15] X. Zhang, X.G. Wang, Z. Xie, Z. Zhou (2016), "Recent progress in rechargeable alkali metal-air batteries", *Green Energy & Environment*, **1**, pp.14-17.
- [16] J.A.V. Bokhoven, J.T. Miller (2007), "Electron density and reactivity of the d Band as a function of particle size in supported gold catalysts", *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.9245-9249.

Đánh giá hiện trạng hình thái lòng dẫn một số đoạn sông Tiền và sông Vàm Nao bằng tài liệu địa chấn nông phân giải cao

Lê Ngọc Thanh^{1*}, Nguyễn Nghĩa Hùng², Dương Quốc Hưng³, Nguyễn Quang Dũng¹, Nguyễn Siêu Nhân¹

¹Viện Địa lý tài nguyên TP Hồ Chí Minh, VAST

²Viện Khoa học thủy lợi Việt Nam

³Viện Địa chất và Địa vật lý biển, VAST

Ngày nhận bài 2/10/2019; ngày chuyển phản biện 7/10/2019; ngày nhận phản biện 8/11/2019; ngày chấp nhận đăng 28/11/2019

Tóm tắt:

Sạt lở bờ sông Tiền, sông Hậu ở Đồng bằng sông Cửu Long ngày càng trở nên nghiêm trọng, gia tăng về cả tần suất và quy mô. Nghiên cứu về hiện trạng và biến đổi hình thái lòng dẫn (HTLD) của chúng góp phần xác định nguyên nhân và đề xuất các giải pháp phòng tránh thích hợp. Phương pháp địa chấn nông phân giải cao được sử dụng khảo sát hiện trạng HTLD hai đoạn sông Tiền (khu vực cồn Châu Ma và thành phố Sa Đéc) và sông Vàm Nao; qua đó đánh giá biến đổi HTLD đoạn sông Tiền khu vực thành phố Sa Đéc.

Từ khóa: địa chấn nông phân giải cao, hình thái lòng dẫn.

Chỉ số phân loại: 1.5

Assessing the current status of riverbed morphology of some sections of Tien river and Vam Nao river by high-resolution shallow seismic data

Ngoc Thanh Le^{1*}, Nghia Hung Nguyen², Quoc Hung Duong³, Quang Dung Nguyen¹, Sieu Nhan Nguyen¹

¹Ho Chi Minh City Institute of Resources Geography, VAST

²Vietnam Academy for Water Resources

³Institute of Marine Geology and Geophysics, VAST

Received 2 October 2019; accepted 28 November 2019

Abstracts:

Erosion of Tien and Bassac river banks in the Mekong River Delta becomes more and more serious, increasing in both frequency and scale. Research on the current status and change in their riverbed morphology contributes to identifying the causes and proposing the effective preventive measures. The high-resolution shallow seismic method was used to investigate the current status of two river sections of Tien river (Chau Ma river island and Sa Dec city areas) and Vam Nao river, thereby assessing the change in riverbed morphology of the Tien river section in Sa Dec city area.

Keywords: high-resolution shallow seismic, riverbed morphology.

Classification number: 1.5

Mở đầu

Như đã biết, sạt lở và bồi tụ bờ sông là hai quá trình gắn kết chặt chẽ với nhau. Quá trình sạt lở/bồi tụ bờ sông là sự biến đổi hình thái lòng dẫn (HTLD) bao gồm xâm thực ngang và xâm thực sâu lòng sông. Do đó, để nghiên cứu hiện tượng sạt lở/bồi tụ bờ sông cần phải khảo sát hiện trạng và đánh giá biến đổi HTLD của chúng.

Thời gian gần đây, sạt lở bờ sông ở Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) ngày càng trở nên nghiêm trọng, gia tăng về cả tần suất và quy mô. Sạt lở bờ sông Tiền, sông Hậu đã được quan tâm nghiên cứu cách đây hơn 20 năm, nhưng do kỹ thuật khảo sát còn hạn chế nên vẫn chưa có nhiều nghiên cứu về hiện trạng và biến đổi HTLD sông Tiền, sông Hậu. Hiện nay, các phương pháp địa vật lý tỏ ra có nhiều ưu thế trong hướng nghiên cứu này nhờ ứng dụng công nghệ

*Tác giả liên hệ: Email: thanh.n.le2@gmail.com

thông tin trong chế tạo các thiết bị và phát triển các thuật toán hiện đại trong xử lý số liệu đo đạc, trong đó phương pháp địa chấn nông phân giải cao (ĐCNPGC) đã được áp dụng rộng rãi để nghiên cứu địa hình và cấu tạo địa chất đáy biển, đáy sông [1-6]. Đối với ĐBSCL, từ năm 2004 Nguyễn Năng Vũ và Nguyễn Trần Tân đã áp dụng phương pháp ĐCNPGC để nghiên cứu địa chất Đệ tứ khu vực biển và Đồng bằng Nam Bộ [1]. Phương pháp ĐCNPGC với kỹ thuật sub-bottom profile cũng đã được sử dụng trong việc phát hiện các dấu hiệu hoạt động tân kiến tạo trong trầm tích Holocen [4]. Gần đây hơn, trong công trình [5] đã nghiên cứu các đặc trưng phản xạ địa chấn của các trầm tích Đệ tứ của châu thổ Mêkông dựa trên tài liệu ĐCNPGC.

Bài báo này trình bày các kết quả khảo sát hiện trạng HTLD hai đoạn sông Tiền (khu vực cồn Châu Ma và thành phố Sa Đéc) và sông Vàm Nao bằng tài liệu ĐCNPGC; và đánh giá biến đổi HTLD đoạn sông Tiền khu vực thành phố Sa Đéc.

Điều kiện tự nhiên các khu vực nghiên cứu

Các lòng sông ở ĐBSCL nói chung và ở ba khu vực nghiên cứu nói riêng hình thành dựa trên hai điều kiện tự nhiên cơ bản là địa chất và thủy văn của sông. Mọi sự thay đổi trong hai điều kiện tự nhiên này đều dẫn đến biến đổi HTLD.

Địa chất trầm tích

- Trầm tích Pleistocen: còn gọi là phù sa cổ thường gặp trong các lỗ khoan sâu là các hệ tầng: Đất Cuốc, Thủy Đông và Mộc Hóa. Ở ĐBSCL, phù sa cổ thường bắt gặp là trầm tích Pleistocen muộn hay hệ tầng Mộc Hóa do lộ diện phổ biến dọc vùng biên giới Việt Nam - Campuchia. Dọc theo bờ sông, phù sa cổ không lộ diện, thường phân bố ở độ sâu từ 10 m đến vài chục mét. Tài liệu khoan trên cồn Châu Ma [7] cho thấy bề mặt phù sa cổ phân bố từ độ sâu khoảng 16-18 m trở xuống là lớp sét màu xám, xám trắng loang lổ đỏ vàng, dẻo, chặt, đôi khi bị laterit hóa yếu. Đặc biệt, trong phù sa cổ tồn tại lớp cát màu xám, xám xanh, xanh đen, từ độ sâu 19-40 m, thành phần chủ yếu là cát hạt rời, dễ chảy, lực dính rất kém, độ tan rã lớn... có khả năng rất cao bị xói lở hoặc gây sạt lở cho phần trầm tích bên trên khi có tác động trực tiếp của dòng chảy. Lớp cát này nằm trong tâm hoạt động của hồ xói nên tiềm ẩn nguy cơ xói/sạt lở rất cao.

- Trầm tích Holocen: còn gọi là phù sa mới chiếm hầu hết diện tích bề mặt và có nhiều nguồn gốc khác nhau với bề dày từ vài mét đến vài chục mét. Trong Holocen có thể phân biệt 2 loại trầm tích cơ bản gồm:

+ Loại trầm tích biển tiến Holocen giữa, phân bố bên dưới (Q_2^1). Đây là các trầm tích biển tiến có nguồn gốc chủ yếu là biển, chiều dày khoảng vài chục mét và nằm không chính hợp trên hệ tầng Mộc Hóa.

+ Loại trầm tích biển thoái từ Holocen giữa đến trên, phân bố bên trên (Q_2^2). Đây là các trầm tích biển thoái có nhiều nguồn gốc khác nhau hoặc hỗn hợp, chiều dày khoảng vài mét trở lại và nằm trên trầm tích biển tiến Holocen giữa.

Chế độ thủy văn

Lượng nước sông Mêkông chảy vào Việt Nam qua sông Tiền, sông Hậu được khống chế qua 2 vị trí Tân Châu và Châu Đốc, ngoài ra còn một phần dòng chảy tràn qua biên giới trong mùa lũ. Lưu lượng trung bình nhiều năm chảy qua Tân Châu và Châu Đốc là 11.820 m³/s (Tân Châu: 9.390 m³/s; Châu Đốc: 2.430 m³/s), tương ứng với tổng lượng dòng chảy trung bình là 372,76 tỷ m³. Sông Tiền chuyển nước về sông Hậu qua sông Vàm Nao chiếm 49% lượng dòng chảy mùa kiệt [8].

Từ thị trấn Tân Châu dòng sông Tiền phân thành ba nhánh: rạch Hồng Ngự (dòng chính sông Tiền chảy qua thị trấn Hồng Ngự trước năm 2000), rạch Long Khánh và sông Cái Vũng. Từ năm 2000 trên rạch Hồng Ngự ngang cù lao Long Khánh phân chia thành hai dòng chảy hai bên cồn mới vừa hình thành (rộng 300 m, dài hơn 1.000 m). Sự xuất hiện cồn mới này đã làm chuyển dòng từ rạch Hồng Ngự sang rạch Long Khánh và sông Cái Vũng [9-11].

Vị trí và thời gian khảo sát

Khảo sát ĐCNPGC được thực hiện trong ba khu vực: cồn Châu Ma, sông Vàm Nao và thành phố Sa Đéc (hình 1-4), thời gian từ ngày 19/11/2018 đến ngày 23/11/2018:

- Từ ngày 19/11/2018 đến ngày 20/11/2018 khảo sát khu vực cồn Châu Ma.

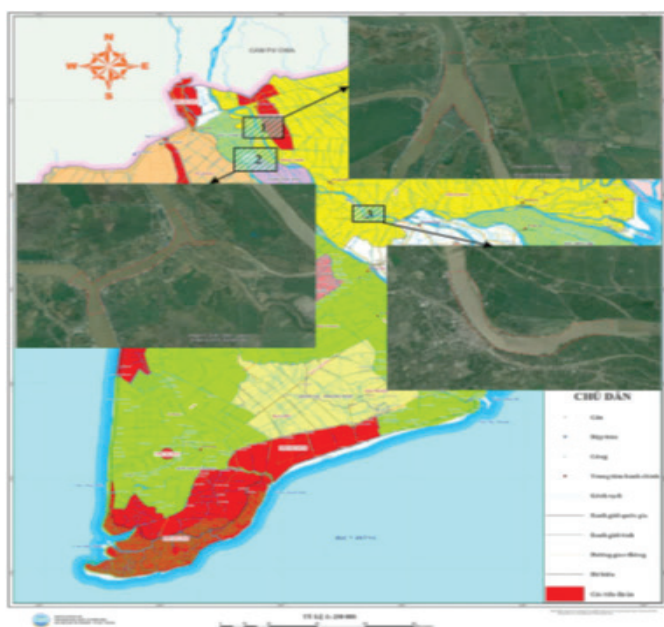
- Từ ngày 21/11/2018 đến ngày 22/11/2018 khảo sát khu vực sông Vàm Nao.

- Từ ngày 22/11/2018 đến ngày 23/11/2018 khảo sát khu vực thành phố Sa Đéc.

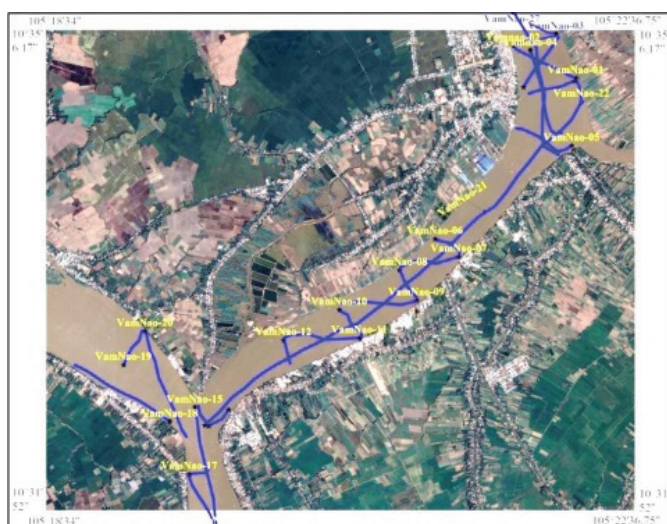
Phương pháp ĐCNPGC

Phương pháp ĐCNPGC được sử dụng bao gồm một nguồn phát xung âm học, một hệ thống máy thu ghi nhận các tín hiệu phản xạ và một máy in tương tự để chuyển các tín hiệu này thành các băng ghi tương tự (hình 5-6). Băng ghi này thể hiện mặt cắt liên tục của đáy sông khi tàu chuyển động trên mặt nước.

Căn cứ điều kiện khảo sát thực tế (vùng nước ngọt, chiều sâu nhỏ), tổ hợp thiết bị ĐCNPGC boomer được lựa chọn như nguồn phát xung âm học. Đây là loại nguồn cơ điện động hoạt động theo phương thức phát ra năng lượng điện, nạp vào các tụ điện qua cuộn dây gắn trong chất cách điện nằm dưới một tấm kim loại. Điện lượng này sinh ra một từ trường mạnh trong cuộn dây. Các dòng điện xoáy được tạo ra trong từ trường này và đến lượt chúng lại sinh ra từ trường mạnh trong tấm kim loại. Từ trường này đối kháng với từ trường trong cuộn dây làm cho tấm kim loại bị bật ra rất nhanh gây nên một xung âm học nhọn. Năng lượng phát của boomer có thể đạt tới vài nghìn joule nhưng phổ biến nhất trong các khảo sát phân giải cao là vào khoảng 200 đến 500 J. Dải tần số ưu thế của xung thông thường nằm trong khoảng 200 đến 10.000 Hz. Các thiết bị boomer được sử dụng rộng rãi hiện nay có thể loại bỏ gần như hoàn toàn xung thứ cấp (xung bong bóng) và phát ra các xung nhọn, gần như xung nửa chu kỳ lý tưởng, làm cho độ phân giải đứng có thể đạt tới 0,5-1,0 m. Độ xuyên sâu trong hầu hết



Hình 1. Vị trí các khu vực khảo sát ĐCNPGC.

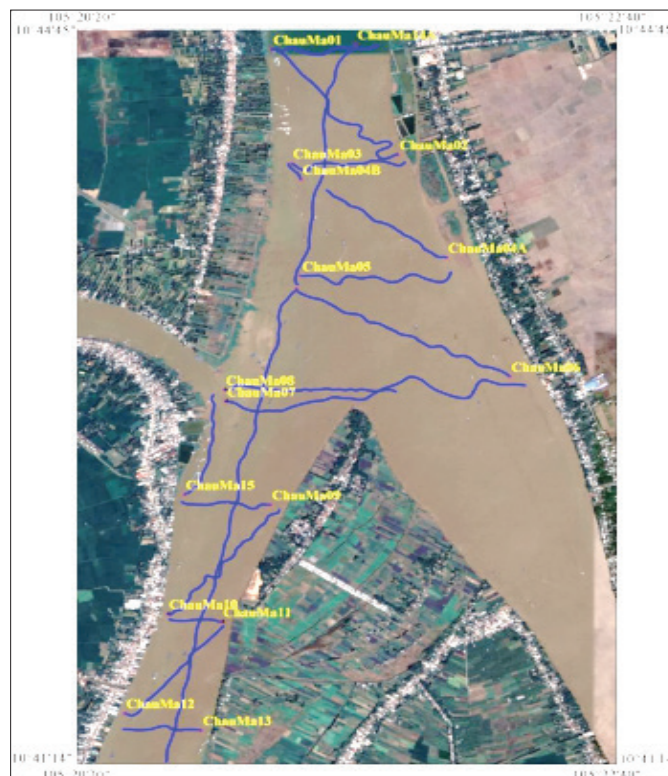


Hình 3. Sơ đồ tuyến khảo sát khu vực sông Vàm Nao.

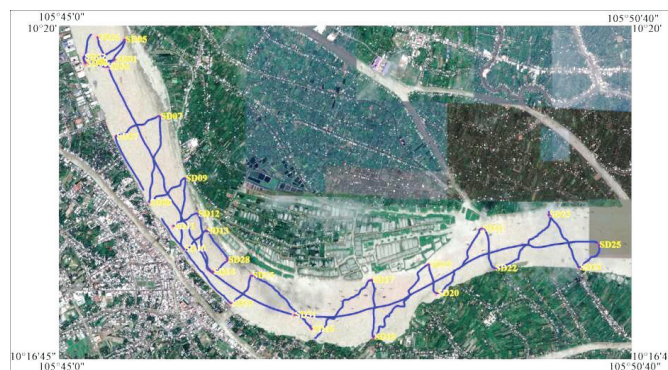
các trầm tích cát hoặc cát pha sét nói chung vào khoảng 30-50 m và có thể xuống sâu hơn đôi với các trầm tích hạt mịn hơn.

Hệ thống thu ghi dao động sử dụng tuyến đầu thu (streamer) gồm nhiều máy thu triệt tiêu gia tốc (acceleration cancelling hydrophone) mắc song song, mỗi máy thu bao gồm hai tinh thể thạch anh áp điện được bố trí sao cho các gia tốc theo phương nằm ngang gây ra do chuyển động của tàu là bằng nhau và ngược chiều để triệt tiêu, nhằm tăng tỷ số tín hiệu/nhiều, đồng thời làm giảm các loại nhiễu ngẫu nhiên và nhiễu thường xuyên dọc theo tuyến do chuyển động của tàu gây ra.

Số liệu địa chấn được biến mã tương tự - số và ghi vào bộ nhớ của máy tính dưới dạng file theo các định dạng (format) chuyên biệt, đồng thời được hiển thị trên màn hình máy tính và được in ra ở dạng tương tự bằng máy vẽ đồ thị (plotter) chuyên dụng hoặc bằng các máy in thông thường.



Hình 2. Sơ đồ tuyến khảo sát khu vực cồn Châu Ma.



Hình 4. Sơ đồ tuyến khảo sát khu vực thành phố Sa Đéc.

Toàn bộ hoạt động của thiết bị địa chấn được thực hiện bởi các chương trình điều khiển cài đặt sẵn trong máy vi tính. Chương trình này điều khiển toàn bộ quá trình đo, ghi, biểu diễn sóng và lựa chọn các tham số đo ghi liên quan một cách thích hợp ngay tại chỗ. Các số liệu đo được tích hợp với hệ thống định vị vệ tinh toàn cầu GPS hoặc DGPS nhằm đảm bảo công tác dẫn đường và xác định tọa độ các điểm đo dọc theo tuyến.

Số liệu khảo sát ĐCNPGC được xử lý bởi phần mềm Reflexw [12]. Số liệu sau xử lý có thể được biểu diễn dưới nhiều hình thức khác nhau như băng ghi tương tự, băng ghi số (các file ảnh màu hoặc đen trắng). Trong công đoạn này cũng có thể sử dụng một số chức năng hỗ trợ của các công cụ đồ họa (Photoshop, CorelDraw...) nhằm nâng cao chất lượng kết quả xử lý trong việc minh giải địa chất.



Hình 5. Lắp đặt thiết bị trên phương tiện khảo sát.



Hình 6. Đầu phát xung âm học và máy thu tín hiệu kéo theo tàu khảo sát.

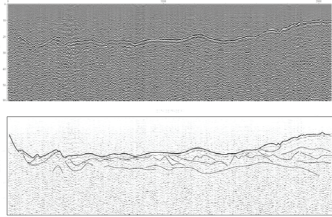
Kết quả

Khu vực cồn Châu Ma

Địa hình đáy sông khu vực nghiên cứu có sự biến động đáng kể về độ sâu, thành phần vật chất, đồng thời chịu ảnh hưởng mạnh mẽ của các hoạt động nhân sinh, chủ yếu là hoạt động khai thác cát lòng sông (hình 7). Hình 8 biểu diễn mặt cắt ĐCNPGC cắt ngang sông Tiền phía trên đầu cồn Châu Ma (tuyến ChauMa7) cho thấy đáy sông tương đối bằng phẳng ở độ sâu trên 10 m, tuy nhiên sự phân bố các ranh giới trầm tích và trường sóng phản xạ bên trong chúng là không đồng nhất, có sự biến động mạnh, thể hiện chế độ hoạt động thủy văn phức tạp và nguồn cung cấp vật liệu trầm tích (chủ yếu là cát) cũng không thường xuyên ổn định.



Hình 7. Mật độ tàu khai thác cát trên sông khu vực cồn Châu Ma.

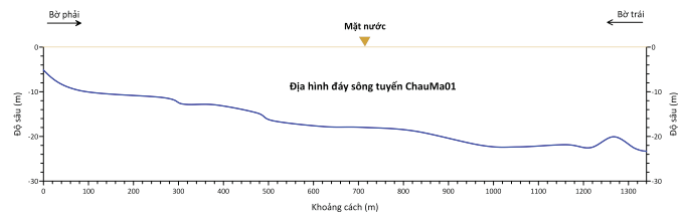


Hình 8. Mặt cắt ĐCNPGC đầu cồn Châu Ma.

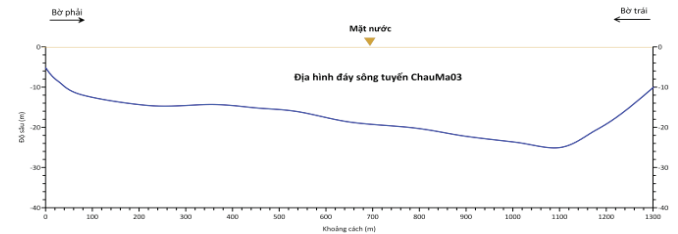
Phía bắc khu vực cồn Châu Ma, bề rộng lòng sông khoảng 1.300 m; phía bờ phải (Long Thuận) độ sâu lòng sông 5 m, tăng dần về phía bờ trái (xã An Hòa) đến 25 m. Xuôi dòng đến khu vực phà Chợ Vàm, lòng sông có độ sâu 25 m cách bờ khoảng 200 m và nông dần đến bờ còn khoảng 5 m (hình 9-11). Trong đoạn sông này tồn tại một hồ xói ở phía bờ trái (xã An Hòa) (hình 16).

Gần đầu cồn Châu Ma lòng sông khá ổn định ở phía bờ phải với độ sâu khoảng 20 m và nông dần về phía bờ trái đến độ sâu 8 m. Nhánh phải có bề rộng 1.500 m; độ sâu lòng sông khoảng 10 m, trong khi nhánh trái rộng 1.700 m, sâu khoảng 15 m (hình 12).

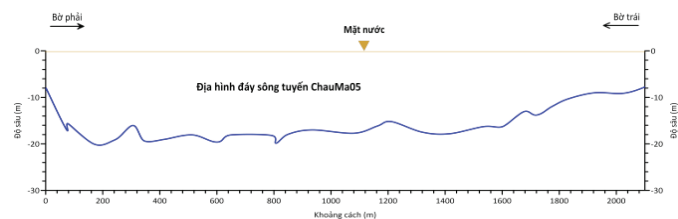
Tiếp tục theo nhánh phải cồn Châu Ma, có xu thế mở rộng lòng 800 m; độ sâu bờ phải khoảng 8 m tăng dần đến 16 m về phía bờ cồn Châu Ma. Đến mặt cắt ChauMa11 (hình 14) chiều rộng sông hẹp dần còn khoảng 500 m, lòng sông khá ổn định với độ sâu khoảng 18 m. Tuy nhiên, ở phần cuối khu vực nghiên cứu, trong khi chiều rộng là 650 m tăng không đáng kể, thì độ sâu lòng tăng đến 30 m, tạo thành hồ xói ở đoạn sông này (hình 16).



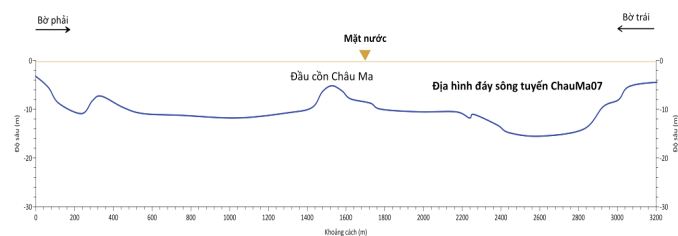
Hình 9. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến ChauMa01.



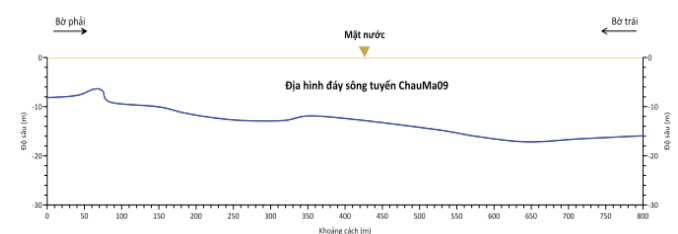
Hình 10. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến ChauMa03.



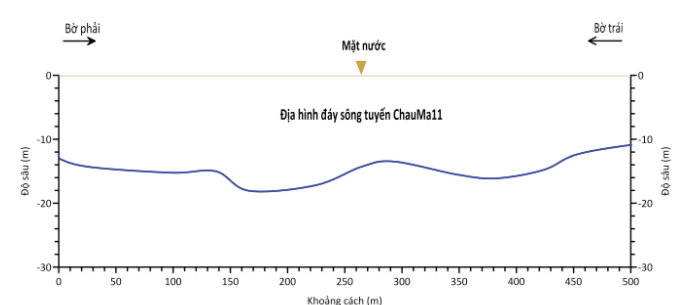
Hình 11. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến ChauMa05.



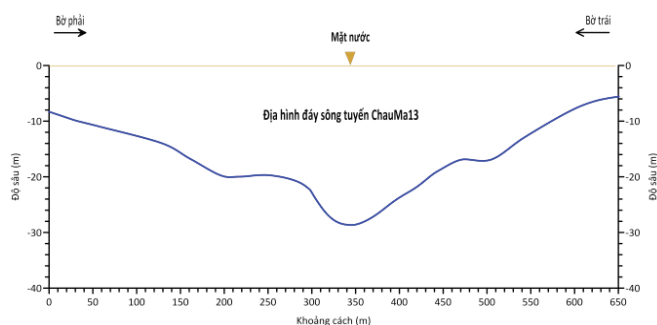
Hình 12. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến ChauMa7.



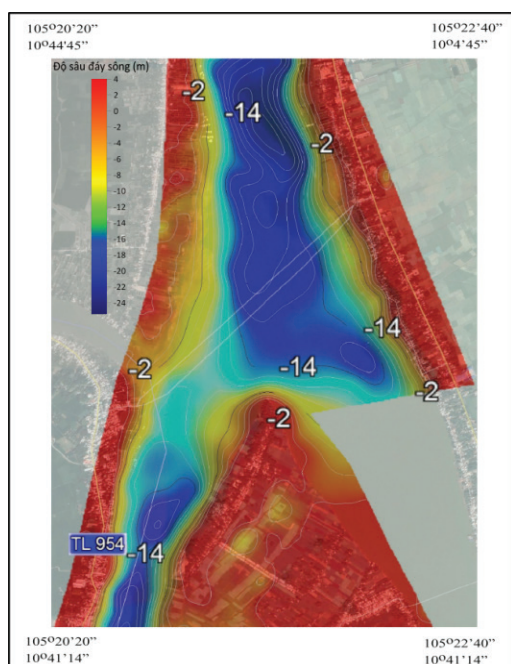
Hình 13. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến ChauMa09.



Hình 14. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến ChauMa11.



Hình 15. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến ChauMa13.

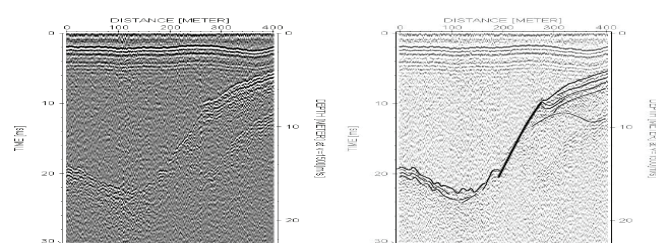


Hình 16. Địa hình đáy sông khu vực cồn Châu Ma.

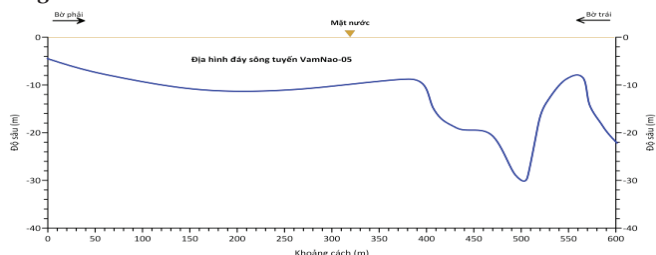
Khu vực sông Vàm Nao

Ngoài các tác nhân chính là chế độ động lực sông và nguồn cung cấp vật liệu trầm tích, biến động lòng sông còn có thể bị ảnh hưởng của chế độ hoạt động tân kiến tạo. Hình 17 thể hiện một mặt cắt trên nhánh sông Vàm Nao, cho thấy hình ảnh của một mặt trượt nghiêng dốc gần như bằng phẳng có biên độ tới gần 10 m. Lớp phủ trầm tích ở hai phía mặt trượt có biểu hiện tương tự nhau về trường sóng phản xạ, tức là thành phần vật chất của chúng tương tự nhau, cho thấy thời gian hình thành mặt trượt này xảy ra cách đây không lâu, do đó trường trầm tích chưa bị biến đổi nhiều.

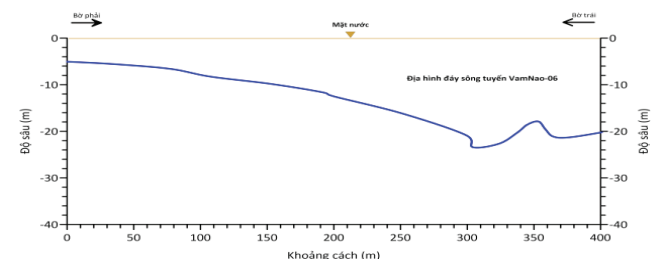
Tại đầu vào sông Vàm Nao, bề rộng sông khoảng 600 m, độ sâu từ khoảng 5 m ở bờ phải đạt đến 30 m phía bờ trái (hình 18). Ở các mặt cắt VamNao-06, VamNao-08 và VamNao-12 (hình 19-21), chiều rộng sông khá ổn định, địa hình đáy sông tương đối giống đầu vào của sông. Tại đầu ra sông Vàm Nao, địa hình ổn định với độ sâu tối đa giữa lòng khoảng 30 m (hình 22). Hiện tượng đào lòng phía bờ trái sông Vàm Nao tạo thành 3 hố xói sâu đến 30 m dọc theo bờ trái (hình 23).



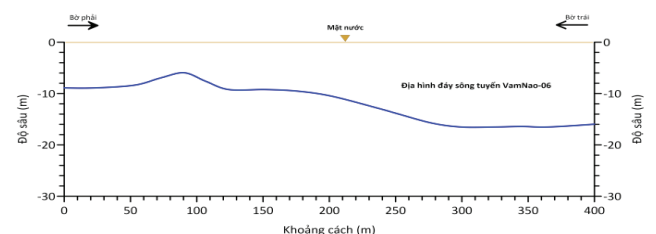
Hình 17. Mặt cắt ĐCNPGC có dấu hiệu của mặt trượt trên đáy sông Vàm Nao.



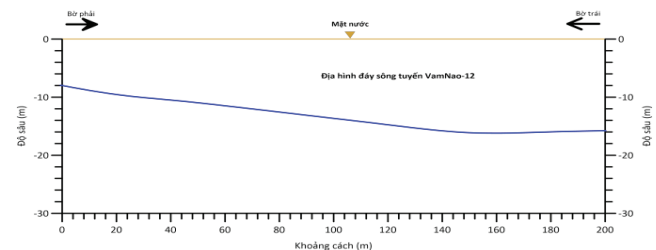
Hình 18. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến VamNao-05.



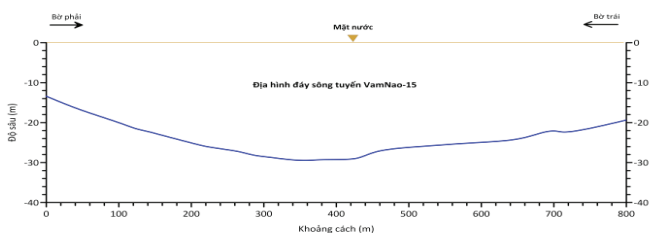
Hình 19. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến VamNao-06.



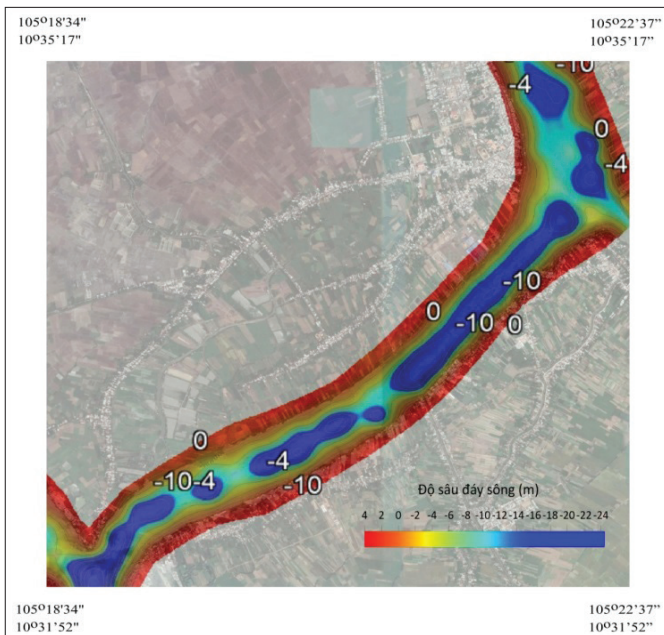
Hình 20. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến VamNao-08.



Hình 21. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến VamNao-12.



Hình 22. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến VamNao-15.



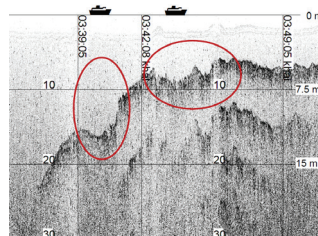
Hình 23. Địa hình đáy sông khu vực sông Vàm Nao.

Khu vực thành phố Sa Đéc

Hoạt động khai thác cát lòng sông ở khu vực thành phố Sa Đéc cũng là một tác nhân quan trọng làm biến cải địa hình đáy sông và tái phân bố trầm tích lắng đọng, nhất là với quy mô khai thác lớn (hình 24). Hình 25 biểu diễn một mặt cắt ĐCNPGC ngang qua một khu vực khai thác cát tại khu vực thành phố Sa Đéc cho thấy đáy sông đã bị đào khoét nghiêm trọng (các khu vực khoanh màu đỏ), có khả năng ảnh hưởng đến chế độ dòng chảy và phân bố trầm tích đáy sông.

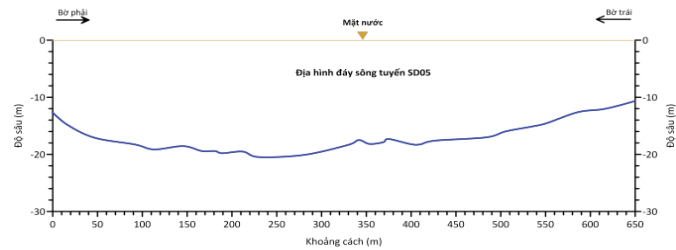


Hình 24. Mật độ tàu khai thác cát trên sông khu vực thành phố Sa Đéc.

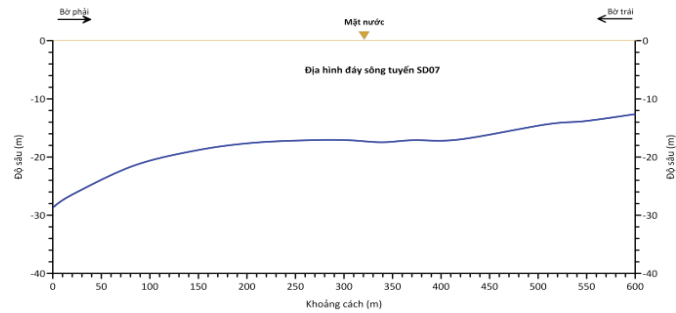


Hình 25. Biến đổi địa hình đáy sông do hoạt động khai thác cát.

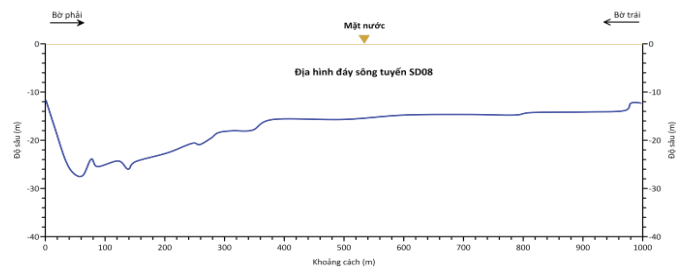
Ở đoạn đầu sông Tiền trong khu vực khảo sát, lòng sông có chiều rộng thay đổi từ 600-1.000 m, độ sâu 20-30 m về phía bờ phải, tạo thành hồ xói thứ nhất (hình 26-28). Đến khúc cong nhất, từ mặt cắt SD17 độ sâu đạt đến hơn 40 m, tạo thành hồ xói thứ hai (hình 29-31). So sánh hồ xói năm 1992 (hình 32) [9], hồ xói trong khu vực thành phố Sa Đéc hiện nay tăng thêm về số lượng và quy mô (hình 33). Kết quả trên cho phép dự báo trên đoạn sông này sẽ mở rộng lòng dẫn về phía bờ phải và gia tăng chiều dài về phía hạ lưu (hình 34).



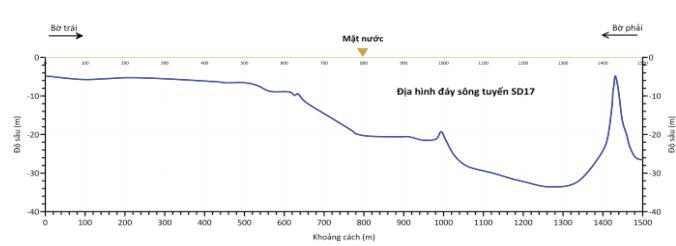
Hình 26. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến SD05.



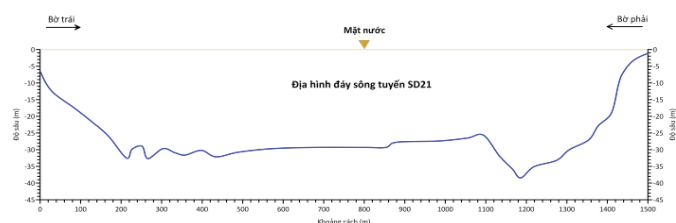
Hình 27. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến SD07.



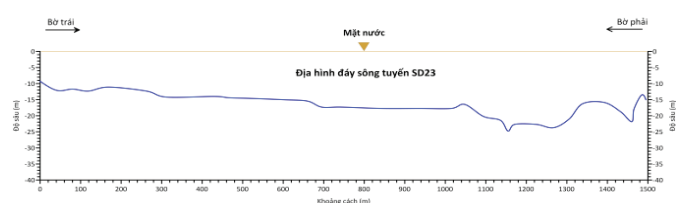
Hình 28. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến SD08.



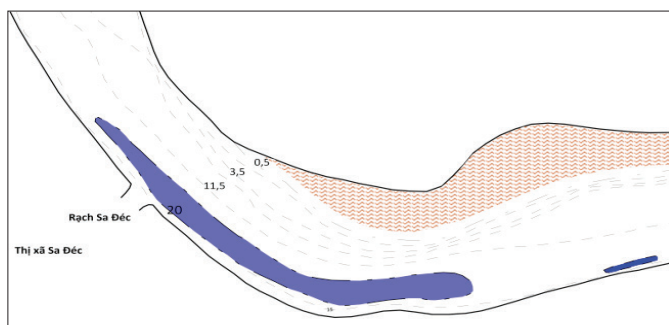
Hình 29. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến SD17.



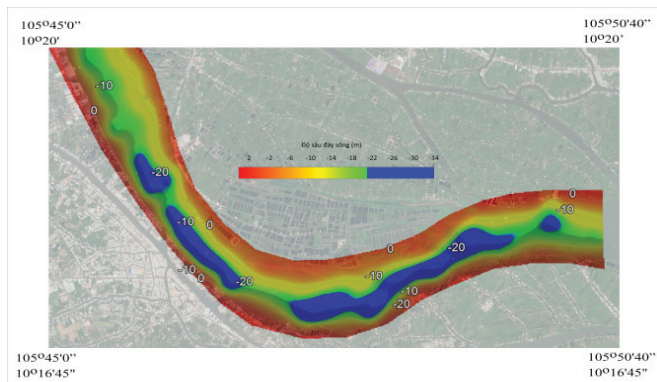
Hình 30. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến SD21.



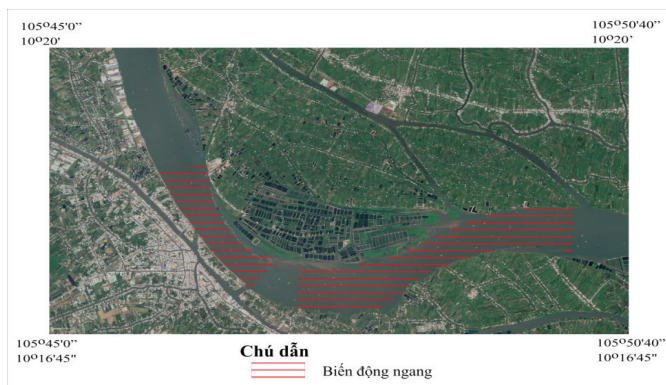
Hình 31. Mặt cắt địa hình đáy sông tuyến SD23.



Hình 32. Địa hình đáy sông khu vực thành phố Sa Đéc năm 1992.



Hình 33. Địa hình đáy sông khu vực thành phố Sa Đéc năm 2018.



Hình 34. Dự báo biến đổi HTLD đoạn sông Tiền khu vực thành phố Sa Đéc.

Kết luận

Kết quả đo ĐCNPGC cho phép xác định hiện trạng HTLD hai đoạn sông Tiền (khu vực cồn Châu Ma và thành phố Sa Đéc) và sông Vàm Nao bằng tài liệu ĐCNPGC; và đánh giá biến đổi HTLD đoạn sông Tiền khu vực thành phố Sa Đéc.

Bề dày trầm tích Holocen khoảng 20 m trong khu vực cồn Châu Ma, tăng dần đến 30 m ở khu vực sông Vàm Nao và đạt đến khoảng 40 m tại khu vực thành phố Sa Đéc. Bề mặt trầm tích Pleistocen là lớp “cát chảy” kết cấu kém chặt. Các hố xói trong các khu vực nghiên cứu thường có độ sâu xấp xỉ độ sâu bề mặt trầm tích Pleistocen, do đó biến đổi HTLD diễn ra mạnh mẽ và phức tạp khi hố xói tiến sát bờ sông.

Sự chuyển dòng từ rạch Hồng Ngự khiến cho lưu lượng nước

rạch Long Khánh và sông Cái Vũng gia tăng. Sau khi ra khỏi khu vực Hồng Ngự, dòng chủ lưu của rạch Long Khánh có xu thế tiếp cận bờ trái sông Tiền nên độ sâu lòng dẫn lớn hơn so với bờ phải. Tiếp theo về phía cồn Châu Ma, dòng chảy phân thành 2 dòng: một dòng chảy vào nhánh trái cồn Châu Ma và mở rộng chiều rộng thể hiện qua sạt lở đầu cồn, địa hình đáy sông tương đối đều; dòng chảy này tiếp tục về phía hạ lưu sông Tiền, cho đến khu vực thành phố Sa Đéc; một phân chảy vào nhánh phải cồn Châu Ma. Ở khu vực đầu cồn Châu Ma dòng chảy sông Tiền hợp lưu với dòng chảy sông Cái Vũng phía nhánh phải đầu cồn Châu Ma, hiện tượng này làm giảm lưu tốc, bồi tụ cục bộ lòng sông và do đó làm giảm sạt lở đầu cồn Châu Ma. Sau đó dòng hợp lưu chảy vào nhánh phải cho đến đoạn cuối khu vực nghiên cứu thì bề rộng lòng dẫn hẹp dần nên phải tăng tốc, đào lòng, tạo thành hố xói ở cuối khu vực cồn Châu Ma, có khả năng ảnh hưởng đến biến đổi HTLD sông Vàm Nao.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo này là một phần kết quả của đề tài “Nghiên cứu tác động bất lợi của biến đổi HTLD và hạ thấp mực nước hệ thống sông Cửu Long, đề xuất giải pháp giảm thiểu”, mã số KC08.12/16-20. Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của đề tài và sự đóng góp ý kiến của phản biện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phạm Năng Vũ và Nguyễn Trần Tân (2004), “Khả năng áp dụng địa chấn nông phân giải cao để nghiên cứu chi tiết mặt cắt địa chất Đệ tứ khu vực biển và Đồng bằng Nam Bộ”, *Tạp chí Địa chất*, **284(A)**, tr.37.
- [2] Phạm Năng Vũ và nnk (2009), “Áp dụng địa chấn phản xạ nông phân giải cao để khảo sát chi tiết lát cắt địa chất năm sát mặt đất ở Việt Nam”, *Tạp chí Địa chất*, **311(A)**, tr.31.
- [3] Dương Quốc Hưng (2012), *Nghiên cứu áp dụng phương pháp địa chấn nông phân giải cao để khảo sát địa chất các tầng nông và hoạt động kiến tạo, Magma trẻ ở vùng biển miền Trung Việt Nam*, Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Mỏ - Địa chất.
- [4] Nguyễn Quang Dũng và nnk (2013), *Đo Sub-bottom profile tỷ lệ 1:50.000, 0-10 m, mức độ KK1*, Viện Địa lý tài nguyên TP Hồ Chí Minh.
- [5] Phạm Nguyễn Ha Vu, et al. (2015), “Seismic reflection characteristics of the Late Quaternary deposits in the Mekong subaqueous delta based on new high resolution shallow seismic data”, *Journal of Geology*, **42(B)**, p.35.
- [6] Vũ Văn Lợi và nnk (2016), “Kết quả áp dụng phương pháp địa chấn nông phân giải cao trong công tác khảo sát địa chất xây dựng tuyến ống cấp nước ra đảo Hòn Dấu (Hải Phòng)”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Trái đất và Môi trường*, **32**, tr.2.
- [7] Trần Thanh Tú và nnk (2017), *Báo cáo khảo sát địa chất. Địa điểm: khu vực sông Tiền đi qua tỉnh Đồng Tháp - cù lao Ma và khu vực sông Hậu đi qua TP Cần Thơ - bờ phía quận Thốt Nốt*, Viện Khoa học thủy lợi Việt Nam.
- [8] Lê Mạnh Hùng và Đinh Công Sản (2002), *Xói lở bờ sông Cửu Long và giải pháp phòng tránh cho các khu vực trọng điểm*, NXB Nông nghiệp.
- [9] Lê Ngọc Thanh và nnk (2002), *Khảo sát cấu trúc địa chất bờ sông để xác định các dị thường có khả năng gây sạt lở khu vực Sa Đéc, tỉnh Đồng Tháp bằng các phương pháp Georadar và điện từ tần số rất thấp (VLF) và thăm dò điện*, Phân viện Địa lý tại TP Hồ Chí Minh, Sở KH&CN tỉnh Đồng Tháp.
- [10] Lê Ngọc Thanh và nnk (2003), *Khảo sát bờ sông khu vực thị trấn Hồng Ngự để xác định cấu trúc địa chất, địa chất công trình và dự báo khả năng gây sạt lở bờ sông*, Phân viện Địa lý tại TP Hồ Chí Minh, Sở KH&CN tỉnh Đồng Tháp.
- [11] Lê Ngọc Thanh, Nguyễn Văn Giảng và Nguyễn Siêu Nhân (2008), “Đặc điểm cấu trúc bờ sông Tiền (khu vực Sa Đéc) theo tài liệu địa vật lý - địa chất”, *Tạp chí các Khoa học về Trái đất*, **30(1)**, tr.84-90.
- [12] K.J. Sandmeier (2014), *Reflexw Manual*, Scientific software for Geophysical Application.

Biến đổi gen và cấu trúc protein fiber của virus HAdV-3 gây bệnh đau mắt đỏ ở Việt Nam

Lê Tuấn Anh, Nguyễn Thị Uyên, Nguyễn Văn Sáng*

Khoa Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 19/9/2019; ngày chuyển phản biện 23/9/2019; ngày nhận phản biện 22/10/2019; ngày chấp nhận đăng 28/10/2019

Tóm tắt:

Protein fiber là một protein quan trọng cho quá trình xâm nhiễm của virus HAdVs. Tuy nhiên, ở Việt Nam chưa có nghiên cứu chuyên sâu nào về sự biến đổi gen và cấu trúc protein của gen này ở các chủng HAdVs nói chung và ở chủng HAdV-3 gây bệnh đau mắt đỏ ở Việt Nam nói riêng. Trong nghiên cứu này, các tác giả đã giải trình tự gen mã hóa protein fiber từ các chủng virus phân lập ở Việt Nam và dự đoán biến đổi cấu trúc protein fiber thông qua phần mềm tin sinh học. Trong số 15 biến đổi nucleotide trên trình tự ADN mã hóa protein fiber có 10 biến đổi dẫn đến sự thay thế axit amin của protein. Kết quả phân tích tin sinh về cấu trúc 3 chiều của protein fiber cho thấy, trong 10 vị trí axit amin bị thay đổi thì có 4 vị trí thay thế (Q150E, S207L, H246D, M272T) có nguy cơ cao, làm thay đổi liên kết của đầu tương tác fiber với thụ thể CD46 của người.

Từ khóa: đau mắt đỏ, HAdV-3, protein fiber, thụ thể CD46.

Chỉ số phân loại: 1.6

Đặt vấn đề

HAdV (human adenovirus) là một nhóm các chủng virus thuộc chi Mastadenovirus, hiện được chia làm 7 loài, mỗi loài được đặt tên bằng 1 chữ cái từ A đến G bao gồm tổng cộng gần 90 chủng khác nhau. Các chủng từ 1-51 được phân loại dựa vào các phương pháp phân loại bằng huyết thanh cổ điển, trong khi các chủng từ 52 trở đi được xác định dựa trên các kỹ thuật phân tích trình tự genome và tin sinh học tiên tiến hơn [1, 2]. Các chủng HAdVs không có lớp màng bảo vệ mà chỉ có vỏ capsid chứa ADN mạch thẳng, sợi đôi và dài khoảng 34-36 kb. Chúng gây ra một loạt các bệnh tại những bộ phận khác nhau trên cơ thể, trong đó HAdV-3 (loài B) là một trong những tác nhân gây ra các trận dịch đau mắt đỏ ở Việt Nam [3] cũng như trên thế giới [4-7]. Các loài HAdV-A, C, D, E, F đều sử dụng thụ thể Coxsackie and Adenovirus Receptor (CAR) để nhận biết tế bào vật chủ [8-10], tuy nhiên, HAdV-B nói chung và HAdV-3 nói riêng, xâm nhiễm vào tế bào nhờ sự tương tác giữa protein fiber với thụ thể CD46 của tế bào vật chủ [11-13]. Cấu trúc chung của protein fiber các loài HAdV gồm có 3 phần: đầu tương tác (fiber knob), trục (fiber shaft) và đuôi (fiber tail). Đầu tương tác chính là phần tiếp xúc với tế bào vật chủ để mở đầu cho việc xâm nhiễm, những nghiên cứu chuyên sâu về trình tự và cấu trúc đầu tương tác của protein fiber HAdV-3 là một yêu cầu rất quan trọng để giúp hiểu rõ cơ chế liên kết giữa protein này với thụ thể CD46, từ đó tìm ra những phương pháp hiệu quả trong phòng ngừa và điều trị bệnh

đau mắt đỏ. Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là giải trình tự ADN mã hóa protein fiber của HAdV-3 ở Việt Nam, từ đó xác định được những sai khác ở trình tự axit amin của protein này so với protein fiber của chủng HAdV-3 ở các nơi khác trên thế giới; đồng thời đánh giá được ảnh hưởng của những biến đổi này tới khả năng tương tác của protein fiber với thụ thể CD46 của tế bào vật chủ và khả năng xâm nhập, gây bệnh của virus.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Thu mẫu bệnh phẩm chứa virus

Mẫu nước mắt của bệnh nhân đau mắt đỏ tình nguyện tham gia nghiên cứu được thu thập tại Bệnh viện Mắt Trung ương và bảo quản ở điều kiện -20°C cho đến khi được sử dụng để tách chiết ADN.

Tách chiết ADN virus

ADN của virus HAdV-3 được tách chiết bằng bộ kit Viral Gene-Spin Virus RNA/DNA Isolation của Công ty iNtRon, Hàn Quốc. Quy trình tách chiết được thực hiện theo hướng dẫn của Hãng iNtRON. ADN tách chiết được bảo quản ở điều kiện -20°C cho phản ứng PCR.

Xác định sự có mặt của HAdV-3

Vùng siêu biến số 7 (HVR7) của gen *hexon* được giải trình tự để xác định sự có mặt của HAdV-3, phương pháp đã được thực hiện trong một nghiên cứu trước đây [3].

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

Changes in DNA sequence and fiber protein structure of HAdV-3 causing conjunctivitis in Vietnam

Tuan Anh Le, Thi Uyen Nguyen, Van Sang Nguyen*

Faculty of Biology, University of Science,
Vietnam National University, Hanoi

Received 19 September 2019; accepted 28 October 2019

Abstract:

Protein fiber is important for the infection of HAdVs. However, in Vietnam, there are no thorough researches on mutations on genes or protein structures of either HAdVs or HAdV-3 causing conjunctivitis. In this research, the authors sequenced the coding sequence of fiber protein of HAdV-3 isolated in Vietnam and used bioinformatics software to analyse amino acid changes. The results exhibited fifteen substitutions in DNA sequence, ten of which led to amino acid substitutions. Four of ten substitutions in protein fiber sequence (Q150E, S207L, H246D, M272T) potentially affected the interaction between this protein and CD46 receptor of human cells.

Keywords: CD46 receptor, conjunctivitis, fiber protein, HAdV-3.

Classification number: 1.6

Thiết kế môi phản ứng PCR

Để thiết kế cặp mồi đặc hiệu nhân trình tự fiber HAdV-3, chúng tôi đã dùng phần mềm ClustalW để so sánh các trình tự hệ gen HAdV-3 đã được công bố và tìm ra hai vùng trình tự bảo thủ nằm gần kề 2 vùng biên trái và phải của trình tự mã hóa protein fiber. Cặp mồi thứ nhất (FF1-FR1) được thiết kế trên hai vùng bảo thủ này. Trình tự ADN giải được từ hai mồi FF1 và FR1 được sử dụng để thiết kế cặp mồi FF2-FR2 nhân đoạn ADN phía trong trình tự fiber để đảm bảo độ đặc hiệu cho HAdV-3 ở Việt Nam. Các mồi được tổng hợp tại Công ty PHUSA Biochem, Cần Thơ, Việt Nam.

Phản ứng PCR

Chúng tôi sử dụng enzyme Phusion Hot Start II DNA Polymerase - Thermo Scientific để thực hiện phản ứng khuếch đại ADN. Thành phần phản ứng và chu trình nhiệt được thực hiện với các thông tin như trong bảng 1 và 2.

Bảng 1. Thành phần phản ứng PCR.

Hóa chất	Nồng độ cuối cùng	Thể tích (μl)
Nước de-ion		Đủ 50
Buffer GC	1X	10
Mỗi mồi loại	0,3 μM	1,5
dNTPs	200 μM mỗi loại	1
DMSO	3%	1,5
Khuôn		1
Polymerase	0,02 U/μl	0,5

Bảng 2. Chu trình nhiệt phản ứng PCR.

Bước	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giây)	Chu kỳ (lần lặp)
Khởi đầu	98	30	1
Biến tính	98	20	40
Gắn mồi	*	10	
Kéo dài	72	**	
Kết thúc	72	300	1
Bảo quản	20	∞	

Chú thích: *: nhiệt độ gắn mồi cho từng cặp mồi được xác định bằng công cụ online của nhà sản xuất; **: thời gian kéo dài được xác định với tốc độ tổng hợp của enzyme là 30 giây/kb.

Điện di kết quả PCR

Sau khi PCR, 3 μl mỗi phản ứng được điện di trên gel agarose 1% rồi nhuộm bằng ethidium bromide. Các băng sản phẩm được quan sát và chụp ảnh bằng hệ thống Alphaimager MINI.

Giải trình tự ADN của protein fiber

Sản phẩm PCR đạt tiêu chuẩn về độ sáng và đặc hiệu được gửi đi giải trình tự tại Công ty 1stBASE Malaysia bằng hệ thống BigDye® Terminator v3.1 cycle sequencing kit.

Phân tích trình tự ADN và protein fiber

Trình tự ADN được xử lý bằng phần mềm Bioedit [14] để loại bỏ những đoạn trình tự không thuộc phần mã hóa protein fiber. Tiếp theo, trình tự ADN được so sánh với trình tự tham chiếu HAdV-3 trên cơ sở dữ liệu NCBI (mã trình tự NC_011203.1), từ đó tìm ra những sai khác ở mức độ ADN dẫn đến biến đổi axit amin. Trình tự ADN được dịch mã thành trình tự axit amin sử dụng công cụ Snapgene.

Phân tích cấu trúc ba chiều của protein fiber

Cấu trúc ba chiều của protein fiber được mô phỏng sử dụng phần mềm SWISS-MODEL [15] kết hợp với cơ sở dữ liệu protein PDB và trình tự axit amin fiber của HAdV-3 ở Việt Nam. Cấu trúc ba chiều sẽ được sử dụng để phân tích những vị trí biến đổi có khả năng làm thay đổi tương tác giữa fiber và thụ thể CD46 của tế bào vật chủ bằng phần mềm PyMOL.

Kết quả và thảo luận

Kết quả thiết kế môi

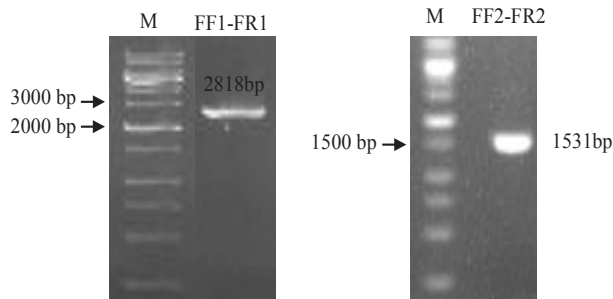
Kích thước của đoạn ADN mã hóa cho protein fiber là 960 bp, tuy nhiên khoảng cách 2 vùng biên bảo thủ bên trái và bên phải đoạn gen này được chúng tôi xác định là khoảng 2818 bp. Dựa vào 2 vùng bảo thủ này, chúng tôi đã thiết kế được cặp mồi FF1-FR1 nhân đặc hiệu vùng ADN có kích thước 2818 bp này. Tuy nhiên, để giải trình tự toàn bộ vùng gen, chúng tôi thiết kế thêm cặp mồi FF2-FR2 nằm ở giữa đoạn 2818 bp với kích thước là 1531 bp. Trình tự các cặp mồi được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Trình tự 2 cặp mồi nhân đoạn ADN mã hóa fiber của HAdV-3.

	Trình tự (5'-3')
Mồi FF1	GGGTGGAATCTCCCAATG
Mồi FR1	TGAAACCGAGCTTCTATGA
Mồi FF2	CTTCGAGACCTCCTACCCAT
Mồi FR2	TTCGGATTATGATTCCCATCG

Kết quả PCR và điện di

Hình ảnh điện di cho thấy, băng sản phẩm PCR sáng rõ và đặc hiệu, không có sản phẩm phụ và đủ điều kiện để thực hiện giải trình tự (hình 1).

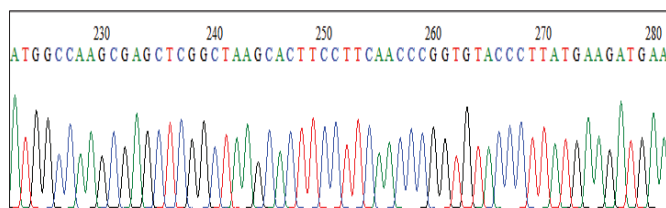


Hình 1. Kết quả PCR hai cặp mồi.

Chú thích: M: Marker 1 kb, FF1-FR1 và FF2-FR2 là ký hiệu của hai cặp mồi.

Kết quả giải trình tự gen

Toàn bộ đoạn ADN mã hóa cho protein fiber của HAdV-3 đã được giải trình tự thành công với hình ảnh tín hiệu đạt chất lượng tốt (hình 2).



Hình 2. Tín hiệu 60 nucleotide đầu tiên đoạn ADN mã hóa protein fiber.

Số sánh và phân tích kết quả trình tự ADN

Khi so sánh trình tự thu được với trình tự NC_011203.1, kết quả có 15 nucleotide bị biến đổi, trong đó có 10 biến đổi có nghĩa dẫn đến sự thay thế axit amin. Không phát hiện được đột biến thêm/mất nucleotide gây dịch khung (bảng 4).

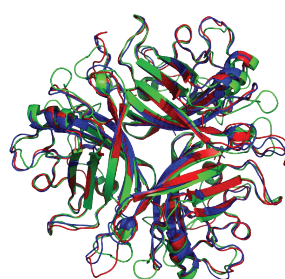
Bảng 4. Sự biến đổi ADN dẫn đến sự biến đổi axit amin.

STT	Vị trí	Nucleotide		Axit amin biến đổi
		NC_011203.1	Việt Nam	
1	31432	G	A	S22N
2	31435	C	T	S23L
3	31706	A	G	-
4	31751	G	C	-
5	31815	C	G	Q150E
6	31904	C	T	-
7	31947	C	T	-
8	31987	C	T	S207L
9	32010	G	C	E215Q
10	32031	G	A	A222T
11	32034	G	C	D223H
12	32103	C	G	H246D
13	32153	T	C	M272T
14	32182	T	C	-
15	32314	G	C	R316T

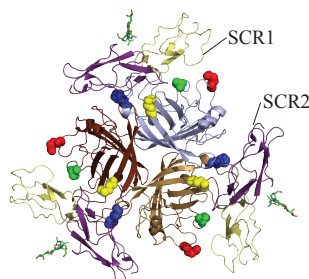
Chú thích: Ký hiệu "-" thể hiện axit amin không bị biến đổi.

Phân tích cấu trúc protein

Sử dụng phần mềm SWISS-MODEL, chúng tôi đã mô phỏng cấu trúc ba chiều của đầu tương tác fiber HAdV-3 ở Việt Nam với thụ thể của tế bào vật chủ, dựa trên mã truy cập trong cơ sở dữ liệu PDB là 1H7Z [16]. Sự tương đồng của trình tự cấu trúc protein 1H7Z với trình tự đầu tương tác của protein fiber HAdV-3 ở Việt Nam (191 axit amin) là 95,36%. Cấu trúc 3D của 1H7Z được thể hiện bằng phần mềm PyMOL cho thấy đầu tương tác của fiber HAdV-3 tồn tại ở dạng trimer gồm 3 tiểu phần giống nhau; cấu trúc này gần như trùng khớp với đầu tương tác của protein fiber HAdV-11 (2039) [17] và HAdV-21 (3L89) [18] cho dù trình tự axit amin của chúng rất khác nhau (hình 3). Do đó, cấu trúc mô phỏng ba chiều của đầu tương tác fiber HAdV-3 ở Việt Nam dựa trên 1H7Z được dùng để đại diện cho liên kết của protein fiber với thụ thể CD46 của người. Trong số 10 axit amin bị biến đổi có 4 axit amin nằm ở đầu tương tác của fiber, có khả năng tương tác với SCR1 và SCR2 của CD46 là Q150E, S207L, H246D và M272T (hình 4); bốn biến đổi E215Q, A222T, D223H, R316T cũng nằm ở đầu tương tác của fiber nhưng ở vị trí không tương tác trực tiếp với thụ thể CD46 và hai biến đổi S22N, S23L nằm ở trục của protein fiber. Những tính chất cơ bản của các biến đổi Q150E, S207L, H246D và M272T có thể ảnh hưởng tới sự tương tác giữa đầu tương tác fiber của HAdV-3 và hai vùng SCR1, SCR2 của thụ thể CD46 được thể hiện ở bảng 5.



Hình 3. So sánh theo phương pháp xếp chồng cấu trúc ba chiều của đầu tương tác fiber HAdV-3 (1H7Z-màu đỏ), fiber HAdV-11 (2O39-màu xanh lục) và fiber HAdV-21 (3L89-màu xanh biển).



Hình 4. Cấu trúc đầu tương tác của fiber HAdV-3 ở Việt Nam và một số axit amin bị biến đổi. Bốn axit amin bị biến đổi ở đầu tương tác được thể hiện ở dạng tinh thể (đỏ: Q150E, xanh lá: S207L, xanh lục: H246D, vàng: M272T). Những biến đổi còn lại không được thể hiện.

Bảng 5. Chỉ số H và giá trị pK các axit amin bị biến đổi.

Vị trí biến đổi	Axit amin ban đầu	Chỉ số H*	Giá trị pK**	Axit amin thay đổi	Chỉ số H	Giá trị pK
Q150E	Q (Glutamine)	-3,5	7,0	E (Glutamic acid)	-3,5	4,2
S207L	S (Serine)	-0,8	7,0	L (Leucine)	3,8	7,0
H246D	H (Histidine)	-3,2	6,0	D (Aspartic acid)	-3,5	3,9
M272T	M (Methionine)	1,9	7,0	T (Threonine)	-0,7	7,0

Chú thích: * Chỉ số H xác định bởi J. Kyte [19], thể hiện mức độ ưa-nước của axit amin; ** Giá trị pK xác định bởi C. Pommie [20], thể hiện mức độ phân cực (axit-bazo) của axit amin.

Đột biến Q150E sẽ làm thay đổi sự tích điện tại vị trí 150 vì Q và E đều là axit amin ưa nước như nhau nhưng E có tính axit và tích điện âm, còn Q là trung tính. Đột biến S207L sẽ làm tăng tính kỵ nước vì L kỵ nước hơn rất nhiều so với S. Đột biến H246D sẽ làm thay đổi sự tích điện và cấu trúc không gian do cấu hình của D khác biệt rất lớn so với H và D có tính axit mạnh hơn. Đột biến M272T sẽ làm cho vị trí này thay đổi tính kỵ nước do M kỵ nước, còn T ưa nước.

Dựa vào những khác biệt về tính chất axit amin, bốn biến đổi Q150E, S207L, H246D và M272T có khả năng cao đã làm thay đổi sự liên kết giữa đầu tương tác fiber của HAdV-3 ở Việt Nam với thụ thể CD46. Sáu biến đổi còn lại tuy không nằm ở vị trí tương tác nhưng cũng có nguy cơ làm thay đổi cấu trúc liên kết giữa ba tiểu phần của protein fiber. Kết quả này chỉ ra rằng, khả năng tương tác của HAdV-3 ở Việt Nam với tế bào vật chủ sẽ có những thay đổi so với các chủng HAdV-3 trên thế giới. Sự thay đổi về khả năng tương tác này sẽ dẫn tới sự biến đổi về khả năng lây nhiễm và lây lan của chủng HAdV-3 trong các bệnh nhân bị nhiễm virus.

Kết luận

Chúng tôi đã phát hiện được 15 đột biến nucleotide trên trình tự mã hóa protein fiber HAdV-3 ở Việt Nam, trong đó có 10 đột biến dẫn đến biến đổi 10 axit amin của protein này. Dựa trên những tính chất bị thay đổi của các axit amin cho thấy, 4 axit amin bị thay

thể có nguy cơ cao làm thay đổi liên kết của đầu tương tác của protein fiber với thụ thể CD46 của tế bào vật chủ. Sáu axit amin thay thế khác cũng có khả năng làm thay đổi cấu trúc trục và đầu fiber nhưng ở mức độ thấp hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài mã số QG.17.19. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Seto, J. Chodosh, et al. (2011), "Using the whole-genome sequence to characterize and name human adenoviruses", *J. Virol.*, **85**(11), pp.5701-5702.
- [2] Human-Adenovirus-Working-Group (2018), <http://hadwv.gmu.edu> [cited 2018 Dec. 4th].
- [3] N.V. Ha, N.T.T. Huyen, et al. (2016), "Method development for detection and classification of conjunctivitis-causing adenoviruses in human", *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, **32**(1S), pp.213-219
- [4] K. Aoki, Y. Tagawa (2002), "A twenty-one year surveillance of adenoviral conjunctivitis in Sapporo, Japan", *Int. Ophthalmol. Clin.*, **42**(1), pp.49-54.
- [5] Centers for Disease Control, Prevention (2013), "Adenovirus-associated epidemic keratoconjunctivitis outbreaks-four states, 2008-2010", *MMWR. Morb. Mortal. Wkly. Rep.*, **62**(32), pp.637-641.
- [6] S. Darougar, P. Walpita, et al. (1983), "Adenovirus serotypes isolated from ocular infections in London", *Br. J. Ophthalmol.*, **67**(2), pp.111-114.
- [7] L. James, M.O. Vernon, et al. (2007), "Outbreak of human adenovirus type 3 infection in a pediatric long-term care facility-Illinois, 2005", *Clin. Infect. Dis.*, **45**(4), pp.416-420.
- [8] J.M. Bergelson, J.A. Cunningham, et al. (1997), "Isolation of a common receptor for Coxsackie B viruses and adenoviruses 2 and 5", *Science*, **275**(5304), pp.1320-1323.
- [9] P.W. Roelvink, A. Lizanova, et al. (1998), "The coxsackievirus-adenovirus receptor protein can function as a cellular attachment protein for adenovirus serotypes from subgroups A, C, D, E, and F", *J. Virol.*, **72**(10), pp.7909-7915.
- [10] R.P. Tomko, R. Xu, et al. (1997), "HCAR and MCAR: the human and mouse cellular receptors for subgroup C adenoviruses and group B coxsackieviruses", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **94**(7), pp.3352-3356.
- [11] A. Gaggar, D.M. Shayakhmetov, et al. (2003), "CD46 is a cellular receptor for group B adenoviruses", *Nat. Med.*, **9**(11), pp.1408-1412.
- [12] A. Segerman, J.P. Atkinson, et al. (2003), "Adenovirus type 11 uses CD46 as a cellular receptor", *J. Virol.*, **77**(17), pp.9183-9191.
- [13] D. Sirena, B. Lilienfeld, et al. (2004), "The human membrane cofactor CD46 is a receptor for species B adenovirus serotype 3", *J. Virol.*, **78**(9), pp.4454-4462.
- [14] T.A. Hall (1999), "BioEdit: a user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/NT", *Nucleic Acids Symposium Series*, **41**, pp.95-98.
- [15] A. Waterhouse, M. Bertoni, et al. (2018), "SWISS-MODEL: homology modelling of protein structures and complexes", *Nucleic Acids Res.*, **46**(W1), pp.W296-W303.
- [16] C. Dumort, C. Stehlin, et al. (2001), "Structure of the fiber head of Ad3, a non-CAR-binding serotype of adenovirus", *Virology*, **285**(2), pp.302-312.
- [17] B.D. Persson, D.M. Reiter, et al. (2007), "Adenovirus type 11 binding alters the conformation of its receptor CD46", *Nat. Struct. Mol. Biol.*, **14**(2), pp.164-166.
- [18] K. Cupelli, S. Muller, et al. (2010), "Structure of adenovirus type 21 knob in complex with CD46 reveals key differences in receptor contacts among species B adenoviruses", *J. Virol.*, **84**(7), pp.3189-3200.
- [19] J. Kyte, R.F. Doolittle (1982), "A simple method for displaying the hydropathic character of a protein", *J. Mol. Biol.*, **157**(1), pp.105-132.
- [20] C. Pommie, S. Levadoux, et al. (2004), "IMGT standardized criteria for statistical analysis of immunoglobulin V-REGION amino acid properties", *J. Mol. Recognit.*, **17**(1), pp.17-32.

Thành phần loài lưỡng cư, bò sát vùng Bắc Trung Bộ

Hoàng Ngọc Thảo^{1*}, Ngô Đắc Chứng², Hoàng Xuân Quang³

¹Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

²Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

³Chi hội Lưỡng cư, bò sát Việt Nam

Ngày nhận bài 7/1/2019; ngày chuyển phản biện 11/1/2019; ngày nhận phản biện 15/2/2019; ngày chấp nhận đăng 2/5/2019

Tóm tắt:

Dựa trên các mẫu vật do nhóm nghiên cứu thu thập được ở khu vực Bắc Trung Bộ và các tài liệu đã công bố, các tác giả cập nhật danh sách các loài lưỡng cư, bò sát (LCBS) ở khu vực Bắc Trung Bộ gồm 303 loài thuộc 32 họ, 5 bộ, chiếm 40,62% tổng số loài LCBS hiện biết ở Việt Nam. Trong số đó có 41 loài bị đe dọa ở mức toàn cầu và 36 loài ở mức quốc gia. Kết quả nghiên cứu cập nhật bổ sung phân bố của 48 loài (20 loài lưỡng cư, 28 loài bò sát) cho khu vực Bắc Trung Bộ so với công bố năm 2009 của Nguyen Van Sang, et al.

Từ khóa: Bắc Trung Bộ, bò sát, lưỡng cư, thành phần loài.

Chỉ số phân loại: 1.6

Giới thiệu

Khu vực Bắc Trung Bộ có tọa độ địa lý từ 16°12'-20°40' vĩ độ Bắc, 104°25'-108°10' kinh độ Đông, gồm các tỉnh Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Bình, Quảng Trị và Thừa Thiên - Huế. Diện tích toàn vùng 51.980 km², chiếm 26% diện tích cả nước. Đây là khu vực có khí hậu á nhiệt đới và nhiệt đới; điều kiện tự nhiên phân hóa đa dạng về cảnh quan, sinh cảnh và nơi sống; là nơi có tính đa dạng sinh học LCBS cao [1].

Những nghiên cứu về LCBS ở Bắc Trung Bộ trước đây vào cuối thế kỷ XIX và nửa đầu thế kỷ XX không nhiều, thường được công bố chung với Đông Dương, trong đó có Việt Nam (Bourret, 1938, 1941, 1942). Thời gian sau này có các nghiên cứu của nhiều tác giả khác nhau, điển hình như nghiên cứu của Hoàng Xuân Quang (1993) đã xác định được 128 loài LCBS ở Bắc Trung Bộ [2]; Nguyễn Văn Sáng, Hoàng Xuân Quang đã thống kê 85 loài ở Vườn quốc gia (VQG) Bến En [3]; Lê Nguyên Ngật và Hoàng Xuân Quang (2001) ghi nhận ở VQG Pù Mát 71 loài [4]; Nguyễn Văn Sáng (2007) đã thống kê khu hệ rắn vùng Bắc Trung Bộ có 36 loài [5]. Trong thời kỳ này có 3 đợt tổng kết về LCBS của Việt Nam vào các năm 1996, 2005 và 2009. Cho đến năm 2009, tổng số loài LCBS của khu vực Bắc Trung Bộ là 253 loài, gồm 89 loài lưỡng cư và 164 loài bò sát [5-15].

Sau năm 2009 tiếp tục có các nghiên cứu ở các VQG và Khu bảo tồn nhiên nhiên (BTTN) trong vùng: Hoàng Xuân Quang và cs. (2012) công bố nghiên cứu về ếch nhái bò sát ở VQG Bạch Mã gồm 108 loài [9]; Phạm Thế Cường và cs (2012) ghi nhận ở Khu BTTN Xuân Liên 70 loài [13]; Nguyễn Tài Thắng và cs ghi nhận 38 loài bò sát ở Khu BTTN Pù Luông [12]; Luu, et al. (2013) cập nhật danh sách LCBS ở VQG Phong Nha Kẻ Bàng gồm 151 loài [10]; Phạm, et al. (2016) cập nhật danh sách

lưỡng cư ở Khu BTTN Xuân Liên gồm 50 loài [14]. Trên cơ sở tham khảo các tư liệu hiện có và các kết quả nghiên cứu từ năm 2009 trở lại đây, bài viết này cập nhật danh sách các loài LCBS hiện biết ở vùng Bắc Trung Bộ và hiện trạng bảo tồn các loài, góp phần vào công tác quản lý tài nguyên của địa phương.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

- Các kết quả thực hiện nghiên cứu khảo sát thực địa từ năm 2009 đến nay ở khu vực Bắc Trung Bộ: VQG Phong Nha Kẻ Bàng (2011), Khu dự trữ sinh quyển Tây Nghệ An (2009-2012), VQG Bạch Mã (2012), VQG Pù Mát (2014), Khu BTTN Pù Hoạt (2015). Mẫu vật của các đợt khảo sát được lưu giữ tại Phòng thí nghiệm động vật, Trường Đại học Hồng Đức.

- Tham khảo thành phần loài LCBS Bắc Trung Bộ được công bố trong các công trình của Rowley, et al. (2011, 2017) [6, 7], Nguyễn Kim Tiến và nnk (2011) [8], Luu Quang Vinh, et al. (2013) [10], Đậu Quang Vinh và nnk (2013) [11], Nguyễn Tài Thắng và nnk (2015) [12], Phạm Thế Cường, et al. (2013, 2016) [13, 14] để cập nhật bổ sung danh sách LCBS Bắc Trung Bộ.

- Danh sách các loài LCBS có phân bố ở Bắc Trung Bộ theo tài liệu của Nguyen Van Sang, et al. (2009) [15].

- Hệ thống sắp xếp và tên khoa học các loài ếch nhái cập nhật theo Frost (2018) [16]; các loài bò sát theo P. Uetz (2018) [17].

- Tình trạng bảo tồn các loài: theo Sách Đỏ Việt Nam (2007) [18] và Danh lục Đỏ IUCN (2018) [19].

- Danh sách các loài LCBS được sắp xếp theo thứ tự sau:

+ Tên khoa học

+ Tên phổ thông/phân bố (1=Thanh Hóa; 2=Nghệ An;

* Tác giả liên hệ: Email: hoangngocthao@hdu.edu.vn

Species composition of amphibians and reptiles in the North Central Vietnam

Ngoc Thao Hoang^{1*}, Dac Chung Ngo², Xuan Quang Hoang³

¹Department of Natural Sciences, Hong Duc University

²University of Education, Hue University

³Amphibian Society, Reptile Vietnam

Received 7 January 2019; accepted 2 May 2019

Abstract:

Based on specimens collected from the North Central Vietnam and published reports, we provide an updated review of the species composition of amphibians and reptiles in the North Central Vietnam including 303 species belonging to 32 families and 5 orders, accounting for 40.62 percent of the herpetofauna currently known in Vietnam. Among them, there are 41 globally threatened species and 36 nationally endangered species. These study results also complement the distribution of 48 species (20 amphibian species, 28 reptilian species) in the North Central Vietnam compared with the publication of Nguyen Van Sang, et al. (2009).

Keywords: amphibians, North Central Vietnam, reptiles, species composition.

Classification number: 1.6

3=Hà Tĩnh; 4=Quảng Bình; 5=Quảng Trị; 6=Thừa Thiên - Huế / M (mẫu vật) hoặc [TL=số thứ tự tài liệu tham khảo] / Tình trạng bảo tồn theo SĐVN 2007 / Tình trạng bảo tồn theo Danh lục Đỏ IUCN (2018).

Kết quả và thảo luận

Thành phần loài LCBS vùng Bắc Trung Bộ

Kết quả tổng hợp thành phần loài LCBS ở vùng Bắc Trung Bộ được dẫn ra trong danh sách sau:

LƯỠNG CƯ

Anura - Bộ Không đuôi

Bufonidae - Họ Cóc

1. *Bufo cryptotympanicus* Liu and Hu, 1962

Cóc màng nhĩ ẩn / 3 / M / NT

2. *Bufo pageoti* Bourret, 1937

Cóc Pa-gio / 2 / [15] / EN / NT

3. *Duttaphrynus melanostictus* (Schneider, 1799)

Cóc nhà / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

4. *Ingerophrynus galeatus* (Günther, 1864)

Cóc rừng / 1, 2, 3, 4, 6 / M / VU

5. *Ingerophrynus macrotis* (Boulenger, 1887)

Cóc tai to / 1, 3, 4, 6 / M

Dicroglossidae - HọẾch nhái thực

6. *Fejervarya limnocharis* (Gravenhorst, 1829)

Ngóe / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

7. *Hoplobatrachus rugulosus* (Wiegmann, 1834)

Ếch đồng / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

8. *Limnonectes bannaensis* Ye, Fei, and Jiang, 2007

Ếch nhèo / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

9. *Limnonectes gyldenstolpei* (Andersson, 1916)

Ếch Gin-den-x-ton-pi / 4 / [10]

10. *Limnonectes khammonensis* (Smith, 1929)

Ếch Khăm muộn / 2, 3, 6 / [15]

11. *Limnonectes poilani* (Bourret, 1942)

Ếch poi-lan / 4, 5, 6 / M

12. *Limnonectes limborgi* (Sclater, 1892)

Ếch Lim-bor / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

13. *Nanorana aenea* (Smith, 1922)

Ếch đôi Chang / 2 / M

14. *Nanorana yunnanensis* (Anderson, 1879)

Ếch gai Vân Nam / 2 / [15] / EN

15. *Quasipaa boulengeri* (Günther, 1889)

Ếch gai Bau-len-gơ / 2 / [15] / EN

16. *Quasipaa spinosa* (David, 1875)

Ếch gai / 2 / M / EN / VU

17. *Quasipaa delacouri* (Angel, 1928)

Ếch gai de-la-cua / 1, 2, 6 / [15] / EN

18. *Quasipaa verrucospinosa* (Bourret, 1937)

Ếch gai sần / 1, 2, 3, 5, 6 / M / NT

19. *Occidozyga lima* (Gravenhorst, 1829)

Cóc nước sần / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

20. *Occidozyga martensii* (Peters, 1867)

Cóc nước mác ten / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

21. *Occidozyga vittata* (Andersson, 1942)

Cóc nước sọc / 6 / [15]

Hylidae - Họ Nhái bén

22. *Hyla annectans* (Jerdon, 1870)

Nhái bén đỉnh / 6 / [15]

23. *Hyla simplex* Boettger, 1901

Nhái bén nhỏ / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

Megophryidae - Họ Cóc bùn

24. *Leptobrachella aerea* (Rowley, Stuart, Richards, Phimmachak, and Sivongxay, 2010)

Cóc mây A-e-rea / 1, 2, 4 / M

25. *Leptobrachella eos* (Ohler, Wollenberg, Grosjean, Hendrix,

Vences, Ziegler, and Dubois, 2011)

Cóc mây E-os / 1, 2 / [14]

26. *Leptobrachella minima* (Taylor, 1962)

Cóc mây nhỏ / 1 / [14]

27. *Leptolalax pelodytoides* (Boulenger, 1893)

Cóc mây bùn / 2, 3, 4, 6 / M

28. *Leptobrachella pluvialis* (Ohler, Marquis, Swan, and

Grosjean, 2000)

Cóc mây nhỏ / 1 / [14]

29. *Leptobrachella puhoatensis* (Rowley, Dau, and Cao, 2017)

Cóc mây Pù Hoạt / 2 / [7]

30. *Leptobrachella tuberosa* (Inger, Orlov, and Darevsky, 1999)

Cóc mây sần / 6 / [15]

31. *Leptobrachium banae* Lathrop, Murphy, Orlov, and Ho, 1998

Cóc mây Ba na / 6 / [15]

32. *Leptobrachium chapaense* (Bourret, 1937)

Cóc mà Sa Pa / 1, 2, 3, 4, 6 / M

33. *Megophrys gerti* (Ohler, 2003)

Cóc mắt Got / 6 / [15]

34. *Megophrys hansi* (Ohler, 2003)
Cóc núi han-x / 1, 3, 4, 6 / M
35. *Megophrys intermedia* Smith, 1921
Cóc mắt trung gian / 4, 6 / M
36. *Megophrys latidactyla* Orlov, Poyarkov, and Nguyen, 2015
Cóc mắt ngón chân rộng / 2 / [20]
37. *Megophrys major* Boulenger, 1908
Cóc mắt lớn / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
38. *Megophrys microstoma* (Boulenger, 1903)
Cóc núi miệng nhỏ / 1, 5, 6 / M
39. *Megophrys pachyproctus* Huang, 1981
Cóc mây gai mí / 2, 3 / M
40. *Ophryophryne pachyproctus* Kou, 1985
Cóc núi / 1, 2, 3, 5, 6 / M
41. *Megophrys palpebralespinosa* Bourret, 1937
Cóc mây bắc bộ / 2, 3 / M / CR
- Microhylidae - Họ Nhái bầu**
42. *Kalophrynus interlineatus* (Blyth, 1855)
Cóc đốm / 2, 4, 6
43. *Kaloula pulchra* Gray, 1831
Ễnh ương / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
44. *Microhyla annamensis* Smith, 1923
Nhái bầu trung bộ / 1, 3, 4, 5, 6 / M / VU
45. *Microhyla berdmorei* (Blyth, 1856)
Nhái bầu béc mơ / 1, 3, 4, 6 / M
46. *Microhyla butleri* Boulenger, 1900
Nhái bầu bút lơ / 1, 2, 3, 4, 6 / M
47. *Microhyla fissipes* Boulenger, 1884
Nhái bầu hoa / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
48. *Microhyla heymonsi* Vogt, 1911
Nhái bầu hây môn / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
49. *Microhyla marmorata* Bain and Nguyen, 2004
Nhái bầu hoa cương / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
50. *Microhyla picta* Schenkel, 1901
Nhái bầu vẽ / 1, 3 / [15]
51. *Microhyla pulchra* (Hallowell, 1861)
Nhái bầu vân / 1, 2, 3, 4, 6
52. *Micryletta inornata* (Boulenger, 1890)
Nhái bầu trơn / 1, 3, 4 / [15]
- Ranidae - Họ Ếch nhái**
53. "*Hylarana*" *attigua* (Inger, Orlov, and Darevsky, 1999)
Ếch at-ti-gua / 3, 4, 5, 6 / M
54. *Amolops compotrix* (Bain, Stuart, and Orlov, 2006)
Ếch com-po-trix / 2 / M
55. *Amolops cremnobatus* Inger and Kottelat, 1998
Ếch bầm đá lão / 1, 2, 3, 4, 6 / M
56. *Amolops mengyangensis* Wu and Tian, 1995
Ếch bầm đá meng-yang / 2 / M
57. *Amolops ricketti* (Boulenger, 1899)
Ếch bầm đá / 2, 4, 6 / M
58. *Hylarana erythraea* (Schlegel, 1837)
Chàng xanh / 6 / M
59. *Hylarana macrodactyla* Günther, 1858
Chàng hui / 1, 2, 3, 4, 6 / M
60. *Hylarana taipehensis* (Van Denburgh, 1909)
Chàng dài bắc / 1, 2, 3, 4, 6 / M
61. *Indosylvirana milleti* (Smith, 1921)
Chàng Mí lê / 6 / M
62. *Nidirana chapaensis* (Bourret, 1937)
Chàng Sa Pa / 1, 2, 3, 4 / M
63. *Odorrana absita* (Stuart and Chan-ard, 2005)
Ếch mồm ap-si-ta / 6 / [15]
64. *Odorrana andersonii* (Boulenger, 1882)
Chàng an đéc son / 1, 2, 3, 4, 6 / M / VU
65. *Odorrana bacboensis* (Bain, Lathrop, Murphy, Orlov, and Ho, 2003)
Ếch bắc bộ / 1, 2 / M
66. *Odorrana banaorum* (Bain, Lathrop, Murphy, Orlov, and Ho, 2003)
Ếch Ba na / 3 / [15]
67. *Odorrana chapaensis* (Bourret, 1937)
Ếch bầm đá Sa Pa / 6 / M / NT
68. *Odorrana chloronota* (Günther, 1876)
Ếch xanh / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
69. *Odorrana khalam* (Stuart, Orlov, and Chan-ard, 2005)
Ếch ta bu / 6 / [15]
70. *Odorrana morafkai* (Bain, Lathrop, Murphy, Orlov, and Ho, 2003)
Ếch Mo-rap-ka / 1, 3, 6 / M
71. *Odorrana nasica* (Boulenger, 1903)
Ếch mồm / 1, 2, 3, 6 / M
72. *Odorrana orba* (Stuart and Bain, 2005)
Ếch mỗ côi / 2, 3, 6 / M
73. *Odorrana schmackeri* (Boettger, 1892)
Ếch S-mac-ko / 3 / [15]
74. *Odorrana tiannanensis* (Yang and Li, 1980)
Ếch Ti-an-nan / 1, 2, 3, 4 / [14, 15]
75. *Rana johnsi* Smith, 1921
Hiu hui / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
76. *Sylvirana guentheri* (Boulenger, 1882)
Châu / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
77. *Sylvirana maosonensis* (Bourret, 1937)
Chàng mẫu son / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
78. *Sylvirana nigrovittata* (Blyth, 1856)
Ếch suối / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
- Rhacophoridae - Họ Ếch cây**
79. *Chiromantis doriae* (Boulenger, 1893)
Nhái cây Đô ri / 2 / M
80. *Chiromantis laevis* (Smith, 1924)
Nhái cây nhẵn / 2 / M
81. *Feihyla vittata* (Boulenger, 1887)
Nhái cây sọc / 2, 3, 4, 6 / [11, 15]
82. *Gracixalus jinxiuensis* (Hu, 1978)
Nhái cây Jin-xiu / 2, 4 / M / VU
83. *Gracixalus quang* Rowley, Dau, Nguyen, Cao, and Nguyen, 2011
Nhái cây quang / 1, 2 / VU
84. *Gracixalus quyeti* (Nguyen, Hendrix, Böhme, Vu, and Ziegler, 2008)
Nhái cây quýt / 4 / [10] / EN
85. *Gracixalus supercornutus* (Orlov, Ho, and Nguyen, 2004)
Nhái cây sừng / 6 / [15] / NT
86. *Kurixalus ananjevae* (Matsui and Orlov, 2004)
Nhái cây An-na / 2, 3 / [11, 15]
87. *Kurixalus banaensis* (Bourret, 1939)
Nhái cây ba na / 1, 4, 5, 6 / M
88. *Kurixalus bisacculus* (Taylor, 1962)
Nhái cây bi-sac / 1, 2, 4 / [10, 11, 14]
89. *Kurixalus verrucosus* (Boulenger, 1893)
Ếch cây sần nhỏ / 1, 2, 3, 4, 6 / [15]
90. *Polypedates megacephalus* Hallowell, 1861
Ếch cây đầu to / 1, 4 / [10, 14]
91. *Polypedates mutus* (Smith, 1940)
Ếch cây Mi-an-ma / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
92. *Raorchestes gryllus* (Smith, 1924)
Nhái cây dế / 1 / [15] / VU
93. *Raorchestes parvulus* (Boulenger, 1893)
Nhái cây tí hon / 1, 2, 5 / M

94. *Rhacophorus annamensis* Smith, 1924
Ếch cây trung bộ / 4, 5, 6 / M
95. *Rhacophorus dennysi* Blanford, 1881
Châu chàng xanh đốm / 2, 3, 4 / M
96. *Rhacophorus exochopygus* Inger, Orlov, and Darevsky, 1999
Ếch cây nếp da mông / 4, 5, 6 / M
97. *Rhacophorus feae* Boulenger, 1893
Ếch cây phê / 2, 6 / EN / M
98. *Rhacophorus kio* Ohler and Delorme, 2006
Ếch cây kio / 1, 2, 3, 4, 6 / M / EN
99. *Rhacophorus orlovi* Ziegler and Köhler, 2001
Ếch cây Ooc-lop / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
100. *Rhacophorus rhodopus* Liu and Hu, 1960
Ếch cây măng bơi đỏ / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
101. *Rhacophorus robertingeri* Orlov, Poyarkov, Vassilieva, Ananjeva, Nguyen, Sang, and Geissler, 2012
Ếch cây Ro-bet-tin-go / 2, 4, 6 / M
102. *Rhacophorus smaragdinus* (Blyth, 1852)
Ếch cây Sa-ma-ra / 2 / [11]
103. *Theloderma albopunctatum* (Liu and Hu, 1962)
Ếch cây sần / 1 / [15]
104. *Theloderma asperum* (Boulenger, 1886)
Ếch cây sần A-x-pơ / 1, 2, 3, 4, 5 / M
105. *Theloderma corticale* (Boulenger, 1903)
Ếch cây sần bắc bộ / 2, 3, 4 / M / EN
106. *Theloderma gordonii* Taylor, 1962
Ếch cây sần Go-don / 2 / [11]
107. *Theloderma truongsonense* (Orlov and Ho, 2005)
Ếch cây sần Trường Sơn / 4, 5, 6 / [15]
108. *Theloderma vietnamense* Poyarkov, Orlov, Moiseeva, Pawangkhanant, Ruangsuvan, Vassilieva, Galoyan, Nguyen, and Gogoleva, 2015
Ếch cây sần Việt Nam / 4 / [15]
- Caudata - Bộ Có đuôi**
- Salamandridae - Họ Cá cóc**
109. *Tylotriton notialis* Stuart, Phimmachak, Sivongxay, and Robichaud, 2010
Cá cóc lồi / 1, 2 / M // VU
- Gymnophiona - Bộ Không chân**
- Ichthyophiidae - Họ Ếch giun**
110. *Ichthyophis bannanicus* Yang, 1984
Ếch giun ban-na / 1, 6 / [14, 15] / VU
- BỒ SÁT**
- Testudines - Bộ Rùa**
- Testudinidae - Họ Rùa núi**
1. *Indotestudo elongata* (Blyth, 1854)
Rùa núi vàng / 1, 2, 3, 4 / M / EN / EN
2. *Manouria impressa* (Günther, 1882)
Rùa núi viên / 1, 2, 3, 4, 6 / M / VU / VU
- Geoemydidae - Họ Rùa đầm**
3. *Cuora bourreti* Obst & Reimann, 1994
Rùa hộp búa-re / 2, 3, 4, 6 / [15] // CR
4. *Cuora cyclornata* (Blanck, McCord & Le Minh, 2006)
Rùa vàng / 1, 2, 3, 4, 5 / M / CR / CR
5. *Cuora galbinifrons* Bourret, 1939
Rùa hộp trán vàng / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / EN / CR
6. *Cuora mouhotii* (Gray, 1862)
Rùa sa nhân / 1, 2, 3, 4, 6 / M // EN
7. *Cyclemys oldhami* Gray, 1863
Rùa đất Au-ham / 2, 3, 4, 5, 6 / [15]
8. *Geoemyda spengleri* (Gmelin, 1789)
Rùa đất Spengler / 1, 2, 3 / [15] // EN
9. *Heosemys grandis* (Gray, 1860)
Rùa đất lớn / 4 / [15] / VU / VU
10. *Malayemys subtrijuga* (Schlegel & Muller, 1845)
Rùa ba gờ / 4 / [15] / VU / VU
11. *Mauremys mutica* (Cantor, 1842)
Rùa càm / 2, 3, 4, 5 / M // EN
12. *Mauremys nigricans* (Gray, 1834)
Rùa đầm cổ đỏ / 2 / [15] // EN
13. *Mauremys sinensis* (Gray, 1834)
Rùa cổ sọc / 1, 2, 3, 4 / M // EN
14. *Sacalia quadriocellata* (Siebenrock, 1903)
Rùa bốn mắt / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M // EN
- Platysternidae - Họ Rùa đầu to**
15. *Platysternon megacephalum* Gray, 1831
Rùa đầu to / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / EN / EN
- Trionychidae - Họ Ba ba**
16. *Amyda cartilaginea* (Boddaert, 1770)
Ba ba nam bộ / 5 / [15] // VU
17. *Palea steindachneri* (Siebenrock, 1906)
Ba ba gai / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / VU / EN
18. *Pelochelys cantorii* Gray, 1864
Giải / 2 / [15] / EN / EN
19. *Pelodiscus sinensis* (Wiegmann, 1835)
Ba ba trơn / 1, 2, 6 / M // VU
20. *Rafetus swinhoei* (Gray, 1873)
Giải Sin-hoe / 1 / [15] / CR / CR
- Squamata - Bộ Có vảy**
- Agamidae - Họ Nhông**
21. *Physignathus cocincinus* Cuvier, 1829
Rồng đất / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / VU
22. *Acanthosaura capra* Günther, 1861
Ô rô Capra / 2, 4, 5, 6
23. *Acanthosaura lepidogaster* (Cuvier, 1829)
Ô rô vảy / 1, 2, 3, 4, 5, 6
24. *Acanthosaura nataliae* Orlov, Truong & Sang, 2006
Nhông Natalia / 1, 2, 5, 6
25. *Calotes emma* Gray, 1845
Nhông Emma / 1, 2, 3, 4, 5, 6
26. *Calotes mystaceus* Duméril & Bibron, 1837
Nhông xám / 2, 3, 5, 6 / M
27. *Calotes versicolor* (Daudin, 1802)
Nhông xanh / 1, 2, 3, 5, 6 / M
28. *Draco maculatus* (Gray, 1845)
Thằn lằn bay đốm / 1, 2, 3, 4, 6 / M
29. *Pseudocalotes brevipes* (Werner, 1904)
Nhông Việt Nam / 6 / M
30. *Pseudocalotes microlepis* (Boulenger, 1888)
Nhông vảy nhỏ / 6 / M
31. *Leiolepis belliana* (Hardwicke & Gray, 1827)
Nhông cát be li / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
32. *Leiolepis guentherpetersi* Darevskt & Kupriyanova, 1993
Nhông cát sọc / 6 / [15]
33. *Leiolepis guttata* Cuvier, 1829
Nhông cát gut-ta / 6 / [15]
34. *Leiolepis reevesii* (Gray, 1831)
Nhông cát ri-vo / 1, 2, 3, 5, 6 / M / VU
- Gekkonidae - Họ Tắc kè**
35. *Cyrtodactylus chauquangensis* Quang, Orlov, Ananjeva, Johns, Ngoc Thao & Quang Vinh, 2007
Thạch sùng ngón Châu Quang / 2 / M
36. *Cyrtodactylus cryptus* Heidrich, Rösler, Thanh, Böhme & Ziegler, 2007
Thạch sùng ngón ẩn / 4 / [15]
37. *Cyrtodactylus irregularis* (Smith, 1921)
Thạch sùng ngón vằn lưng / 1 / [15]
38. *Cyrtodactylus phongnhakebangensis* Ziegler, Rösler,

Herrmann & Thanh, 2003

Thạch sùng ngón Phong Nha - Kẻ Bàng / 4 / [15]

39. *Cyrtodactylus pseudoquadriangulatus* Rösler, Nguyen, Vu, Ngo & Ziegler, 2008

Thạch sùng ngón già bốn vạch / 5, 6 / M

40. *Cyrtodactylus puhuensis* Nguyen, Yang, Thi Le, Nguyen, Orlov, Hoang, Nguyen, Jin, Rao, Hoang, Che, Murphy & Xhang, 2014

Thạch sùng ngón Pù Hu / 1 / [21]

41. *Cyrtodactylus roesleri* Ziegler, Nazarov, Orlov, Nguyen, Vu, Dang, Dinh & Schmitz, 2010

Thạch sùng ngón Ro-x-lo / 4 / [10]

42. *Gehyra mutilata* (Wiegmann, 1834)

Thạch sùng cụt / 1, 2, 3, 6 / M

43. *Gekko chinensis* Gray, 1842

Tắc kè Trung Quốc / 2 / M

44. *Gekko gekko* (Linnaeus, 1758)

Tắc kè / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / VU

45. *Gekko palmatus* Boulenger, 1907

Tắc kè chân vịt / 2, 4 / M

46. *Gekko reevesii* (Gray, 1831)

Tắc kè Ri-vơ / 4 / [10]

47. *Gekko scientiadventura* Rösler, Ziegler, Vu, Herrmann & Böhme, 2004

Tắc kè Phong Nha - Kẻ Bàng / 4 / [15]

48. *Hemidactylus bowringii* (Gray, 1845)

Thạch sùng Bau-ring / 6 / M

49. *Hemidactylus frenatus* Duméril & Bibron, 1836

Thạch sùng đuôi sần / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

50. *Hemidactylus garnotii* Duméril & Bibron, 1836

Thạch sùng đuôi đẹp / 6 / M

51. *Hemidactylus karenorum* (Theobald, 1868)

Thạch sùng ka-ren / 4, 5 / M

52. *Hemidactylus platyrus* (Schneider, 1797)

Thạch sùng đuôi đẹp / 6 / M

53. *Hemidactylus vietnamensis* Darevsky, Kurriyanova & Roshchin, 1984

Thạch sùng Việt Nam / 1, 2 / M

54. *Hemiphyllodactylus typus* Bleeker, 1860

Thạch sùng nửa lá / 6 / M

55. *Ptychozoon lionotum* Annandale, 1905

Thạch sùng đuôi thùy / 4 / M

Lacertidae - Họ Thằn lằn chính thức

56. *Takydromus hani* Chou, Truong & Pauwels, 2001

Liu diu xanh / 3, 4, 6 / M

57. *Takydromus kuehnei* Van Denburgh, 1909

Liu diu ku-ni / 1, 2, 3 / M

58. *Takydromus sexlineatus* Daudin, 1802

Liu diu chỉ / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

Scincidae - Họ Thằn lằn bóng

59. *Emoia atrocostata* (Lesson, 1830)

Thằn lằn rừng ngấp mẫn / 4, 5, 6 / [15]

60. *Emoia laobaoense* Bourret, 1937

Thằn lằn e-mo Lao Bảo / 5 / [15]

61. *Lygosoma boehmei* Ziegler, Schmitz, Heidrich, Vu & Nguyen, 2007

Thằn lằn chân ngắn Bue-me / 4 / [15]

62. *Lygosoma bowringii* (Günther, 1864)

Thằn lằn chân ngắn bao-rin / 2, 6 / M

63. *Lygosoma quadrupes* (Linnaeus, 1766)

Thằn lằn chân ngắn thường / 1, 2, 4, 6 / M

64. *Eutropis chapaensis* (Bourret, 1937)

Thằn lằn bóng Sa Pa / 1, 2, 3, 6 / M

65. *Eutropis longicaudata* (Hallowell, 1857)

Thằn lằn bóng đuôi dài / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

66. *Eutropis macularia* (Blyth, 1853)

Thằn lằn bóng đốm / 1, 3, 4, 5, 6 / M

67. *Eutropis multifasciata* (Kuhl, 1820)

Thằn lằn bóng hoa / 1, 2, 3, 5, 6 / M

68. *Leptoseps poilani* (Bourret, 1937)

Thằn lằn chân ngắn Poa-lan / 5, 6 / [15]

69. *Lipinia vittigera* (Boulenger, 1894)

Thằn lằn vạch / 6 / [15]

70. *Scincella apraefrontalis* Nguyen, Nguyen, Böhme & Ziegler, 2010

Thằn lằn cổ Hữu Liên / 2 / M

71. *Scincella melanosticta* (Boulenger, 1887)

Thằn lằn cổ đốm đen / 4 / [10, 15]

72. *Scincella reevesii* (Gray, 1838)

Thằn lằn cổ Ri-vơ / 1, 2, 3, 6 / M

73. *Scincella rufocaudata* (Darevsky & Nguyen Van Sang, 1983)

Thằn lằn Phe-no đuôi đỏ / 4, 6 / [10, 15]

74. *Sphenomorphus buenloicus* Darevsky & Nguyen Van Sang, 1983

Thằn lằn Phe-no buồn lười / 3, 4 / [15]

75. *Sphenomorphus cryptotis* Darevsky, Orrlov & Cuc, 2004

Thằn lằn Phe-no tai lõm / 2 / M

76. *Sphenomorphus indicus* (Gray, 1853)

Thằn lằn Phe-no Ấn Độ / 1, 3, 4, 6 / M

77. *Sphenomorphus maculatus* (Blyth, 1853)

Thằn lằn Phe-no đốm / 3 / [15]

78. *Sphenomorphus tetradactylus* (Darevsky & Orlov, 2005)

Thằn lằn Phe-no bốn ngón / 4 / [10]

79. *Sphenomorphus tridigitus* (Bourret, 1939)

Thằn lằn Phe-no ba ngón / 4, 6 / [15]

80. *Tropidophorus baviensis* Bourret, 1939

Thằn lằn tai ba vì / 2 / M

81. *Tropidophorus berdmorei* (Blyth, 1853)

Thằn lằn tai Bec-mơ / 2, 3, 5 / M

82. *Tropidophorus cocincinensis* Duméril & Bibron, 1839

Thằn lằn tai nam bộ / 4, 5, 6 / M

83. *Tropidophorus hainanus* Smith, 1923

Thằn lằn tai Hải Nam / 3 / [15]

84. *Tropidophorus noggei* Ziegler, Thanh & Thanh, 2005

Thằn lằn tai Noc-gi / 4 / [15]

85. *Ateuchosaurus chinensis* Gray, 1845

Thằn lằn chân ngắn Trung Quốc / 2 / M

86. *Plestiodon elegans* (Boulenger, 1887)

Thằn lằn tốt mã Thượng Hải / 1, 2 / M

87. *Plestiodon quadrilineatus* Blyth, 1853

Thằn lằn tốt mã bốn vạch / 1, 2, 3, 4, 6 / M

88. *Plestiodon tamdaoensis* (Bourret, 1937)

Thằn lằn tốt mã Tam Đảo / 2 / [15]

Anguidae - Họ Thằn lằn rắn

89. *Dopasia gracilis* (Gray, 1845)

Thằn lằn rắn / 4 / M

90. *Dopasia harti* (Boulenger, 1899)

Thằn lằn rắn hạc / 2 / M

91. *Dopasia sokolovi* (Darevsky & Nguyen Van Sang, 1983)

Thằn lằn rắn So-ko-lơ / 6 / M

Varanidae - Họ Kỳ đà

92. *Varanus nebulosus* (Gray, 1831)

Kỳ đà vân / 5, 6 / [15] EN

93. *Varanus salvator* (Laurenti, 1768)

Kỳ đà hoa / 1, 2, 3, 4, 6 / M / EN

Cylindrophiliidae - Họ Rắn hai đầu

94. *Cylindrophis ruffus* (Laurenti, 1768)

Rắn trùn, rắn hai đầu / 4, 5, 6 / [15]

Pythonidae - Họ Trăn

95. *Malayopython reticulatus* (Schneider, 1801)

Trăn gấm / 3, 4, 6 / [15] / CR

96. *Python molurus* (Linnaeus, 1758)

Trăn đất / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / A / CR / VU

Xenopeltidae - Họ Rắn mồng

97. *Xenopeltis hainanensis* Hu & Zhao, 1972

Rắn mồng Hải Nam / 3, 4 / [15]

98. *Xenopeltis unicolor* Reinwardt, 1827

Rắn mồng / 1, 2, 3, 4, 5 / M

Colubridae - Họ Rắn nước

99. *Ahaetulla prasina* (Boie, 1827)

Rắn roi thường / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

100. *Chrysopelea ornata* (Shaw, 1802)

Rắn cườm / 2, 4, 5 / M

101. *Dendrelaphis ngansonensis* (Bourret, 1935)

Rắn leo cây Ngân Sơn / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / [15]

102. *Dendrelaphis pictus* (Gmelin, 1789)

Rắn leo cây / 2, 4, 5, 6 / M

103. *Calamaria buchi* Marx & Inger, 1955

Rắn mai gấm búc / 3 / [15]

104. *Calamaria concolor* Orlov, Truong, Tao, Ananjeva & Cuc, 2010

Rắn mai gấm đồng màu / 6 / [22]

105. *Calamaria pavementata* Duméril, Bibron & Duméril, 1854

Rắn mai gấm lát / 2, 3, 4, 5, 6 / M

106. *Calamaria septentrionalis* Boulenger, 1890

Rắn mai gấm bắc / 1, 2, 3, 4 / [15]

107. *Calamaria thanhii* Ziegler & Quyet, 2005

Rắn mai gấm thanh / 4 / [15]

108. *Archelaphe bella* (Stanley, 1917)

Rắn sọc đốm tím / 3 / [15]

109. *Boiga bourreti* Tillack, Ziegler & Khac Quyet, 2004

Rắn rào bua-re / 4 / [15] / EN

110. *Boiga cyanea* (Duméril, Bibron & Duméril, 1854)

Rắn rào xanh / 1 / [8]

111. *Boiga guangxiensis* Wen, 1998

Rắn rào quang tây / 4 / [15]

112. *Boiga kraepelini* Stejneger, 1902

Rắn rào k-ra-pe-lin / 2, 3, 6 / [15]

113. *Boiga multomaculata* (Boie, 1827)

Rắn rào đốm / 2, 3, 4, 5, 6 / M

114. *Coelognathus flavolineatus* (Schlegel, 1837)

Rắn sọc vàng / 6 / M

115. *Coelognathus radiatus* (Boie, 1827)

Rắn sọc dưa / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / VU

116. *Cyclophiops major* (Günther, 1858)

Rắn đai lớn / 4 / [15]

117. *Cyclophiops multicinctus* (Roux, 1907)

Rắn nhiều đai / 3, 4, 5, 6 / M

118. *Dryocalamus davisonii* (Blanford, 1878)

Rắn dê / 4, 5 / [15]

119. *Elaphe moellendorffi* (Boettger, 1886)

Rắn sọc đuôi khoanh / 2, 3, 4, 5 / M / VU

120. *Elaphe taeniura* (Cope, 1861)

Rắn sọc đuôi / 3, 4, 6 / [15]

121. *Euprepiophis mandarinus* (Cantor, 1842)

Rắn sọc quan / 3 / [15] / VU

122. *Gonyosoma boulengeri* (Mocquard, 1897)

Rắn vôi / 3, 4, 6 / M

123. *Gonyosoma frenatum* (Gray, 1853)

Rắn sọc má / 4 / [15]

124. *Gonyosoma oxycephalum* (Boie, 1827)

Rắn đuôi đỏ / 4 / [15]

125. *Gonyosoma prasinum* (Blyth, 1854)

Rắn sọc xanh / 2, 4, 6 / M / VU

126. *Liopeltis frenatus* (Günther, 1858)

Rắn đai má / 4 / [15]

127. *Lycodon fasciatus* (Anderson, 1879)

Rắn khuyết đốm / 3, 4 / [15]

128. *Lycodon futsingensis* (Pope, 1928)

Rắn khuyết Fut-sin-gơ / 4 / [10]

129. *Lycodon paucifasciatus* Rendahl in Smith, 1943

Rắn khuyết ít đốm / 4, 6 / [10, 15] / VU

130. *Lycodon rosozonatus* (Hu & Zhao, 1972)

Rắn lệch đầu hồng / 4, 5 / [10, 15]

131. *Lycodon rufozonatus* Cantor, 1842

Rắn lệch đầu hoa / 3, 4, 5 / [10, 15]

132. *Lycodon ruhstrati* (Fischer, 1886)

Rắn khuyết đài loan / 1, 3, 4 / [15]

133. *Lycodon septentrionalis* (Günther, 1875)

Rắn lệch đầu thâm / 2, 3, 4, 6 / [15]

134. *Lycodon subcinctus* Boie, 1827

Rắn khuyết đai / 1 / [15]

135. *Oligodon barroni* (Smith, 1916)

Rắn khiếm ba-rôn / 6 / [15]

136. *Oligodon chinensis* (Günther, 1888)

Rắn khiếm trung quốc / 2, 3, 4 / M

137. *Oligodon cinereus* (Günther, 1864)

Rắn khiếm xám / 2, 3, 4, 5, 6 / M

138. *Oligodon eberhardti* Pellegrin, 1910

Rắn khiếm E-be-hac / 6 / M

139. *Oligodon fasciolatus* (Günther, 1864)

Rắn khiếm đuôi vòng / 2, 3, 5, 6 / M

140. *Oligodon taeniatus* (Günther, 1861)

Rắn khiếm vạch / 2, 4 / M

141. *Oreocryptophis porphyraceus* (Cantor, 1839)

Rắn sọc đốm đỏ / 4 / [10, 15]

142. *Ptyas carinata* (Günther, 1858)

Rắn rào gờ / 2, 6 / M

143. *Ptyas korros* (Schlegel, 1837)

Rắn rào thường / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / EN

144. *Ptyas mucosa* (Linnaeus, 1758)

Rắn rào trâu / 1, 2, 3, 4 / M / EN

145. *Sibynophis chinensis* (Günther, 1889)

Rắn rồng trung quốc / 5, 6 / M

146. *Sibynophis collaris* (Gray, 1853)

Rắn rồng cổ đen / 2, 3, 4, 5, 6 / M

Lamprophiidae - Họ Rắn hổ đất

Psammophiinae

147. *Psammodynastes pulverulentus* (Boie, 1827)

Rắn hổ đất nâu / 1, 2, 3, 4, 6 / M

Natricidae - Họ Rắn sài

148. *Amphisma stolatum* (Linnaeus, 1758)

Rắn sài thường / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

149. *Amphismoides ornaticeps* (Werner, 1924)

Rắn sài Or-na-ti-cep / 2 / [23]

150. *Hebius andreae* (Ziegler & Le Khac Quyet, 2006)

Rắn sài an-d-re-a / 4 / [15]

151. *Hebius boulengeri* (Gresitt, 1937)

Rắn sài bau-len-go / 6 / [15]

152. *Hebius khasiense* (Boulenger, 1890)

Rắn sài kha-si / 2, 4, 5, 6 / M

153. *Hebius leucomystax* (David, Bain, Quang Truong, Orlov,

Vogel, Ngoc Thanh & Ziegler, 2007)

Rắn sài mếp trắng / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

154. *Hebius modestum* (Günther, 1875)

Rắn sài tron / 3 / M

155. *Opisthotropis lateralis* Boulenger, 1903
Rắn trăn bên / 6 / M
156. *Parahelicops annamensis* Bourret, 1934
Rắn bình mũi trung bộ / 4 / [10]
157. *Rhabdophis chrysargos* (Schlegel, 1837)
Rắn hoa cỏ vàng / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
158. *Rhabdophis nigrocinctus* (Blyth, 1856)
Rắn hoa cỏ dài / 2 / [15]
159. *Rhabdophis subminiatus* (Schlegel, 1837)
Rắn hoa cỏ nhỏ / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
160. *Sinonatrix aequifasciata* (Barbour, 1908)
Rắn hoa cân vân đốm / 2, 3 / M
161. *Sinonatrix percarinata* (Boulenger, 1899)
Rắn hoa cân vân đen / 2, 3, 4, 6 / M
162. *Xenochrophis flavipunctatus* (Hallowell, 1860)
Rắn nước đốm vàng / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
- Pseudoxenodontidae - Họ Rắn hổ xiên**
163. *Plagiopholis nuchalis* (Boulenger, 1893)
Rắn hổ núi mũi mào / 2 / [15]
164. *Pseudoxenodon bambusicola* Vogt, 1922
Rắn hổ xiên tre / 6 / M
165. *Pseudoxenodon macrops* (Blyth, 1855)
Rắn hổ xiên mắt to / 2, 3, 4, 6 / M
- Elapidae - Họ Rắn hổ**
166. *Bungarus candidus* (Linnaeus, 1758)
Rắn cạp nia nam / 3, 4, 5, 6 / M
167. *Bungarus fasciatus* (Schneider, 1801)
Rắn cạp nong / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / EN
168. *Bungarus multicinctus* Blyth, 1861
Rắn cạp nia bắc / 1, 2, 3, 6 / M
169. *Bungarus slowinskii* Kuch, Kizirian, Nguyen, Lawson, Dönnelly & Mebs, 2005
Rắn cạp nia sông Hồng / 5 / [19] / VU
170. *Naja atra* Cantor, 1842
Rắn hổ mang Trung Quốc / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / EN / VU
171. *Naja kaouthia* Lesson, 1831
Rắn hổ mang một mắt kính / 5, 6 / [19]
172. *Ophiophagus hannah* (Cantor, 1836)
Rắn hổ mang chúa / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M / CR / VU
173. *Sinomicrurus maclellandi* (Reinhardt, 1844)
Rắn lá khô thường / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
- Homalopsidae - Họ Rắn bông**
174. *Homalopsis buccata* (Linnaeus, 1758)
Rắn ri cá / 5 / [15]
175. *Hypsiscopus plumbea* (Boie, 1827)
Rắn bông chì / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
176. *Myrrophis chinensis* (Gray, 1842)
Rắn bông Trung Quốc / 1, 2, 3 / M
- Pareidae - Họ Rắn hổ mây**
177. *Pareas carinatus* (Boie, 1828)
Rắn hổ mây gờ / 4, 5 / [15]
178. *Pareas hamptoni* (Boulenger, 1905)
Rắn hổ mây Ham-ton / 3, 4, 5, 6 / [15]
179. *Pareas margaritophorus* (Jan, 1866)
Rắn hổ mây ngọc / 2, 3, 4, 5 / [15]
- Viperidae - Họ Rắn lục**
180. *Ovophis monticola* (Gunther, 1864)
Rắn lục núi / 2, 5, 6 / M
181. *Protobothrops cornutus* (Smith, 1930)
Rắn lục sừng / 2, 4, 6 / M / NT
182. *Protobothrops mucrosquamatus* (Cantor, 1839)
Rắn lục cườm / 2, 3, 4, 5, 6 / M
183. *Protobothrops sieversorum* (Ziegler, Herrmann, David, Orlov & Pauwels, 2000)

- Rắn lục vảy lưng ba gờ / 4 / [15] / EN
184. *Trimeresurus albolabris* Gray, 1842
Rắn lục mép trắng / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M
185. *Trimeresurus stejnegeri* Schmidt, 1925
Rắn lục xanh / 2, 3, 4, 6 / M
186. *Trimeresurus truongsonensis* Orlov, Ryabov, Thanh & H Cuc, 2004
Rắn lục Trường Sơn / 4 / [15]
187. *Trimeresurus vogeli* David, Vidal & Pauwels, 2001
Rắn lục von-gen / 3, 4, 5, 6 / M
- Xenodermidae - Họ Rắn xe điều**
188. *Achalinus rufescens* Boulenger, 1888
Rắn xe điều nâu / 2, 3 / M
189. *Achalinus spinalis* Peters, 1869
Rắn xe điều xám / 2 / M
190. *Fimbrios klossi* Smith, 1921
Rắn mã / 5, 6 / [15]
191. *Fimbrios smithi* Ziegler, David, Miralles, Van Kien & Quang Trung, 2008
Rắn Máu-mit / 4 / [15]
- Typhlopidae - Họ Rắn giun**
192. *Argyrophis diardii* (Schlegel, 1839)
Rắn giun lớn / 1, 2, 3, 4 / M
193. *Indotyphlops braminus* (Daudin, 1803)
Rắn giun thường / 1, 2, 3, 4, 5, 6 / M

Nhận xét: kết quả thống kê đã xác định khu vực Bắc Trung Bộ có 303 loài LCBS, gồm 110 loài lưỡng cư thuộc 9 họ, 3 bộ; 193 loài bò sát thuộc 23 họ, 2 bộ. Như vậy, số loài lưỡng cư của khu vực Bắc Trung Bộ chiếm 40,29% tổng số loài lưỡng cư của Việt Nam, số loài bò sát chiếm 40,80% tổng số loài bò sát của Việt Nam. Tính chung thì số loài LCBS của khu vực Bắc Trung Bộ chiếm 40,62% số loài LCBS của cả nước đến thời điểm hiện tại.

Kết quả thống kê cũng cho thấy số loài LCBS được ghi nhận ở các địa phương thuộc khu vực Bắc Trung Bộ có sự khác nhau. Số loài được ghi nhận nhiều nhất ở Quảng Bình (178 loài, chiếm 58,94% tổng số loài của Bắc Trung Bộ); tiếp đến là Nghệ An và Thừa Thiên - Huế, mỗi tỉnh ghi nhận 173 loài, chiếm 57,28%. Khu vực Quảng Trị và Thanh Hóa ghi nhận số loài ít nhất, lần lượt là 107 loài (chiếm 35,43% - Quảng Trị) và 125 loài (chiếm 41,39% - Thanh Hóa) (bảng 1).

Bảng 1. Số lượng loài lưỡng cư, bò sát ghi nhận ở các tỉnh thuộc khu vực Bắc Trung Bộ.

Địa phương	Thanh Hóa	Nghệ An	Hà Tĩnh	Quảng Bình	Quảng Trị	Thừa Thiên - Huế
Lưỡng cư	60	71	57	60	32	67
Bò sát	65	102	94	118	75	106
Tổng	125	173	151	178	107	173
Tỉ lệ %	41,39	57,28	50,00	58,94	35,43	57,28

Số loài bò sung phân bố so với danh lục của Nguyen Van Sang, et al. (2009): đã xác định có 48 loài (20 loài lưỡng cư, 28 loài bò sát) bò sung phân bố cho khu vực Bắc Trung Bộ so với công bố của Nguyen Van Sang, et al. (2009), trong đó có 28 loài bò sung dựa trên phân tích các mẫu vật; 20 loài theo các tài liệu đã công bố từ sau năm 2009 đến nay.

Các loài LCBS quý, hiếm, có giá trị bảo tồn nguồn gen

Trong số 303 loài LCBS được ghi nhận ở khu vực Bắc Trung Bộ, có 62 loài quý, hiếm, có giá trị bảo tồn nguồn gen, gồm 22 loài lưỡng cư và 40 loài bò sát. Cụ thể: theo Sách Đỏ Việt Nam (2007), khu vực Bắc Trung Bộ có 36 loài, gồm 6 loài ở mức Rất nguy cấp (CR), 16 loài ở mức Nguy cấp (EN) và 14 loài Sắp nguy cấp (VU). Theo Danh lục Đỏ IUCN (2018), có 4 loài ở mức Rất nguy cấp (CR), 15 loài ở mức Nguy cấp (EN), 16 loài ở mức Sắp nguy cấp (VU) và 6 loài ở mức Bị đe dọa (NT). Các loài được xếp ở mức Sắp nguy cấp theo Sách Đỏ Việt Nam là *Megophrys palpebralespinosa*, *Cuora cyclornata*, *Rafetus swinhoei*, *Malayopython reticulatus*, *Python molurus* và *Ophiophagus hannah*. Theo Danh lục Đỏ IUCN, các loài *Cuora bourreti*, *Cuora cyclornata*, *Cuora galbinifrons* và *Rafetus swinhoei* được xếp ở mức Sắp nguy cấp.

Số lượng các loài LCBS quý, hiếm, được xếp trong tình trạng bị đe dọa ở các mức độ khác nhau chiếm 20,46% tổng số loài, điều này chứng tỏ khu vực Bắc Trung Bộ có giá trị bảo tồn cao, gồm cả những loài có tầm quan trọng quốc gia và quốc tế về bảo tồn.

Kết luận

Khu vực Bắc Trung Bộ là nơi chứa đựng tính đa dạng cao về các loài LCBS, đã xác định được 303 loài thuộc 32 họ, 5 bộ. Số loài LCBS của khu vực Bắc Trung Bộ chiếm 40,62% tổng số loài LCBS đã ghi nhận được ở Việt Nam đến thời điểm hiện tại.

Kết quả nghiên cứu đã bổ sung phân bố của 48 loài (20 loài lưỡng cư, 28 loài bò sát) cho khu vực Bắc Trung Bộ so với công bố năm 2009 của Nguyen Van Sang, et al.

Khu vực Bắc Trung Bộ cũng là nơi có giá trị bảo tồn cao, có tầm quan trọng quốc gia và quốc tế về bảo tồn với 62 loài quý, hiếm, bị đe dọa ở các mức độ khác nhau, trong đó có 36 loài được ghi trong Sách Đỏ Việt Nam (2007) và 41 loài trong Danh lục Đỏ IUCN (2018).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hoàng Xuân Quang, Hoàng Ngọc Thảo, Nguyễn Văn Sáng (2008), "Một số nhận xét về khu hệ ếch nhái, bò sát Bắc Trung Bộ", *Tạp chí Sinh học*, **30(4)**, tr.41-48.
- [2] Hoàng Xuân Quang (1993), *Góp phần điều tra nghiên cứu ếch nhái, bò sát các tỉnh Bắc Trung Bộ (trừ bò sát biển)*, Luận án Phó tiến sĩ ngành sinh học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 1, 207 trang.
- [3] Nguyễn Văn Sáng, Hoàng Xuân Quang (2000), "Khu hệ ếch nhái, bò sát VQG Bến En - Thanh Hóa", *Tạp chí Sinh học*, **22(1B)**, tr.24-29.
- [4] Lê Nguyên Ngật, Hoàng Xuân Quang (2001), "Kết quả điều tra bước đầu về thành phần loài ếch nhái, bò sát ở Khu BTTN Pù Mát, tỉnh Nghệ An", *Tạp chí Sinh học*, **23(3b)**, tr.59-65.
- [5] Nguyễn Văn Sáng (2007), *Động vật chí Việt Nam (Phần bộ rắn)*, **Tập 14**, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 248 trang.
- [6] J.J.L. Rowley, Q.V. Dau, T.T. Nguyen, T.T. Cao, V.S. Nguyen (2011), "A new species of *Gracixalus* (Anura: Rhacophoridae) with a hyperextended vocal repertoire from Vietnam", *Zootaxa*, **3125**, pp.22-38.
- [7] J.J.L. Rowley, Q.V. Dau, T.T. Cao (2017), "A new species of *Leptolalax* (Anura: Megophryidae) from Vietnam", *Zootaxa*, **4273(1)**, pp.61-79.
- [8] Nguyễn Kim Tiến, Nguyễn Thị Dung, Hoàng Thị Ngân, Trương Nho Tự

(2011), *Thành phần loài LCBS Khu BTTN Pù Hu, tỉnh Thanh Hóa*, Hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 4, tr.407-413.

[9] Hoàng Xuân Quang, Hoàng Ngọc Thảo, Ngô Đức Chứng (2012), *Ếch nhái, Bò sát ở VQG Bạch Mã*, NXB Nông nghiệp, Hà Nội, 220 trang.

[10] Luu Quang Vinh, Nguyen Quang Truong, Pham The Cuong, Dang Ngoc Kien, Vu Ngoc Thanh, Sladjana Miskovic, Michael Bonkowski & Thomas Ziegler (2013), "No end in sight? Further new records of amphibians and reptiles from Phong Nha - Ke Bang National Park, Quang Binh Province, Vietnam", *Biodiversity Journal*, **4(2)**, pp.285-300.

[11] Đậu Quang Vinh, Nguyễn Văn Sáng, Lê Thị Hồng Lam, Hoàng Xuân Quang (2013), *Đa dạng thành phần loài và sự phân bố theo độ cao của họ Ếch cây Rhacophoridae tại Khu BTTN Pù Hoạt*, Hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 5, tr.894-897.

[12] Nguyễn Tài Thắng, Nguyễn Thành Luân, Phạm Văn Thông, Nguyễn Đức Mạnh, Trương Văn Vinh, Nguyễn Ngọc Sang (2015), *Kết quả ban đầu về thành phần loài bò sát ở Khu BTTN Pù Luông, tỉnh Thanh Hóa*, Hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 6, tr.878-882.

[13] Phạm Thế Cường, Hoàng Văn Chung, Nguyễn Quảng Trường, Chu Thị Thảo, Nguyễn Thiên Tạo (2012), *Thành phần loài bò sát và ếch nhái ở Khu BTTN Xuân Liên, tỉnh Thanh Hóa*, Hội thảo quốc gia về LCBS ở Việt Nam lần thứ hai, NXB Đại học Vinh, tr.112-119.

[14] Pham The Cuong, Nguyen Quang Truong, Hoang Van Chung & Thomas Ziegler (2016), "New records and an updated list of amphibians from Xuan Lien Nature Reserve, Thanh Hoa Province, Vietnam", *Herpetology Notes*, **9**, pp.31-41.

[15] Nguyen Van Sang, Ho Thu Cuc, Nguyen Quang Truong (2009), *Herpetofauna of Vietnam*, Edition Chimaira, Frankfurt am Main, 768 pp.

[16] D. Frost (2018), "Amphibian species of the world", an online reference, Version 6.0, The American Museum of Natural History, New York, USA, Available from [http:// research.amnh.org/vz/herpetology/amphibia/](http://research.amnh.org/vz/herpetology/amphibia/) (accessed 20 July 2018).

[17] P. Uetz, P. Freed, J. Hošek (eds.) (2018), *The Reptile Database*, <http://www.reptile-database.org>, accessed.

[18] Bộ Khoa học và Công nghệ (2007), *Sách Đỏ Việt Nam (Phần 1. Động vật)*, NXB Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội.

[19] IUCN (2018), *The IUCN Red List of threatened species*, <http://www.iucnredlist.org>.

[20] N.L. Orlov, N.A. Poyarkov, T.T. Nguyen (2015), "Taxonomic notes on *Megophrys* frog (*Megophryidae*: *Anura*) of Vietnam, with description of a new species", *Russian Journal of Herpetology*, **22(3)**, pp.206-218.

[21] N.S. Nguyen, Lun-Xiao Yang, T.T.N. Le, T.L. Nguyen, N.L. Orlov, V.C. Hoang, Q.T. Nguyen, Jie-Qiong Jin, Ding-Qi Rao, N.T. Hoang, Ing Che, R.W. Murphy & Ya-Ping Zhang (2014), "DNA barcoding of Vietnamese bent-toed geckos (*Squamata*: *Gekkonidae*: *Cyrtodactylus*) and the description of a new species", *Zootaxa*, **3784(1)**, pp.048-066.

[22] N.L. Orlov, Q.T. Nguyen, T.T. Nguyen, N.B. Ananjeva, T.C. Ho (2010), "A new species of the genus *Calamaria* (*Squamata*: *Ophidia*: *Collubridae*) from Thua Thien-Hue province, Vietnam", *Russian Journal of Herpetology*, **17(3)**, pp.236-242.

[23] Q.T. Nguyen, P. David, T.T. Tran, Q.V. Luu, K.Q. Le, T. Ziegler (2010), "*Amphiesmoides ornaticeps* (Werner, 1924), an addition to the snake fauna of Vietnam, with a redescription and comments on the genus *Amphiesmoides* Malnate, 1961 (*Squamata*: *Natricidae*)", *Revue Suisse de zoologie*, **117(1)**, pp.45-56.

Nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm xác định mô men uốn giới hạn của cầu kiện dầm BTCT theo mô hình biến dạng phi tuyến của bê tông

Nguyễn Ngọc Linh*, Nguyễn Ngọc Tân, Nguyễn Văn Quang, Phan Quang Minh

Khoa Xây dựng dân dụng và công nghiệp, Trường Đại học Xây dựng

Ngày nhận bài 16/8/2019; ngày chuyển phản biện 19/8/2019; ngày nhận phản biện 16/9/2019; ngày chấp nhận đăng 24/9/2019

Tóm tắt:

Nghiên cứu này giới thiệu phương pháp tính toán mô men uốn giới hạn của dầm bê tông cốt thép (BTCT) ở trạng thái giới hạn thứ nhất về độ bền theo sơ đồ 2 đoạn thẳng và sơ đồ 3 đoạn thẳng của mô hình biến dạng phi tuyến của bê tông tuân theo tiêu chuẩn TCVN 5574:2018. Đồng thời, nghiên cứu cũng đã tiến hành thí nghiệm uốn bốn điểm trên 6 dầm BTCT kích thước $b \times h \times L = 120 \times 200 \times 2.200$ mm, được chế tạo bằng bê tông nặng có cấp độ bền B25, và chia làm ba nhóm mẫu có hàm lượng cốt thép dọc chịu kéo khác nhau, lần lượt là 2φ8, 2φ10 và 2φ12. Kết quả tính toán lý thuyết được so sánh với kết quả thực nghiệm để lựa chọn phương pháp tính toán phù hợp, phân tích các giai đoạn làm việc của cầu kiện dầm chịu uốn, cũng như ảnh hưởng của hàm lượng cốt thép đến ứng xử của dầm BTCT.

Từ khóa: biến dạng bê tông vùng nén, dầm bê tông cốt thép, mô men uốn giới hạn, sơ đồ 2 đoạn thẳng, sơ đồ 3 đoạn thẳng.

Chỉ số phân loại: 2.1

Mở đầu

BTCT là loại vật liệu được sử dụng phổ biến trong thiết kế và thi công các kết cấu công trình xây dựng, đặc biệt là công trình nhà cao tầng, công trình dân dụng và công nghiệp... Cầu kiện BTCT được tính toán ở 2 trạng thái giới hạn: (i) Trạng thái giới hạn thứ nhất về độ bền, để đảm bảo khả năng chịu lực giới hạn của kết cấu; (ii) Trạng thái giới hạn thứ hai về biến dạng, nhằm đảm bảo cho kết cấu thỏa mãn các yêu cầu giới hạn về khe nứt và độ võng [1].

Ở Việt Nam, trước năm 2018, tiêu chuẩn thiết kế kết cấu bê tông và BTCT là TCVN 5574:2012 [2], với những nội dung được lấy từ tiêu chuẩn TCXDVN 356:2005 [3]. Trong tiêu chuẩn này, việc tính toán cầu kiện BTCT về độ bền dựa trên ứng suất giới hạn của vật liệu bê tông và cốt thép. Đối với cầu kiện chịu uốn thường được tính toán để đảm bảo điều kiện phá hoại dẻo, nghĩa là cốt thép bị chảy dẻo trước khi bê tông vùng nén bị phá vỡ. Việc tính toán dựa trên một số giả thuyết, đó là: ứng suất trong cốt thép chịu kéo đạt tới cường độ chịu kéo tính toán, ứng suất trong bê tông chịu nén đạt đến cường độ chịu nén tính toán, biểu đồ ứng suất - biến dạng của bê tông có dạng chữ nhật, vùng bê tông chịu kéo bị nứt không được tính đến khả năng chịu lực.

Kể từ cuối năm 2018, tiêu chuẩn thiết kế TCVN 5574:2018 [4] đã được ban hành để thay thế cho TCVN 5574:2012 [2], được xây dựng trên cơ sở tiêu chuẩn Nga SP 63.13330.2012 [5], nên không gây ra nhiều khó khăn trong việc áp dụng tiêu chuẩn mới vào công tác tính toán thiết kế. Tiêu chuẩn mới cập nhật nhiều điểm mới trong tính toán cầu kiện bê tông và BTCT so với tiêu chuẩn cũ, trong đó có mở rộng phạm vi áp dụng cho bê tông nặng từ B1,5 đến B100, sử dụng các tiêu chuẩn hiện hành đối với cốt thép, cũng như sử dụng một giá trị hệ số

độ tin cậy cho cốt thép thay thế cho nhiều giá trị như trước đây [6]. Một trong những điểm mới quan trọng trong TCVN 5574:2018 [4] là sử dụng mô hình biến dạng phi tuyến của vật liệu để đánh giá tính chất đàn dẻo của bê tông và cốt thép khi nén và kéo. Đối với bê tông khi nén, đường cong quan hệ ứng suất - biến dạng của bê tông có thể được đơn giản hóa bằng sơ đồ 2 đoạn thẳng hoặc sơ đồ 3 đoạn thẳng. Tương tự, biểu đồ biến dạng của cốt thép cũng được ưu tiên sử dụng sơ đồ 2 đoạn thẳng đối với cốt thép có giới hạn chảy thực tế và sơ đồ 3 đoạn thẳng đối với cốt thép có giới hạn chảy quy ước.

Trong thời gian gần đây, các nghiên cứu liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn thiết kế mới đã được thực hiện [6, 7] và thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học, cũng như các kỹ sư thiết kế trong nước. Đối với các cầu kiện BTCT chịu uốn, phương pháp tính toán độ bền theo tiêu chuẩn TCVN 5574:2018 [4], ngoài việc dựa trên nội lực giới hạn mà bê tông và cốt thép có thể chịu được, các giá trị biến dạng cực hạn của bê tông vùng chịu nén, cốt thép vùng chịu kéo cũng được đưa vào để không chế điều kiện phá hoại dẻo.

Nghiên cứu này trình bày phương pháp lý thuyết để dự báo mô men uốn giới hạn của cầu kiện dầm BTCT theo sơ đồ 2 đoạn thẳng và sơ đồ 3 đoạn thẳng của bê tông khi nén. Đồng thời, trong phòng thí nghiệm, 6 dầm BTCT có các kích thước hình học là $b \times h \times L = 120 \times 200 \times 2.200$ mm đã được chế tạo bằng bê tông có cấp độ bền chịu nén B25, với lớp cốt thép dọc chịu kéo thay đổi lần lượt là 2φ8, 2φ10 và 2φ12. Thí nghiệm uốn 4 điểm với tải trọng tĩnh đã được thực hiện trên từng dầm mẫu. Kết quả thu được cho phép so sánh mô men uốn giới hạn thực tế và giá trị tính toán lý thuyết theo mô hình biến dạng bê tông. Hơn nữa, các biểu đồ quan hệ tải trọng - độ võng, tải trọng - biến dạng của bê tông vùng

*Tác giả liên hệ: Email: linhnn@nuce.edu.vn

Theoretical and experimental study for determining ultimate flexural moment of reinforced concrete beams using non-linear model of concrete deformation

Ngoc Linh Nguyen*, Ngoc Tan Nguyen,
Van Quang Nguyen, Quang Minh Phan

Faculty of Building and Industrial Construction,
National University of Civil Engineering

Received 16 August 2019; accepted 24 September 2019

Abstract:

This study presents the calculation method of ultimate flexural moment of reinforced concrete (RC) beams using the bi-linear diagram and tri-linear diagram of non-linear model of concrete deformation according to the Vietnamese standard TCVN 5574:2018. In parallel, the four-point bending test was carried out on six RC beams with the dimension $b \times h \times L = 120 \times 200 \times 2,200$ mm, made of concrete having the compressive strength of B25 class, divided into three groups with different ratios of longitudinal reinforcement at the bottom layer, $2\phi 8$, $2\phi 10$, and $2\phi 12$ steel bars, respectively. The theoretical results were compared with the experimental results obtained in order to select the appropriate calculation method, analyse the flexural behaviour of RC beams under static load as well as the effect of longitudinal reinforcement on their behaviour.

Keywords: bi-linear diagram, deformation of concrete in compression, RC beam, tri-linear diagram, ultimate flexural moment.

Classification number: 2.1

nén được xây dựng từ số liệu thực nghiệm cho phép phân tích các giai đoạn làm việc của cấu kiện dầm chịu uốn, định lượng ảnh hưởng của hàm lượng cốt thép đến sự làm việc chịu uốn của cấu kiện dầm.

Lý thuyết tính toán mô men uốn giới hạn của dầm BTCT chịu uốn

Theo tiêu chuẩn TCVN 5574:2018, việc tính toán cấu kiện BTCT theo độ bền của tiết diện thẳng góc được tiến hành theo 2 cơ sở: (i) Nội lực giới hạn mà bê tông và cốt thép có thể chịu được; (ii) Mô hình biến dạng phi tuyến của bê tông và cốt thép. Theo nội lực giới hạn của vật liệu, thì một số giả thuyết sau được áp dụng:

(1) Cường độ chịu kéo của bê tông lấy bằng không.

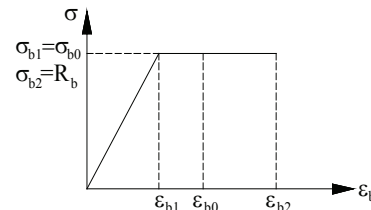
(2) Cường độ chịu nén của bê tông lấy bằng ứng suất có giá trị bằng cường độ chịu nén tính toán và được phân bố đều trên vùng chịu nén quy ước của bê tông.

(3) Ứng suất kéo và nén trong cốt thép lấy không lớn hơn cường độ chịu kéo tính toán và chịu nén tính toán.

Mô hình biến dạng phi tuyến của vật liệu dựa trên giả thuyết tiết diện phẳng, nghĩa là tiết diện vẫn được coi là phẳng sau khi bị biến dạng. Từ đó, biểu đồ quan hệ ứng suất - biến dạng của bê tông và cốt thép có thể được biểu diễn theo sơ đồ 2 đoạn thẳng hoặc sơ đồ 3 đoạn thẳng.

Tính toán theo sơ đồ 2 đoạn thẳng

Hình 1 minh họa biểu đồ quan hệ giữa ứng suất và biến dạng của bê tông khi nén theo sơ đồ 2 đoạn thẳng. Khi biến dạng của bê tông nhỏ hơn giới hạn biến dạng đàn hồi ϵ_{b1} , thì ứng suất của bê tông σ_b xác định theo công thức (1), với $E_{b,red}$ là mô đun biến dạng quy đổi của bê tông khi biến dạng tương đối ($\epsilon_{b,red}$ lấy bằng 0,0015 đối với bê tông nặng, và 0,0022 đối với bê tông nhẹ). Khi biến dạng của bê tông lớn hơn biến dạng đàn hồi thì ứng suất của bê tông lấy bằng cường độ chịu nén R_b như trong công thức (2). Thông thường, biến dạng cực hạn của bê tông có giá trị $\sigma_{b2} = 0,0035$.



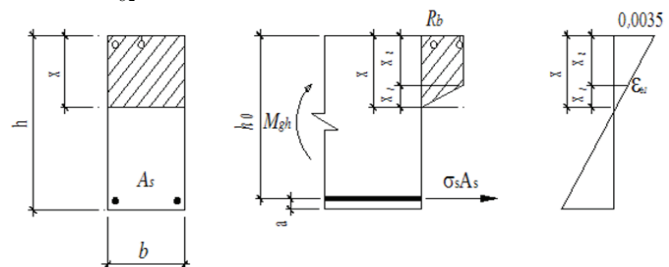
Hình 1. Biểu đồ ứng suất - biến dạng của bê tông khi nén theo sơ đồ 2 đoạn thẳng.

Khi $0 \leq \epsilon_b \leq \epsilon_{b1}$ thì $\sigma_b = E_{b,red} \epsilon_b$ (1)

Khi $\epsilon_{b1} \leq \epsilon_b \leq \epsilon_{b2}$ thì $\sigma_b = R_b$ (2)

Từ các giả thiết này, trên một mặt cắt ngang của dầm có tiết diện $b \times h$, sơ đồ tính toán mô men uốn giới hạn, ký hiệu M_{gh} , theo sơ đồ 2 đoạn thẳng được minh họa như trên hình 2, trong đó: a là chiều dày lớp bê tông bảo vệ, h_0 là chiều cao làm việc của dầm, x là chiều cao bê tông vùng nén, x_1 là chiều cao vùng nén ứng với biến dạng đàn hồi của bê tông, x_2 là chiều cao vùng nén ứng với biến dạng cực hạn của bê tông. Từ phương trình hình học, mối quan hệ giữa x_1 , x_2 và chiều cao vùng nén x của bê tông được biểu diễn theo công thức (3), xác định được $x_1 = 3x/7$ và $x_2 = 4x/7$.

$$\frac{x_1}{x} = \frac{\epsilon_{b1}}{\epsilon_{b2}} \quad (3)$$



Hình 2. Tính toán mô men uốn giới hạn của dầm BTCT theo sơ đồ 2 đoạn thẳng.

Phương trình cân bằng giữa lực nén trong bê tông và lực kéo trong cốt thép được biểu diễn bởi công thức (4), trong đó R_b là cường độ chịu nén của bê tông, R_s là giới hạn chảy (cường độ chịu kéo) của cốt thép, A_s là diện tích tiết diện của cốt thép dọc chịu kéo. Thay các giá trị x_1 và x_2 vào công thức (4), xác định được chiều cao vùng bê tông chịu nén x như trong công thức (5).

$$R_b b x_2 + \frac{1}{2} R_b b x_1 = A_s R_s \quad (4)$$

$$x = \frac{R_s A_s}{0,7857 R_b b} \quad (5)$$

Khoảng cách theo phương đứng từ mép trên của tiết diện đến trọng tâm của vùng bê tông chịu nén được xác định có giá trị $y = 0,3477x$. Từ đó, cánh tay đòn từ trọng tâm cốt thép đến trọng tâm bê tông vùng nén có giá trị $z = h_o - y$. Như vậy, theo sơ đồ 2 đoạn thẳng đối với biểu đồ quan hệ ứng suất - biến dạng của bê tông khi nén, thì mô men uốn giới hạn của cầu kiện dầm được xác định theo công thức (6).

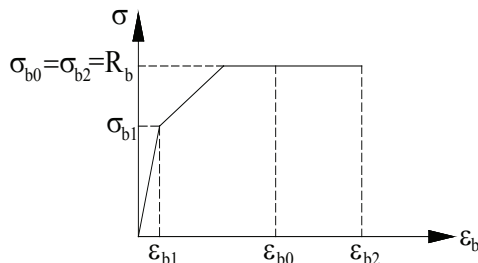
$$M_{gh} = A_s R_s (h_o - 0,3477x) \quad (6)$$

Để đảm bảo điều kiện cốt thép chảy dẻo, khi ứng suất đạt đến R_s thì biến dạng của cốt thép đạt tới giá trị $\varepsilon_{s,el} = R_s / E_s$. Khi tính toán tiết diện thẳng góc thì chiều cao vùng bê tông chịu nén x phải nhỏ hơn giá trị giới hạn x_R được xác định từ chiều cao tương đối ξ_R như trong công thức (7). Khi quy đổi từ biểu đồ thực tế ứng suất - biến dạng của bê tông khi nén về biểu đồ có dạng hình chữ nhật thì điều kiện hạn chế chiều cao vùng nén được nhân với hệ số 0,8 đối với bê tông có cấp độ bền từ B60 trở xuống, và hệ số 0,7 đối với bê tông có cấp độ bền từ B70 đến B100.

$$\xi_R = \frac{x_R}{h_o} = \frac{I}{I + \frac{\varepsilon_{s,el}}{\varepsilon_{b2}}} \quad (7)$$

Tính toán theo sơ đồ 3 đoạn thẳng

Hình 3 minh họa biểu đồ quan hệ giữa ứng suất và biến dạng của bê tông khi nén theo sơ đồ 3 đoạn thẳng, trong đó: ứng suất σ_{b1} lấy bằng $0,6R_b$ và tương ứng với biến dạng $\varepsilon_{b1} = \sigma_{b1} / E_b$, σ_{b0} là ứng suất lấy bằng cường độ chịu nén R_b và biến dạng tương đối giới hạn ε_{b0} lấy bằng 0,002. Biến dạng tương đối cực hạn của bê tông ε_{b2} lấy bằng 0,0035. Theo sơ đồ 3 đoạn thẳng, ứng suất của bê tông được xác định theo các công thức (8), (9) và (10).



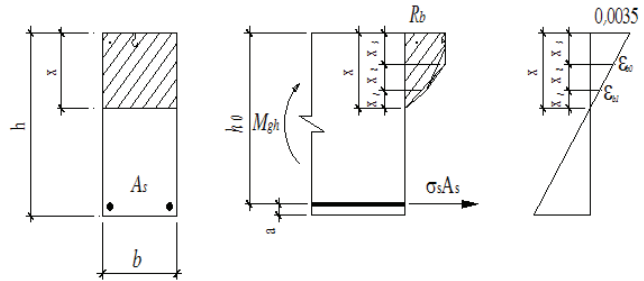
Hình 3. Biểu đồ ứng suất - biến dạng của bê tông khi nén theo sơ đồ 3 đoạn thẳng.

$$\text{Khi } 0 \leq \varepsilon_b \leq \varepsilon_{b1} \text{ thì } \sigma_b = E_b \varepsilon_b \quad (8)$$

$$\text{Khi } \varepsilon_{b1} \leq \varepsilon_b \leq \varepsilon_{b0} \text{ thì } \sigma_b = \left[\left(1 - \frac{\sigma_{b1}}{R_b} \right) \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{b1}}{\varepsilon_{b0} - \varepsilon_{b1}} + \frac{\sigma_{b1}}{R_b} \right] R_b \quad (9)$$

$$\text{Khi } \varepsilon_{b0} \leq \varepsilon_b \leq \varepsilon_{b2} \text{ thì } \sigma_b = R_b \quad (10)$$

Từ các giả thiết trên, trên một mặt cắt tiết diện ngang của dầm, sơ đồ tính toán mô men uốn giới hạn của dầm theo sơ đồ 3 đoạn thẳng được minh họa như trên hình 4, trong đó x_1, x_2, x_3 là các chiều cao thành phần của vùng bê tông chịu nén tương ứng với sơ đồ ba đoạn thẳng. Từ các phương trình hình học, mối quan hệ giữa x_1, x_2, x_3 và chiều cao vùng bê tông chịu nén x được xác định như sau: $x_1 = 171,43cx$; $x_2 = 0,5741x - 171,43cx$; $x_3 = 0,4286x$, với $c = R_b / E_b$.



Hình 4. Tính toán mô men uốn giới hạn của dầm theo sơ đồ 3 đoạn thẳng.

Phương trình cân bằng giữa lực nén trong bê tông và lực kéo trong cốt thép được biểu diễn trong công thức (11). Thay thế các giá trị chiều cao thành phần của vùng bê tông chịu nén vào công thức (11), xác định được chiều cao vùng bê tông chịu nén x như công thức (12).

$$R_b b x_3 + \frac{1}{2} x_2 (0,6 R_b + R_b) + \frac{1}{2} R_b b x_1 = A_s R_s \quad (11)$$

$$x = \frac{R_s A_s}{0,8857 R_b b - 51,7 R_b c} \quad (12)$$

Khoảng cách theo phương đứng từ mép trên của tiết diện đến trọng tâm của vùng bê tông chịu nén được xác định theo công thức (13). Từ đó, cánh tay đòn từ trọng tâm cốt thép đến trọng tâm bê tông vùng nén là $z = h_o - y$. Và mô men uốn giới hạn của cầu kiện dầm chịu uốn được xác định như công thức (14).

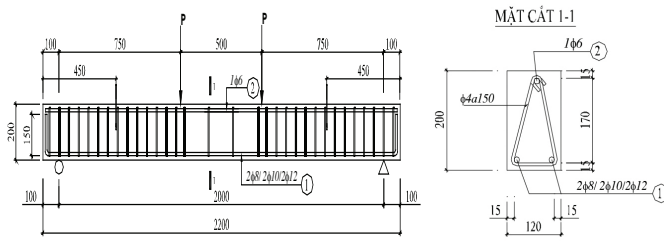
$$y = \frac{(0,3793 R_b - 86,3 R_b c)x + (51,43c - 2938,7c^2)}{0,886 R_b - 85 R_b c} \quad (13)$$

$$M_{gh} = A_s R_s (h_o - y) \quad (14)$$

Nghiên cứu thực nghiệm xác định mô men uốn giới hạn của dầm BTCT

Mẫu thí nghiệm

Trong nghiên cứu này, 6 dầm BTCT có các kích thước hình học $b \times h \times L = 120 \times 200 \times 2.200$ mm đã được chế tạo trong phòng thí nghiệm. Cấu tạo cốt thép của các dầm thí nghiệm được thể hiện chi tiết như trong hình 5; 6 dầm được chia làm 3 nhóm mẫu, ký hiệu là D1, D2, D3, mỗi nhóm mẫu gồm 2 dầm, bằng cách thay đổi đường kính của cốt thép dọc ở lớp dưới lần lượt là 2φ8, 2φ10 và 2φ12 (tương ứng với hàm lượng cốt thép là 0,45%, 0,71% và 1,02%). Tại lớp trên của mỗi dầm sử dụng một thanh cốt thép đường kính danh nghĩa φ6. Các dầm thí nghiệm sử dụng cốt đai đường kính φ4, khoảng cách $a_1 = 60$ mm ở hai đầu dầm, trên chiều dài $l_1 = 750$ mm, khoảng cách $a_2 = 150$ mm ở giữa dầm trên chiều dài $l_2 = 500$ mm. Việc thay đổi khoảng cách bố trí cốt thép đai nhằm mục đích thiết kế các dầm thí nghiệm làm việc chịu uốn thuần túy.



Hình 5. Cấu tạo cốt thép của các mẫu đầm thí nghiệm.

Đồng thời, một tổ mẫu bê tông hình lập phương có kích thước 150x150x150 mm đã được chế tạo và bảo dưỡng trong cùng điều kiện với các đầm thí nghiệm để kiểm tra cường độ chịu nén thực tế (R_m , MPa) của bê tông ở 28 ngày tuổi theo tiêu chuẩn TCVN 3118:1993 [8]. Một tổ mẫu hình trụ có các kích thước $D \times H = 150 \times 300$ mm cũng được chế tạo và tiến hành thí nghiệm xác định mô đun đàn hồi (E_b , MPa) của bê tông ở 28 ngày tuổi. Với mỗi một loại đường kính cốt thép, thí nghiệm kéo được tiến hành trên một tổ mẫu gồm 3 thanh theo tiêu chuẩn TCVN 197-1:2014 [9] để xác định giới hạn chảy của thép (f_s , MPa). Kết quả được tổng hợp trong bảng 1, đặc trưng bởi các chỉ tiêu giá trị trung bình (m), độ lệch chuẩn (s) và hệ số biến động (cv , %).

Bảng 1. Các tính chất cơ học của bê tông và cốt thép.

Chỉ tiêu	m (MPa)	s (MPa)	cv (%)
R_m	29,6	1,6	5,5
E_b	30.600	3.000	9,8
f_s ($\phi 8$)	398	20,7	5,2
f_s ($\phi 10$)	337	7,3	2,2
f_s ($\phi 12$)	410	3,1	0,7

Trong nghiên cứu này, cấp độ bền chịu nén của bê tông được xác định theo công thức (15) từ cường độ chịu nén trung bình trên mẫu tiêu chuẩn hình lập phương, và có giá trị $B = 26,9$ MPa. Do đó, bê tông chế tạo các đầm thí nghiệm đạt yêu cầu về cấp độ bền thiết kế (B25). Cường độ chịu nén tiêu chuẩn ($R_{b,n}$) và cường độ chịu nén tính toán (R_b) của bê tông được xác định lần lượt theo các công thức (16) và (17), áp dụng đối với bê tông có cấp độ bền từ B60 trở xuống và hệ số độ tin cậy của bê tông khi nén (γ_b) lấy bằng 1,3 đối với bê tông nặng. Trong khi đó, cường độ chịu kéo tiêu chuẩn ($R_{s,n}$) của cốt thép lấy bằng giới hạn chảy thực tế thu được bởi thí nghiệm kéo thép. Cường độ chịu kéo tính toán (R_s) của cốt thép được xác định bằng công thức (18), với hệ số độ tin cậy của cốt thép (γ_s) lấy bằng 1,15 đối với trạng thái giới hạn thứ nhất.

$$B = R_m (1 - 1,64cv) \quad (15)$$

$$R_{b,n} = B(0,77 - 0,001B) \quad (16)$$

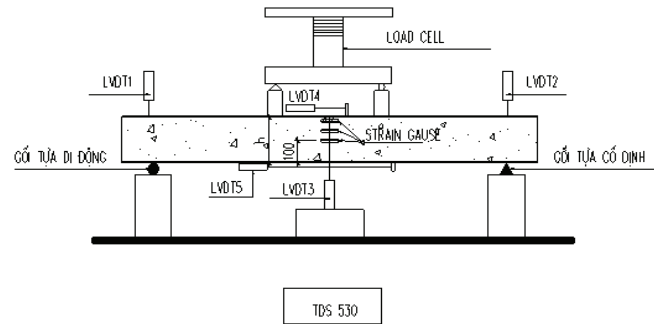
$$R_b = \frac{R_{b,n}}{\gamma_b} \quad (17)$$

$$R_s = \frac{R_{s,n}}{\gamma_s} \quad (18)$$

Sơ đồ thí nghiệm uốn đầm

Sơ đồ thí nghiệm uốn 4 điểm là đầm đơn giản chịu tác dụng của 2 lực tập trung (P) như trên hình 6. Sử dụng kích thủy lực loại 20 tấn

kết hợp với đầm phân tải để gia tải thí nghiệm. Giá trị tải trọng tập trung đầu kích được xác định thông qua một dụng cụ đo lực điện từ (load-cell). Độ võng của đầm thí nghiệm được xác định bằng 3 dụng cụ đo chuyển vị, ký hiệu LVDT1, LVDT2, LVDT3 bố trí tại vị trí 2 gối tựa và ở giữa đầm. Biến dạng của bê tông vùng nén được đo bằng một dụng cụ đo chuyển vị, ký hiệu LVDT4, bố trí ở mặt trên của đầm giữa 2 điểm đặt lực, với chiều dài chuẩn đo $l = 200$ mm. Tất cả các thiết bị và dụng cụ đo được kết nối với bộ xử lý số liệu Data - Logger TDS 530 và máy tính để đo đạc số liệu một cách tự động và liên tục trong quá trình thí nghiệm.



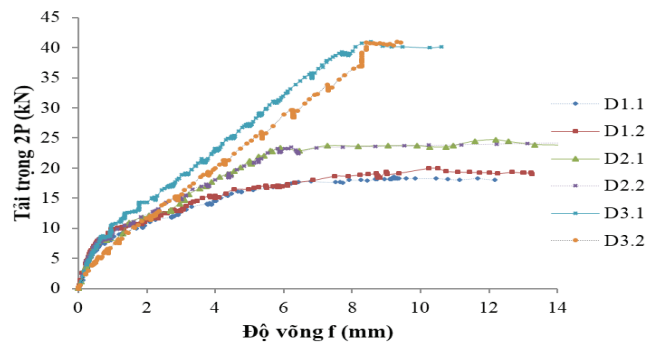
Hình 6. Sơ đồ thí nghiệm uốn bốn điểm các mẫu đầm.

Tải trọng tác dụng được tăng với tốc độ đồng đều, không gây ra lực xung lên kết cấu thí nghiệm, cho đến khi đầm bị phá hoại thì dừng lại. Số liệu thu được trong quá trình thí nghiệm bao gồm: (i) Tải trọng tác dụng lên đầm, (ii) Biến dạng của bê tông vùng nén, (iii) Chuyển vị đứng của đầm. Những số liệu này cho phép xây dựng biểu đồ quan hệ tải trọng - độ võng, và biểu đồ quan hệ tải trọng - biến dạng bê tông vùng nén của các đầm thí nghiệm.

Phân tích kết quả thực nghiệm sự làm việc chịu uốn của đầm BTCT

Quan hệ tải trọng và độ võng

Hình 7 giới thiệu biểu đồ quan hệ tải trọng và độ võng cho tất cả đầm thí nghiệm, bao gồm: (1) Nhóm D1 gồm hai đầm D1.1 và D1.2; (2) Nhóm D2 gồm hai đầm D2.1 và D2.2; (3) Nhóm D3 gồm hai đầm D3.1 và D3.2. Trong mỗi nhóm đầm, biểu đồ quan hệ giữa tải trọng và độ võng là tương đối trùng khớp giữa 2 đầm thí nghiệm. Điều này chứng tỏ rằng những kết quả thu được ít chịu ảnh hưởng của sự biến động các tính chất cơ lý của vật liệu bê tông và cốt thép.



Hình 7. Biểu đồ quan hệ tải trọng - độ võng của các đầm thí nghiệm.

Trong quá trình thực hiện thí nghiệm (hình 8), sự làm việc của dầm được quan sát để phát hiện các thời điểm mà tại đó ứng xử của dầm có sự thay đổi. Trong giai đoạn thứ nhất, bê tông và cốt thép làm việc đàn hồi, biểu đồ tải trọng - độ võng có dạng tuyến tính. Khi dầm xuất hiện vết nứt đầu tiên ở vùng bê tông chịu kéo giữa hai điểm đặt lực, làm giảm độ cứng của dầm và làm tăng nhanh độ võng. Thời điểm này tương ứng với điểm thay đổi độ dốc lần đầu tiên trên biểu đồ tải trọng - độ võng. Trong giai đoạn thứ hai, dầm thí nghiệm tiếp tục chịu được tải trọng lớn hơn, đồng thời độ võng tiếp tục tăng, số lượng vết nứt xuất hiện nhiều hơn ở vùng bê tông chịu kéo, và phát triển về phía vùng bê tông chịu nén. Giai đoạn này tương ứng với đoạn biểu đồ tải trọng - độ võng có dạng phi tuyến. Khi cốt thép bắt đầu bị chảy dẻo thì thấy rằng tải trọng tác dụng lên dầm thí nghiệm không tăng, hoặc không có sự thay đổi đáng kể, trong khi đó độ võng có dầm tăng rất nhanh so với giai đoạn trước đó. Giai đoạn thứ ba này tương ứng đoạn biểu đồ tải trọng - độ võng có dạng nằm ngang. Thí nghiệm được kết thúc khi quan sát thấy bê tông vùng chịu nén bị vỡ (biến dạng tương đối của bê tông lớn hơn giá trị cực hạn $\varepsilon_{b2}=0,0035$).



Hình 8. Dầm thí nghiệm ở trạng thái bị phá hoại uốn.

Từ các biểu đồ quan hệ tải trọng - độ võng, các đặc trưng cơ bản của sự làm việc chịu uốn có thể được xác định đối với từng dầm thí nghiệm, bao gồm: (i) Tải trọng gây nứt (P_{cr} , kN); (ii) Độ võng tương ứng với tải trọng gây nứt (f_{cr} , mm); (iii) Tải trọng gây phá hoại (P_{ph} , kN), trong nghiên cứu này được xác định là tải trọng lớn nhất mà dầm chịu tải được đến trước khi bê tông vùng nén bị phá hoại; (iv) Độ võng tương ứng với tải trọng phá hoại (f_{ph} , mm). Các kết quả này được tổng hợp trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả của thí nghiệm uốn bốn điểm các mẫu dầm.

Dầm	P_{cr} (kN)	f_{cr} (mm)	P_{ph} (kN)	f_{ph} (mm)
D1.1	7,8	0,73	18,3	9,44
D1.2	7,9	0,81	18,6	8,90
D2.1	8,4	0,74	23,6	8,10
D2.2	8,4	0,79	24,1	8,04
D3.1	8,8	0,81	41,0	8,54
D3.2	8,9	0,72	40,9	8,42

So sánh kết quả lý thuyết và kết quả thực nghiệm

Bảng 3 giới thiệu các kết quả tính toán mô men uốn giới hạn của 3 nhóm dầm thí nghiệm theo sơ đồ 2 đoạn thẳng, sơ đồ 3 đoạn thẳng của mô hình biến dạng bê tông và theo kết quả thí nghiệm thu được. Đối với mỗi nhóm dầm, mô men uốn giới hạn thực tế là giá trị trung bình của hai mẫu dầm. Các kết quả thực nghiệm đều có giá trị lớn hơn kết quả tính toán lý thuyết, để đảm bảo điều kiện an toàn trong công tác thiết kế cấu kiện chịu uốn ở trạng thái giới hạn về độ bền.

Bảng 3. Các kết quả lý thuyết và thực nghiệm xác định mô men uốn giới hạn.

Nhóm dầm	M_{gh} (kNm)		
	Sơ đồ 2 đoạn thẳng	Sơ đồ 3 đoạn thẳng	Thực nghiệm
D1	6,14	6,13	6,92
D2	8,01	7,98	8,94
D3	13,37	13,29	15,36

Những kết quả tính toán lý thuyết chỉ ra rằng, không có sự chênh lệch đáng kể về giá trị mô men uốn giới hạn khi tính toán theo sơ đồ 2 đoạn thẳng và 3 đoạn thẳng. Hơn nữa, các giá trị này đều lớn hơn so với mô men uốn giới hạn tính toán theo sơ đồ hình chữ nhật của tiêu chuẩn TCVN 5574:2012. Điều này có thể được giải thích bởi chiều cao vùng bê tông chịu nén có giá trị dự báo lớn hơn khi áp dụng sơ đồ 2 đoạn thẳng. Vì vậy, trong thực tế tính toán thiết kế, mô hình biến dạng của bê tông theo sơ đồ 2 đoạn thẳng được khuyến dùng vì sự tính toán đơn giản hơn sơ đồ 3 đoạn thẳng và cho giá trị dự báo đối với mô men uốn giới hạn gần hơn với giá trị thực tế.

Quan hệ tải trọng và biến dạng của bê tông vùng nén

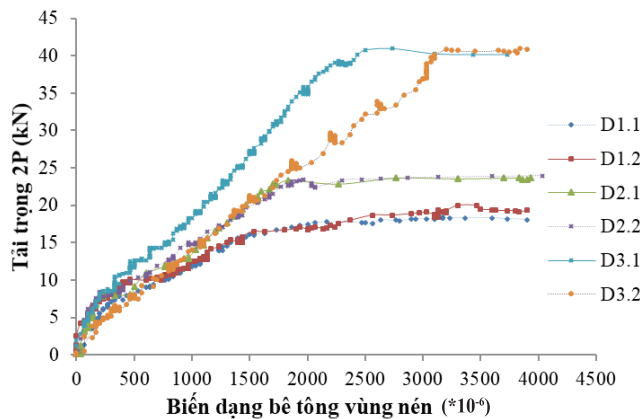
Trong mỗi thí nghiệm uốn dầm, biến dạng của bê tông vùng nén được đo đặc bởi một dụng cụ đo chuyển vị LVDT như minh họa trên hình 9. Biến dạng tương đối của bê tông (ε_b) được xác định bởi công thức (19), trong đó Δl (mm) là biến dạng tuyệt đối của bê tông, $l=200$ mm là chiều dài chuẩn đo.

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta l}{l} \quad (19)$$



Hình 9. Đo biến dạng tương đối của bê tông vùng nén trên dầm thí nghiệm.

Hình 10 giới thiệu biểu đồ quan hệ giữa tải trọng và biến dạng tương đối của bê tông vùng nén đối với từng dầm thí nghiệm. Từ những kết quả thu được nhận thấy rằng, khi hàm lượng cốt thép dọc chịu kéo nhỏ (0,45% trên nhóm dầm D1; 0,71% trên nhóm dầm D2) thì thời điểm biến dạng tương đối của bê tông đạt đến giá trị giới hạn $\epsilon_{b0}=0,002$ xảy ra gần như đồng thời với cốt thép bắt đầu bị chảy dẻo. Khi tăng hàm lượng cốt thép (1,02% trên nhóm dầm D3) thì biến dạng tương đối của bê tông đạt đến giá trị giới hạn sớm hơn, trước khi tải trọng đến giá trị làm cho cốt thép bị chảy dẻo.



Hình 10. Quan hệ tải trọng - biến dạng tương đối của bê tông vùng nén.

Trên tất cả các dầm thí nghiệm, biến dạng tương đối của bê tông vùng nén đều vượt quá giá trị cực hạn $\epsilon_{b2}=0,0035$. Như vậy, giai đoạn từ khi cốt thép bắt đầu bị chảy dẻo đến khi bê tông vùng nén bị phá hoại diễn ra dài hơn trên các nhóm dầm có hàm lượng cốt thép dọc chịu kéo nhỏ hơn, và diễn ra nhanh hơn trên nhóm dầm có hàm lượng cốt thép dọc chịu kéo lớn hơn.

Kết luận

Nghiên cứu đã trình bày phương pháp tính toán mô men uốn giới hạn của cấu kiện dầm BTCT chịu uốn ở trạng thái giới hạn thứ nhất về độ bền, sử dụng mô hình biến dạng phi tuyến của vật liệu bê tông biểu diễn theo sơ đồ 2 đoạn thẳng và sơ đồ 3 đoạn thẳng nêu ra trong tiêu chuẩn thiết kế TCVN 5574:2018. Đồng thời, 6 dầm BTCT đã được chế tạo trong phòng thí nghiệm bằng bê tông cấp độ bền B25, và lớp cốt thép dọc chịu kéo thay đổi lần lượt là 2φ8, 2φ10 và 2φ12. Thí nghiệm uốn bốn điểm đã được tiến hành trên các dầm thí nghiệm để xác định mối quan hệ tải trọng - độ võng của dầm và quan hệ tải trọng

- biến dạng tương đối của bê tông vùng nén. Các kết quả tính toán lý thuyết đã được so sánh với các kết quả thực nghiệm xác định mô men uốn giới hạn của dầm, và cho phép đưa ra một số kết luận chính của nghiên cứu như sau:

(i) Mô men uốn giới hạn của cấu kiện dầm chịu uốn không có sự chênh lệch đáng kể khi tính toán với sơ đồ 2 đoạn thẳng và sơ đồ 3 đoạn thẳng của quan hệ ứng suất - biến dạng của bê tông. Do đó, sơ đồ 2 đoạn thẳng được ưu tiên sử dụng để đơn giản hóa việc tính toán và đưa ra giá trị dự báo mô men uốn giới hạn gần hơn với giá trị thực tế.

(ii) Đối với cấu kiện dầm chịu uốn thuần túy, hàm lượng cốt thép dọc chịu kéo ảnh hưởng đến thời điểm bê tông vùng nén đạt đến giá trị biến dạng giới hạn. Khi hàm lượng cốt thép nhỏ thì bê tông vùng nén đạt đến biến dạng giới hạn và cốt thép bị chảy dẻo gần như xuất hiện đồng thời. Khi hàm lượng cốt thép lớn hơn thì bê tông vùng nén đạt đến biến dạng giới hạn sớm hơn thời điểm cốt thép bắt đầu bị chảy dẻo.

(iii) Giai đoạn từ khi cốt thép bắt đầu bị chảy dẻo đến khi bê tông vùng nén bị phá vỡ diễn ra dài hơn trên các dầm có hàm lượng cốt thép dọc chịu kéo nhỏ hơn, và diễn ra nhanh hơn trên các dầm có hàm lượng cốt thép dọc chịu kéo lớn hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phan Quang Minh, Ngô Thế Phong, Nguyễn Đình Công (2011), *Kết cấu BTCT - Phần cấu kiện cơ bản*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [2] Bộ Khoa học và Công nghệ (2012), *TCVN 5574:2012: Kết cấu bê tông và BTCT - Tiêu chuẩn thiết kế*.
- [3] Bộ Xây dựng (2005), *TCXDVN 356:2005: Kết cấu bê tông và BTCT - Tiêu chuẩn thiết kế*.
- [4] Bộ Khoa học và Công nghệ (2018), *TCVN 5574:2018: Thiết kế kết cấu bê tông và BTCT*.
- [5] Russian Federation (2012), *SP 63.13330.2012: Kết cấu bê tông và BTCT - Các quy định chung*.
- [6] Lê Minh Long (2017), “Một số điểm mới trong dự thảo TCVN 5574:2017”, *Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng*, **2**, tr.55-61.
- [7] Nguyễn Ngọc Bá (2019), “Giới hạn hàm lượng cốt thép trong kết cấu BTCT chịu uốn theo TCVN 5574:2018”, *Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng*, **1**, tr.22-28.
- [8] Bộ Khoa học và Công nghệ (1993), *TCVN 3118:1993: Bê tông nặng - Phương pháp xác định cường độ nén*.
- [9] Bộ Khoa học và Công nghệ (2014), *TCVN 197-1:2014: Vật liệu kim loại - Thử kéo - Phần 1: Phương pháp thử ở nhiệt độ phòng*.

Phát triển phương pháp năng lượng biến dạng để chẩn đoán hư hỏng trong kết cấu tấm

Lê Thanh Cao^{1,2}, Huỳnh Văn Phương¹, Lê Văn Phước Nhân¹, Hồ Đức Duy^{1*}

¹Khoa Kỹ thuật Xây dựng, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Khoa Xây dựng, Trường Đại học Nha Trang

Ngày nhận bài 19/3/2019; ngày chuyển phản biện 22/3/2019; ngày nhận phản biện 26/4/2019; ngày chấp nhận đăng 14/5/2019

Tóm tắt:

Trong bài báo này, phương pháp năng lượng biến dạng được phát triển cho việc chẩn đoán hư hỏng trong kết cấu dạng tấm. Trước tiên, cơ sở lý thuyết của phương pháp năng lượng biến dạng cho kết cấu dạng tấm được xây dựng. Trong đó, một quy trình chẩn đoán bao gồm hai bước (tổng thể và cục bộ) được kiến nghị nhằm nâng cao độ chính xác cho kết quả chẩn đoán vị trí và độ lớn của hư hỏng. Bài toán kết cấu tấm nhô, chữ nhật, với điều kiện biên ngẫu nhiên được khảo sát để kiểm chứng tính khả thi của phương pháp kiến nghị. Mô hình phần tử hữu hạn của tấm được phân tích bằng phần mềm ANSYS để thu được tần số và dạng dao động tương ứng với trạng thái trước và sau khi xuất hiện vết nứt. Đại lượng chỉ số hư hỏng được kiến nghị để xác định vị trí của vết nứt trong tấm. Kết quả phân tích cho thấy, phương pháp năng lượng biến dạng tổng thể xác định được sơ bộ vị trí vùng xuất hiện hư hỏng và phương pháp năng lượng biến dạng cục bộ xác định chính xác chiều dài và hình dạng của vết nứt.

Từ khóa: chẩn đoán hư hỏng, dao động, kết cấu tấm, năng lượng biến dạng, theo dõi và chẩn đoán kết cấu.

Chỉ số phân loại: 2.1

Giới thiệu

Trong hai thập kỷ gần đây, lĩnh vực theo dõi và chẩn đoán kết cấu (Structural health monitoring: SHM) đóng một vai trò rất quan trọng đối với sự an toàn, tuổi thọ và sự hoạt động bền vững của kết cấu công trình xây dựng. Trong đó, việc phát triển các phương pháp chẩn đoán hư hỏng kết cấu, đặc biệt là các phương pháp sử dụng các đáp ứng dao động từ kết cấu, nhận được quan tâm của rất nhiều nhà nghiên cứu. Phương pháp năng lượng biến dạng (Modal strain energy: MSE) là một trong những phương pháp có tính hiệu quả cao cho việc chẩn đoán hư hỏng trong kết cấu [1].

Stubbs và cộng sự (1995) lần đầu tiên đã áp dụng phương pháp năng lượng biến dạng để chẩn đoán hư hỏng dựa trên sự thay đổi năng lượng biến dạng dao động của kết cấu [2]. Tiếp theo sau đó, Cornwell và cộng sự (1999) đã nghiên cứu mở rộng phương pháp năng lượng biến dạng cho kết cấu dạng tấm. Trong cách tiếp cận của Cornwell, giá trị năng lượng biến dạng phân đoạn của kết cấu tấm trước và sau khi xuất hiện hư hỏng được sử dụng để xác định chỉ số hư hỏng. Từ chỉ số này, vị trí hư hỏng được xác định thành công khi độ cứng giảm 10%, đồng thời sử dụng tương đối ít các dạng dao động [3]. Kim và cộng sự (2003) đã áp dụng phương pháp năng lượng biến dạng cho kết cấu dầm đơn giản và đã chẩn đoán chính xác vị trí hư hỏng ở giữa nhịp và ở một phần tư nhịp chỉ với hai dạng dao động. Mức độ hư hỏng của vết nứt trong dầm cũng được xác định chính xác [4]. Hu và Wu (2008) đã kiểm chứng phương pháp năng lượng biến dạng sử dụng kết quả thực nghiệm để chẩn đoán vết nứt bề mặt trong tấm nhô mỏng, đẳng hướng, với điều kiện biên tự do. Trong đó, nhóm

nghiên cứu đã áp dụng phương pháp vi phân cầu phương (Differential quadrature method: DQM) để xác định giá trị năng lượng biến dạng. Kết quả nghiên cứu đã chẩn đoán chính xác vị trí hư hỏng trong tấm nhô [5]. Lê và Hồ (2015) đã phát triển phương pháp năng lượng biến dạng cho bài toán tấm mỏng với các điều kiện biên khác nhau. Trong nghiên cứu này, phương pháp sai phân trung tâm (Central differential method: CDM) đã được sử dụng để tính đạo hàm bậc hai của dạng dao động [6]. Fu và cộng sự (2016) đã thiết lập một quy trình hai bước sử dụng phương pháp năng lượng biến dạng để chẩn đoán cho kết cấu tấm sử dụng vật liệu đồng nhất đẳng hướng: bước một xác định vị trí vùng hư hỏng; bước 2 xác định hình dạng và độ lớn của hư hỏng [7].

Đối với các nghiên cứu đã thực hiện, phương pháp năng lượng biến dạng được áp dụng tổng thể trên toàn kết cấu. Vì vậy, để đảm bảo độ chính xác của kết quả chẩn đoán hư hỏng, việc sử dụng lưới phân tích với độ phân giải cao trên toàn kết cấu tấm là điều tất yếu; tuy nhiên, điều này sẽ không kinh tế và phức tạp khi triển khai ứng dụng thực tiễn. Trong nghiên cứu này, phương pháp năng lượng biến dạng được cải tiến và áp dụng cho vùng hư hỏng cục bộ sau khi vùng hư hỏng sơ bộ đã được xác định. Việc này sẽ làm giảm bớt dữ liệu phân tích nhưng vẫn đảm bảo độ chính xác của kết quả chẩn đoán.

Phương pháp năng lượng biến dạng

Phương pháp năng lượng biến dạng tổng thể

Đối với kết cấu tấm, dạng dao động được đặc trưng bởi mặt cong hai chiều. Xét một tấm mỏng dao động tự do không cản, được chia thành các vùng con như hình 1.

*Tác giả liên hệ: Email: hoducduy@hcmut.edu.vn

An improvement of modal strain energy method for damage detection in plates

Thanh Cao Le^{1,2}, Van Phuong Huynh¹,
Van Phuoc Nhan Le¹, Duc Duy Ho^{1*}

¹Faculty of Civil Engineering,

University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

²Faculty of Civil Engineering, Nha Trang University

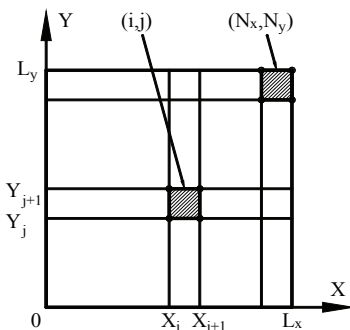
Received 19 March 2019; accepted 14 May 2019

Abstract:

This paper presents an improved modal strain energy (MSE) method for damage detection in plate-like structures. Firstly, the theory of MSE method established for plate-like structures is briefly outlined, in which a two-step MSE-based procedure (global step and local step) is proposed to enhance the accuracy of detecting the damage's location and severity. A rectangular aluminum plate constrained by fixed boundary conditions is investigated in order to verify the feasibility of the proposed method. The plate's finite element models are analysed to obtain natural frequencies and forms of vibration before and after the occurrence of crack. A damage index is presented to identify the location of crack in the plate-like structures. The analytical results show that the global MSE step identifies the damage zone in the plates; the local MSE step accurately detects the crack length and form in the damage zone.

Keywords: damage detection, modal strain energy, plate, structural health monitoring, vibration.

Classification number: 2.1



Hình 1. Sơ đồ kết cấu tấm tổng thể.

Xét một dạng dao động thứ k , $\phi_k(x, y)$, năng lượng biến dạng dao động của vùng con (i, j) được xác định như sau [3, 6]:

$$U_{k,ij} = \frac{D_{ij}}{2} \int_{y_j}^{y_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\left(\frac{\partial^2 \phi_k}{\partial^2 x} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 \phi_k}{\partial^2 y} \right)^2 + 2\nu \left(\frac{\partial^2 \phi_k}{\partial^2 x} \right) \left(\frac{\partial^2 \phi_k}{\partial^2 y} \right) + 2(1-\nu) \left(\frac{\partial^2 \phi_k}{\partial x \partial y} \right)^2 \right] dx dy \quad (1)$$

trong đó: D_{ij} là độ cứng chống uốn của vùng con (i, j) ; ν là hệ số Poát xng.

Năng lượng biến dạng tổng cộng của toàn bộ tấm:

$$U_k = \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} U_{k,ij} \quad (2)$$

Năng lượng biến dạng phân đoạn của vùng con thứ (i, j) được xác định như sau:

$$F_{k,ij} = \frac{U_{k,ij}}{U_k} \quad (3)$$

với $\sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} F_{k,ij} = 1$.

Xét m dạng dao động, trong tính toán, chỉ số hư hỏng trong vùng con (i, j) được định nghĩa là:

$$\beta_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m F_{k,ij}^*}{\sum_{k=1}^m F_{k,ij}} \quad (4)$$

trong đó: ký hiệu $*$ đại diện cho trạng thái kết cấu có hư hỏng.

Chỉ số hư hỏng sau khi chuẩn hóa được xác định như sau:

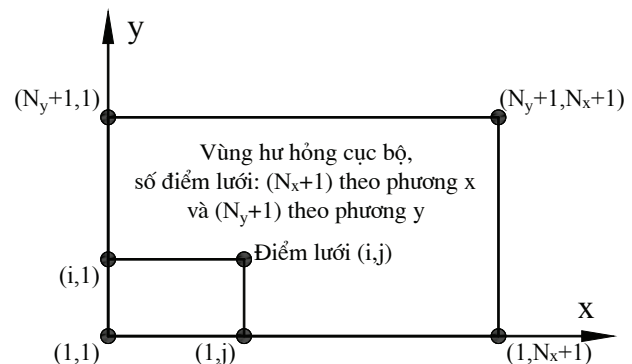
$$Z_{ij} = \frac{\beta_{ij} - \bar{\beta}_{ij}}{\sigma_{ij}} \quad (5)$$

trong đó: $\bar{\beta}_{ij}$, σ_{ij} lần lượt là giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của các chỉ số hư hỏng.

Giá trị Z_{ij} được sử dụng để chẩn đoán vị trí xuất hiện hư hỏng trong kết cấu tấm. Trong công thức tính năng lượng biến dạng, xuất hiện giá trị đạo hàm bậc hai của dạng dao động theo hai biến. Phương pháp sai phân trung tâm (CDM) được sử dụng để xác định các giá trị này [6].

Phương pháp năng lượng biến dạng cục bộ

Sau khi triển khai phương pháp năng lượng tổng thể trên toàn bộ kết cấu tấm với lưới có độ phân giải thấp, vùng hư hỏng sơ bộ được xác định. Tiếp theo, phương pháp năng lượng biến dạng được áp dụng riêng cho vùng hư hỏng cục bộ này (hình 2) với lưới có độ phân giải cao để xác định chi tiết hơn vị trí và độ lớn của hư hỏng.



Hình 2. Sơ đồ vùng hư hỏng cục bộ.

Đạo hàm bậc hai của dạng dao động cũng được xác định theo phương pháp sai phân trung tâm (CDM), cụ thể như sau:

$$\frac{\partial^2 \phi_{k,ij}}{\partial^2 x} = \frac{\phi_{k,i(j-1)} - 2\phi_{k,ij} + \phi_{k,i(j+1)}}{(sx)^2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_{k,ij}}{\partial^2 y} = \frac{\phi_{k,(i-1)j} - 2\phi_{k,ij} + \phi_{k,(i+1)j}}{(sy)^2} \quad (7)$$

Tại các nút biên của vùng hư hỏng cục bộ, đạo hàm bậc hai của dạng dao động được xác định từ dữ liệu chuyển vị tại các điểm cận biên thật của vùng hư hỏng cục bộ. Điều này khác với phương pháp năng lượng biến dạng tổng thể, phải sử dụng dữ liệu chuyển vị tại các điểm cận biên ảo [6].

Để đánh giá mức độ chính xác của phương pháp, một chỉ số về khả năng chẩn đoán (KNCD) được kiến nghị như sau:

$$KNCD = \frac{L_{pred}}{L_{real}} \times 100\% \quad (8)$$

trong đó: L_{pred} là chiều dài hư hỏng chẩn đoán từ biểu đồ chỉ số hư hỏng; L_{real} là chiều dài hư hỏng thực tế. Dựa vào chỉ số KNCD, kết quả được đánh giá như sau:

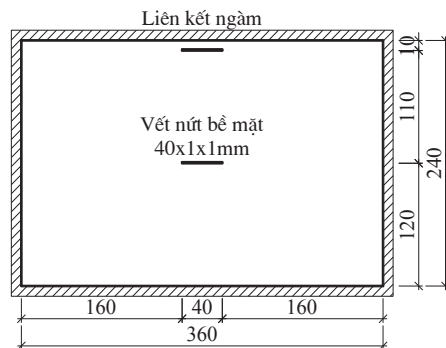
- Nếu $0 \leq KNCD < 50\%$: KNCD ở mức kém (K).
- Nếu $50\% \leq KNCD \leq 80\%$: KNCD ở mức trung bình (TB).
- Nếu $80\% < KNCD \leq 100\%$: KNCD hư hỏng ở mức tốt (T).

Cần lưu ý rằng đây là bài toán chẩn đoán ngược, không biết trước các thông tin về hư hỏng, dữ liệu đầu vào của phương pháp năng lượng biến dạng là dạng dao động của tấm ở trạng thái trước và trạng thái sau khi xuất hiện hư hỏng. Từ đó, thông qua các bước tính toán của phương pháp năng lượng biến dạng (tổng thể và cục bộ), kết quả chẩn đoán đầu ra là vị trí và chiều dài của hư hỏng.

Bài toán phân tích

Thiết lập bài toán

Tấm nhôm có kích thước $360 \times 240 \times 2$ mm, bốn biên có liên kết ngàm; có hai vết nứt bề mặt dài 40 mm, rộng 1 mm, sâu 1 mm; một vết nứt ở giữa và một vết nứt ở biên của tấm (hình 3). Vật liệu có các thông số: khối lượng riêng $\rho = 2735 \text{ kg/m}^3$, mô đun đàn hồi $E = 70 \text{ GPa}$, hệ số Poát xôn $\nu = 0,33$.

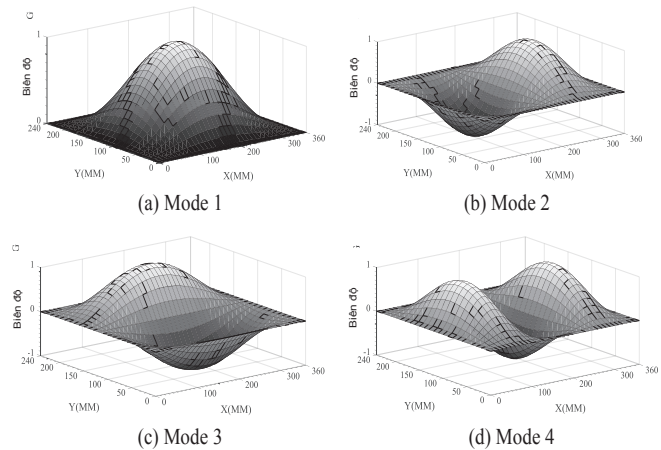


Hình 3. Tấm hình chữ nhật với hai vết nứt.

Phương pháp năng lượng biến dạng được triển khai thành hai bước. Bước 1, triển khai phương pháp năng lượng biến dạng tổng thể trên toàn tấm với lưới phần tử kích thước 10 mm để xác định sơ bộ vùng hư hỏng. Bước 2, triển khai phương pháp năng lượng biến dạng cục bộ trên vùng hư hỏng sơ bộ đã xác định ở bước 1 với lưới phần tử 1 mm để xác định chi tiết vị trí và hình dạng của vết nứt.

Kết quả phân tích dao động

Phần mềm ANSYS được sử dụng để mô phỏng và phân tích dao động cho kết cấu tấm khảo sát. Hình 4 thể hiện bốn dạng dao động uốn đầu tiên cho trạng thái trước hư hỏng. Kết quả tần số dao động được tổng hợp trong bảng 1. Khi có hư hỏng, tần số dao động giảm; tuy nhiên, độ giảm này tương đối nhỏ.



Hình 4. Bốn dạng dao động đầu tiên.

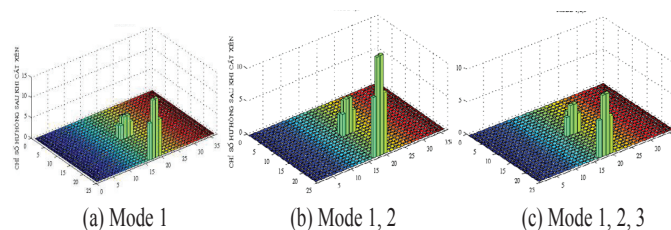
Bảng 1. Tần số dao động.

Mode	Tần số trước hư hỏng (Hz)	Tần số sau hư hỏng (Hz)	Độ chênh lệch (%)
1	222,82	220,12	1,21
2	342,43	342,34	0,03
3	547,01	542,90	0,75
4	547,13	546,61	0,10

Kết quả chẩn đoán hư hỏng

Bước 1 - Tổng thể:

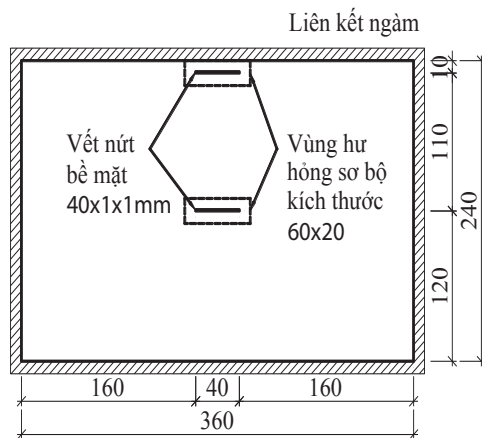
Hình 5 thể hiện biểu đồ chỉ số hư hỏng Z_{ij} , tương ứng với ngưỡng hư hỏng 30% Z_{ij}^{max} . Trong nghiên cứu này, các dạng dao động được khảo sát như sau: chỉ sử dụng một dạng dao động, và sử dụng kết hợp các dạng dao động. Kết quả chẩn đoán tổng thể cho thấy vùng của hai vị trí vết nứt được chẩn đoán chính xác khi sử dụng ngưỡng hư hỏng và dạng dao động thích hợp.



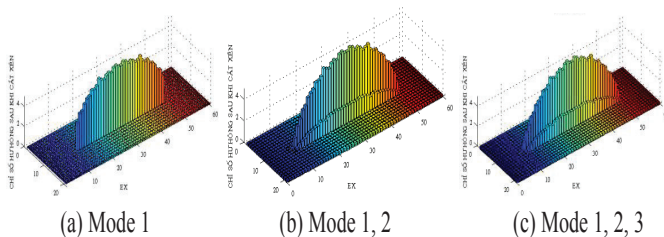
Hình 5. Biểu đồ chỉ số hư hỏng, ngưỡng 30% Z_{ij}^{max} , lưới 10 mm.

Bước 2 - Cục bộ:

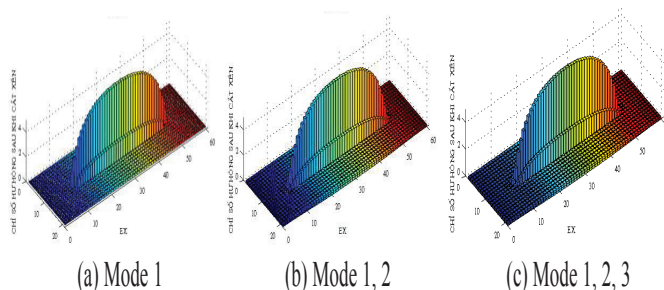
Sau khi triển khai phương pháp năng lượng biến dạng tổng thể, vùng hư hỏng sơ bộ của vết nứt biên và vết nứt giữa được xác định là hình chữ nhật với kích thước 60×20 mm (hình 6). Trên hai vùng hư hỏng sơ bộ này, phương pháp năng lượng biến dạng cục bộ được triển khai với lưới 1 mm để khảo sát tính hiệu quả của phương pháp trong việc xác định vị trí và chiều dài của hư hỏng. Kết quả phân tích được thể hiện trên hình 7, hình 8 và tổng hợp trong bảng 2, bảng 3. Kết quả cho thấy rằng, chỉ số về KNCĐ phụ thuộc vào ngưỡng hư hỏng Z_{ij}^{max} và dạng dao động khảo sát. Kết quả chẩn đoán về chiều dài vết nứt, cho đồng thời cả vết nứt ở biên và vết nứt ở giữa tấm, đạt độ chính xác cao nhất khi sử dụng ngưỡng hư hỏng bằng 10% Z_{ij}^{max} và dạng dao động thứ nhất (mode 1). Tóm lại, phương pháp năng lượng biến dạng cục bộ có khả năng xác định chính xác chiều dài của vết nứt khi sử dụng ngưỡng hư hỏng và dạng dao động thích hợp.



Hình 6. Vùng hư hỏng sơ bộ được xác định từ bước tổng thể với lưới 10 mm.



Hình 7. Biểu đồ chỉ số hư hỏng, ngưỡng 30% Z_{ij}^{max} , lưới 1 mm, vết nứt biên.



Hình 8. Biểu đồ chỉ số hư hỏng, ngưỡng 30% Z_{ij}^{max} , lưới 1 mm, vết nứt giữa.

Bảng 2. KNCĐ (%) hư hỏng cục bộ cho vết nứt biên.

Ngưỡng Z_{ij}^{max}	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 1, 2	Mode 1, 2, 3
10%	98 (T)	98 (T)	98 (T)	Nhiều	98 (T)	98 (T)
20%	93 (T)	97 (T)	93 (T)	Nhiều	93 (T)	93 (T)
30%	85 (T)	95 (T)	85 (T)	Nhiều	85 (T)	83 (T)
40%	70 (TB)	93 (T)	78 (TB)	Nhiều	70 (TB)	70 (TB)
50%	90 (T)	95 (T)	85 (T)	Nhiều	95 (T)	95 (T)

Bảng 3. KNCĐ (%) hư hỏng cục bộ cho vết nứt giữa.

Ngưỡng Z_{ij}^{max}	Mode 1	Mode 2	Mode 3	Mode 4	Mode 1, 4	Mode 1, 2, 4	Mode 1, 2, 3
10%	93 (T)	87 (T)	58 (TB)	95 (T)	95 (T)	94 (T)	90 (T)
20%	73 (TB)	62 (TB)	43 (K)	77 (TB)	73 (TB)	73 (TB)	73 (TB)
30%	95 (T)	95 (T)	48 (K)	95 (T)	95 (T)	98 (T)	95 (T)
40%	90 (T)	80 (T)	43 (K)	95 (T)	90 (T)	90 (T)	88 (T)
50%	85 (T)	75 (TB)	38 (K)	90 (T)	90 (T)	85 (T)	85 (T)

Kết luận

Trong bài báo này, phương pháp năng lượng biến dạng đã được cải tiến thành công trong việc chẩn đoán hư hỏng tổng thể và cục bộ cho kết cấu dạng tấm. Từ các kết quả phân tích, các kết luận được rút ra như sau:

(1) Phương pháp kiến nghị có khả năng chẩn đoán chính xác vết nứt trong kết cấu tấm. Bước chẩn đoán tổng thể cho biết được vị trí của vùng hư hỏng. Bước chẩn đoán cục bộ cho biết chính xác chiều dài của vết nứt trong kết cấu tấm.

(2) Đối với bước chẩn đoán cục bộ, điều kiện biên của tấm và các dữ liệu dao động tại các điểm nứt không nằm trong vùng hư hỏng sơ bộ đã xác định ở bước chẩn đoán tổng thể thì không cần xem xét. Như vậy, khối lượng dữ liệu sẽ giảm đáng kể và thời gian phân tích được rút ngắn.

(3) Việc sử dụng dạng dao động thứ nhất (mode 1) với ngưỡng hư hỏng bằng 10% chỉ số hư hỏng lớn nhất là đủ tốt để chẩn đoán chính xác vị trí và chiều dài vết nứt trong kết cấu tấm, cho cả vết nứt ở biên và vết nứt ở giữa tấm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2018-20-26. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W. Fan, and P. Qiao (2011), "Vibration-based damage identification methods: A review and comparative study", *Structural Health Monitoring*, **10**, pp.83-111.
- [2] N. Stubbs, J.T. Kim, and C.R. Farrar (1995), *Field verification of a nondestructive damage localization and sensitivity estimator algorithm*, Proceedings of the 13th International Modal Analysis Conference, pp.210-218.
- [3] P.J. Cornwell, S.W. Dodeling, and C.R. Farrar (1999), "Application of the strain energy damage detection method to plate-like structures", *Journal of Sound and Vibration*, **224**, pp.359-374.
- [4] J.T. Kim, Y.S. Ryu, H.M. Cho, and N. Stubbs (2003), "Damage identification in beam-type structures: frequency-based method vs mode shape-based method", *Engineering Structures*, **25**(1), pp.57-67.
- [5] H.W. Hu, and C.B. Wu (2008), "Nondestructive damage detection of two dimensional plate structures using modal strain energy method", *Journal of Mechanics*, **24**, pp.319-332.
- [6] T.C. Lê và Đ.D. Hồ (2015), "Chẩn đoán hư hỏng trong kết cấu tấm sử dụng phương pháp năng lượng biến dạng", *Tạp chí Xây dựng*, **6**, tr.100-105.
- [7] Y.Z. Fu, J.K. Liu, Z.T. Wei, and Z.R. Lu (2016), "A two-step approach for damage identification in plates", *Journal of Vibration and Control*, **22**(13), pp.3018-3031.

Nghiên cứu ứng dụng n-butylamin tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm

Nguyễn Như Thanh*, Đào Tuấn Anh, Lê Thị Vân

Trung tâm Nghiên cứu ứng dụng và Chuyển giao công nghệ mới,
Viện Nghiên cứu Da - Giấy, Bộ Công Thương

Ngày nhận bài 29/7/2019; ngày chuyển phản biện 1/8/2019; ngày nhận phản biện 3/9/2019; ngày chấp nhận đăng 11/9/2019

Tóm tắt:

Chất thải rắn thuộc da chứa crôm tại Việt Nam từ trước đến nay được xử lý bằng cách chôn lấp hoặc đốt bỏ trong các lò đốt công nghiệp. Việc tái chế chất thải rắn từ các nhà máy thuộc da không chỉ có khả năng tạo ra các sản phẩm với giá trị cao mà còn giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường. Lợi nhuận kinh tế nằm ở việc sử dụng crôm thu hồi và protein thu được. Trong các nghiên cứu trước đây, các nhà khoa học đã sử dụng MgO trong quy trình thủy phân để duy trì pH dung dịch. Tuy nhiên, sản phẩm protein thu hồi của phương pháp này có hàm lượng tro (7-25%) và hàm lượng crôm (50-150 ppm). Nhóm nghiên cứu đã tiến hành thay thế một phần MgO bằng các bazơ hữu cơ dễ bay hơi, cụ thể là n-butylamin (99,5%) để thủy phân chất thải rắn thuộc da chứa crôm sử dụng xúc tác enzyme protease (Alcalase 2,5 UI/g) trong môi trường kiềm. Nhóm nghiên cứu đã đưa ra quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm một giai đoạn và xác định được các giá trị về nhiệt độ, độ pH, khối lượng enzyme và n-butylamin để phân giải hoàn toàn chất thải rắn thuộc da chứa crôm. Phương pháp này đã rút ngắn thời gian thủy phân xuống 3 giờ (phương pháp đã biết 6-8 giờ), làm giảm 20% giá thành sản phẩm thủy phân. Sản phẩm gelatin thu hồi (độ ẩm <15%, hàm lượng tro <2%, Pb <0,5 mg/kg, As <0,5 mg/kg, Pt <0,1 mg/kg, Cr <1 ppm) đáp ứng QCVN-4-21:2011/BYT, có thể sử dụng làm nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác và bùn lọc có hàm lượng crôm cao nên dễ dàng tái chế. Nghiên cứu này mở đường cho việc tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm mà từ trước đến nay Việt Nam chưa có.

Từ khóa: chất thải rắn thuộc da chứa crôm, enzyme alcalase, n-butylamin, tái chế chất thải rắn thuộc da.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Hiện nay, Việt Nam có khoảng 33 doanh nghiệp thuộc da (trong đó khoảng 95% số doanh nghiệp sử dụng chất thuộc crôm) đang hoạt động, cung cấp khoảng 40% nhu cầu da thành phẩm trong nước [1]. Tổng sản lượng da nguyên liệu cung ứng cho ngành công nghiệp thuộc da năm 2017 ước tính 450.000-500.000 tấn (800 triệu sqft), trong đó nhập khẩu 300.000-350.000 tấn (1 tấn da nguyên liệu cho 1.700-1.800 sqft da thành phẩm). Trong nước cung ứng khoảng 100.000-120.000 tấn da nguyên liệu (1 tấn cho 1.400-1.500 sqft). Thuộc da là quá trình biến đổi da sống động vật thành da thuộc nhờ tác động cơ học và các hóa chất khác nhau. Thông thường, thuộc 1.000 kg da sống động vật chỉ thu được 200 kg da thuộc, phần còn lại là chất thải rắn đã thuộc và chưa thuộc. Cụ thể là 250 kg chất thải chưa thuộc, 200 kg chất thải đã thuộc chứa 5 kg crôm và 50.000 kg nước thải chứa 3 kg crôm [2]. Lượng chất thải rắn chứa crôm công nghiệp thuộc da Việt Nam vào khoảng 125.000-150.000 tấn, tương đương với 3.750-4.800 tấn oxit crôm (Cr_2O_3) phải xử lý. Chất thải rắn thuộc da tại Việt Nam chủ yếu được chôn lấp hoặc đốt bỏ trong các lò đốt rác thải, việc chôn lấp chất thải rắn không chứa crôm và có crôm đều gây nên tình trạng ô nhiễm không chỉ với khu vực chôn lấp mà còn ảnh hưởng tới nguồn nước ngầm. Các nước trên thế giới, đặc biệt là EU đặt ra tiêu chuẩn rất nghiêm ngặt về an toàn sinh thái đối với sản phẩm da giấy nhập khẩu vào EU, điều đó buộc ngành công nghiệp thuộc da Việt Nam

phải tìm kiếm giải pháp xử lý chất thải rắn đáp ứng các tiêu chuẩn an toàn sinh thái. Thủy phân chất thải rắn thuộc da chứa crôm trong môi trường kiềm với xúc tác enzyme đã chứng minh được khả năng trong giải quyết vấn đề này [3].

Da tươi chứa 65% nước, 33% protein và các chất béo. Trong số 33% protein, 3-5% là protein hình cầu và 96,5% protein sợi. Trong đó có 1% elastin, 1% keratin và 98% collagen [4-7]. Chất thải rắn thu được trong quá trình thuộc da có hàm lượng protein cao và chủ yếu là collagen [8-11]. Xuất phát từ những vấn đề nêu trên, chúng tôi sử dụng amin bay hơi thay thế một phần MgO trong quy trình thủy phân chất thải rắn thuộc da để thu hồi sản phẩm protein chất lượng cao với chi phí thấp và crôm dưới dạng sa lắng có thể tái sử dụng. Sản phẩm protein thu được từ phương pháp này có thể sử dụng làm nguyên liệu sản xuất phân bón, chất kết dính...

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Các mẫu chất thải rắn chứa crôm được ký hiệu từ M1 đến M9 thu thập từ Nhà máy Da Nguyên Hồng (M1), Công ty Cổ phần da Green Tech (M2), Công ty Thuộc da Samwoo (M3), Công ty Cổ phần Tong Hong Tannery Việt Nam (M4), Công ty TNHH huỳnh đệ thuộc da Hưng Thái (M5), Cơ sở Kim Thành (M6), Công ty Thuộc da Đặng

*Tác giả liên hệ: Email: atcenter01@gmail.com

Research into the application of n-butylamine to recycle solid waste of tannery containing

Nhu Thanh Nguyen*, Tuan Anh Dao, Thi Van Le

Center for Application Research and New Technology Transfer,
Leather and Shoes Research Institute,
Ministry of Industry and Trade

Received 29 July 2019; accepted 11 September 2019

Abstract:

Chromium-containing solid waste of tanneries in Vietnam has so far been treated by burial or incineration in industrial incinerators. Recycling solid waste from tanneries is capable of not only creating products with high values but also solving environmental pollution. Economic profits lie in the use of recovered chromium and the obtained protein. In previous studies, MgO was used in hydrolysis to maintain solution's pH. However, the ash and chromium content in protein recovered from this method were at high levels, 7-25% and 50-150 ppm, respectively. Researchers modified this technology by substituting part of MgO with volatile organic bases, namely n-butylamine (99.5%) to hydrolyse chromium-containing solid waste in alkaline environment with alcalase enzyme (Alcalase 2.5 UI/g). The researchers developed a one-stage process to recycle chromium-containing solid waste of tanneries and identified values of temperature, pH, enzyme, and n-butylamine mass for complete resolution of the waste. This method reduced the hydrolysis time from 6-8 hours to 3 hours, and reduced 20% of hydrolysis product cost. The recovered gelatin products (humidity <15%, ash content <2%, Pb<0.5 mg/kg, As<0.5 mg/kg, Pt<0.1 mg/kg, Cr<1 ppm) that meet the QCVN-4-21:2011/BYT standard can be used as material for other industries, and chromium sludge can be reused. This study paved the way for recycling of waste containing chromium from tanning, which is unprecedented in Vietnam.

Keywords: alcalase enzyme, chromium-containing solid waste of tannery, n-butylamine, recycling of solid waste of tanneries.

Classification number: 2.4

Tư Ký (M7), Công ty TNHH Prime Asia (M8), Công ty TNHH Vina Rong Hsing (M9). Mùn bào da thuộc crôm bảo quản ở nhiệt độ 4°C có các kích thước sau: >4,8 mm 34,1%; >1,7<4,8 mm 34,9%; >1,2<1,7 mm 6,2%; <1,2 mm 24,8%; và thành phần: Cr₂O₃ 4,3% (tính theo trọng lượng chất khô); tổng nitơ 14,3% (tính theo trọng lượng chất khô); chất béo 0,8% (tính theo trọng lượng chất khô); tro 16,7% (tính theo trọng lượng chất khô).

Phương pháp nghiên cứu

Chất khô của các mẫu được xác định bằng cân khối lượng: làm khô mẫu đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 103°C theo ISO 662:1998 [12]; hàm lượng tro được xác định dựa trên tiêu chuẩn TCVN 8900-2:2012 [13]; tổng hàm lượng crôm và thành phần các nguyên tố của các mẫu được đo trên máy quang phổ XRF SPECTRO iQ II; hàm lượng nitơ được xác định theo phương pháp Dumas bằng máy phân tích Protein 2000 N/Protein; hàm lượng sunfua được xác định bằng cách tham khảo TCVN 12272:2018 [14]; hàm lượng crôm (VI) được xác định theo tiêu chuẩn ISO 17075-1:2017 [15]; hàm lượng titan được xác định dựa trên TCVN 9458:2012 [16]; độ pH của hỗn hợp phản ứng được đo bằng máy chuẩn độ tự động G20 trang bị điện cực SC-115.

Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm để xuất

Quy trình xử lý mùn bào da thuộc crôm có thể tóm tắt như sau: 13 g mùn bào da thuộc crôm có hàm lượng chất khô đã biết được đặt trong bình thí nghiệm và bổ sung nước (tổng 165 g), pH của hỗn hợp mùn bào da thuộc crôm/nước là 3,9. Hỗn hợp này được làm nóng dần dưới sự khuấy trộn liên tục và tăng nhiệt lên đến 65°C. Sau khi nhiệt độ đạt tới 65°C, magiê oxit (MgO) được bổ sung với lượng 0,4 g (dưới dạng huyền phù), làm tăng độ pH lên tới 8,5. Để giữ độ pH dao động xung quanh giá trị 8,2-8,5, n-butylamine dần được thêm vào hỗn hợp phản ứng. 30 phút sau khi thêm MgO, lấy 5 ml mẫu từ hỗn hợp thủy phân bằng ống hút. Mẫu được lọc và phân tích hàm lượng chất khô. Ngay sau khi lấy mẫu đầu tiên, enzyme alcalase được thêm vào trong hỗn hợp phản ứng với lượng enzyme được bổ sung từ từ mỗi 10 µl/lần. Các mẫu tiếp theo được lấy trong thời gian 30, 60 và 120 phút sau khi bổ sung enzyme alcalase và được xử lý theo cách tương tự như mẫu đầu tiên. Phản ứng kết thúc sau thời gian 180 phút, hỗn hợp phản ứng được lọc qua giấy lọc KA-1, dịch lọc và bùn lọc thu được đem cân và phân tích hàm lượng chất khô.

Kết quả và thảo luận

Phân tích thành phần chất thải rắn chứa crôm

Qua tổng hợp số liệu phân tích, chúng tôi đưa ra mẫu đại diện chất thải rắn chứa crôm cho các nhà máy thuộc da tại Việt Nam. Kết quả phân tích là trung bình cộng 3 mẫu thu được trên một nhà máy (các mẫu thu được theo phương pháp lấy mẫu chất thải rắn). Các chỉ số phân tích được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần chất thải rắn thuộc da chứa crôm.

Thông số	Đơn vị	Giá trị								
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Chất khô	%	87,6	75,9	75,3	68,1	77,6	69,8	85,4	81,2	87,4
Tro	% DM	20,0	7,3	9,0	8,8	10,4	9,2	8,7	11,3	19,5

Nitơ	% DM	10,93	15,81	13,25	15,65	12,35	16,11	14,52	10,97	12,93
Crôm	% DM	3,95	3,52	3,84	1,97	2,52	3,34	3,49	1,92	3,65
Titan	% DM	KPH	6,97	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
Sulfua	% DM	1,39	1,38	1,23	1,14	2,13	1,87	1,53	1,09	1,47
Crôm (VI)	mg/kg _{DM}	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3

*DM: khối lượng khô của mùn bào da thuộc chứa crôm.

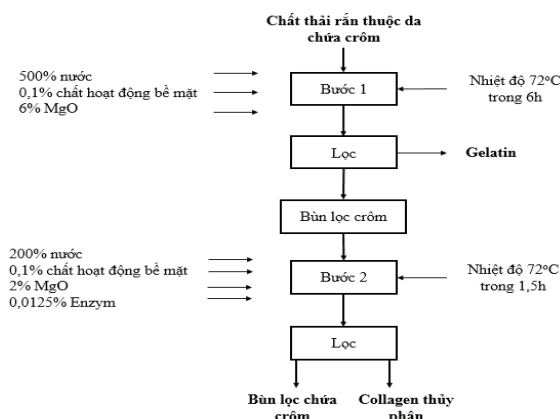
M1-9: ký hiệu mẫu mùn bào thuộc da chứa crôm được thu thập từ 9 cơ sở thuộc da trên cả nước.

KPH: không phát hiện.

Từ số liệu phân tích, chúng tôi rút ra một số nhận xét sau: mẫu mùn bào từ 9 cơ sở thuộc da trong cả nước (đã nêu cụ thể ở mục “Vật liệu và phương pháp nghiên cứu”) đều có chứa crôm. Thành phần của chất thải rắn có sự khác nhau về chủng loại và phần trăm các chất, điều này phụ thuộc vào loại da thuộc, hóa chất sử dụng và phương pháp thuộc da. Ngoài crôm, chúng tôi còn phát hiện trong một mẫu chứa titan. Như vậy các doanh nghiệp thuộc da Việt Nam chủ yếu sản xuất từ da nguyên liệu nội địa và nhập ngoại nên hầu hết sử dụng muối phức của crôm để thuộc da. Các doanh nghiệp FDI, liên doanh sử dụng nguyên liệu từ da bán thành phẩm (wetblue) nhập ngoại từ các nguồn khác nhau nên trong thành phần xuất hiện oxit titan, đây cũng có thể do nhu cầu thay thế một phần crôm trong quá trình thuộc da để giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Ảnh hưởng của n-butylamin tới sự thủy phân của mùn bào da thuộc chứa crôm

Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crom đang được áp dụng trên thế giới được mô tả trong sơ đồ dưới đây:

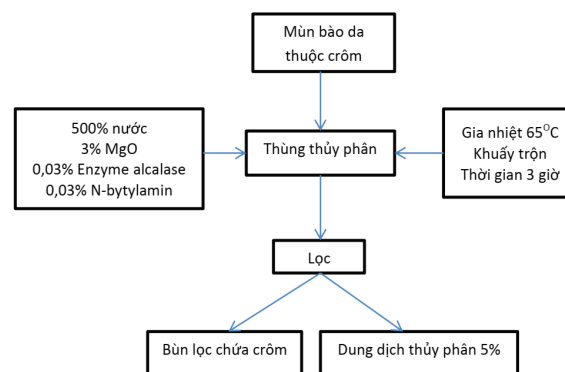


Hình 1. Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn chứa crôm hiện tại (% dựa trên khối lượng khô của chất thải rắn thuộc da chứa crôm).

Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm sử dụng xúc tác enzyme đã biết thường sử dụng phương pháp thủy phân hai giai đoạn. Giai đoạn 1: sử dụng 500% nước so với khối lượng mùn bào da thuộc làm môi trường thủy phân được bổ sung MgO (tạo ra môi trường pH=8,0-9,0) thủy phân một phần protein không liên kết và liên kết yếu với crôm trong chất thải rắn. Thời gian để thực hiện công đoạn này khoảng 6 giờ và dung dịch sau thủy phân có chứa nồng độ protein 4,5-5,0% được lọc để thu hồi dung dịch protein và bùn lọc chứa crôm. Giai đoạn 2: bùn lọc chứa crôm được hòa loãng với 200% nước được bổ sung MgO tạo môi trường kiềm tiếp tục được thủy phân lần 2 với xúc tác enzyme để phân giải protein trong liên kết crôm -

collagen. Sau khoảng 1,5-2,0 giờ, tiến hành lọc hỗn hợp thủy phân để thu hồi dung dịch protein và bùn chứa crôm. Dung dịch protein từ hai giai đoạn được cô đặc đến hàm lượng protein nhất định (thông thường 30%) trước khi sử dụng trong các lĩnh vực khác, bùn lọc chứa crôm tiếp tục được xử lý để thu hồi Cr_2O_3 hoặc sử dụng trong các lĩnh vực khác. Phương pháp xử lý hai giai đoạn này sử dụng một lượng nước lớn (700% so với khối lượng mùn bào da thuộc chứa crôm) làm môi trường thủy phân nên tốn kém năng lượng trong khâu lọc và cô đặc dung dịch protein tới 30%. Phương pháp này đòi hỏi chất thải rắn chứa crôm có kích thước <4,8 mm mới cho kết quả tối ưu, do vậy tốn thêm chi phí xử lý cơ học chất thải rắn trước khi xử lý hóa học. Việc sử dụng MgO tạo môi trường kiềm khó kiểm soát pH<8,5 làm tan một lượng nhỏ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vào dung dịch thủy phân và lượng muối tạo bởi MgO làm tăng hàm lượng muối vô cơ trong sản phẩm thu hồi nên làm giảm giá trị sử dụng. Hàm lượng crôm trong sản phẩm protein thu hồi ở mức cao >20 ppm, do vậy không thể dùng làm nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác.

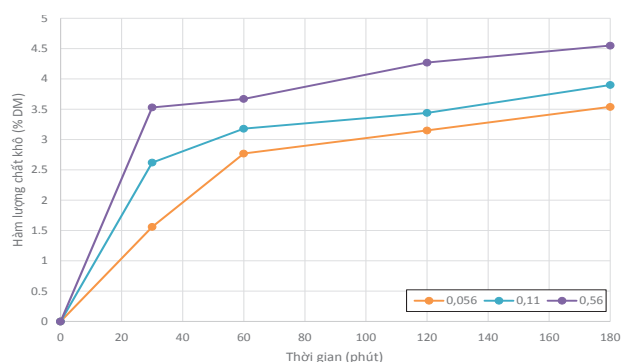
Để khắc phục nhược điểm của quy trình trên, cần xây dựng một quy trình tái chế với tiêu chí giảm lượng muối vô cơ để nâng cao chất lượng protein thu hồi, rút ngắn thời gian xử lý, giảm năng lượng tiêu thụ để giảm giá thành sản phẩm. Từ quan điểm này, chúng tôi đã xây dựng quy trình tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm một giai đoạn như sau:



Hình 2. Quy trình công nghệ tái chế chất thải rắn chứa crôm đề xuất (% dựa trên khối lượng khô của chất thải rắn thuộc da chứa crôm).

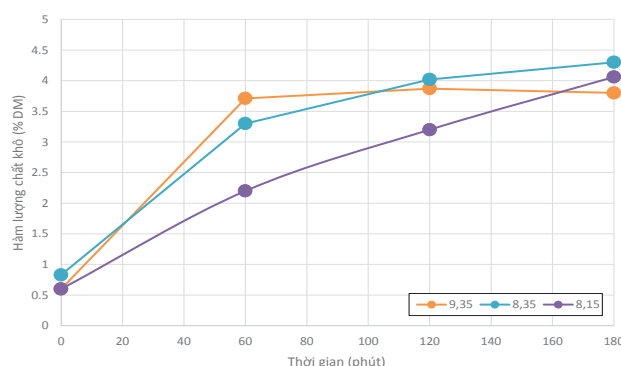
Quy trình được tóm tắt như sau: cấp chất thải rắn thuộc da chứa crôm vào thùng thủy phân; hòa MgO (độ tinh khiết 75-80%) với 500% lượng nước so với khối lượng chất thải rắn thuộc da chứa crôm, đồng thời khuấy trộn; bổ sung enzyme alcalase mỗi 10 µl/lần (Novo Nordich, 2,5 AU/g); điều chỉnh pH hỗn hợp trong khoảng 8,2-8,5 bằng n-butylamin; tiếp tục bổ sung enzyme alcalase tới khi quá trình thủy phân xảy ra hoàn toàn. Sau 2-4 giờ, bổ sung axit acetic để đưa độ pH dung dịch thủy phân trong giới hạn pH=6,0-6,5, đồng thời khuấy trộn trong khoảng thời gian 30 phút kết hợp duy trì nhiệt độ; tiến hành lọc hỗn hợp thủy phân bằng vải lọc có kích thước 0,25 µm. Sử dụng phương pháp lọc chân không để tăng vận tốc lọc; cô đặc dung dịch thủy phân và sấy khô thu hồi gelatin.

Quá trình thực hiện được lặp lại nhiều lần, xác định giá trị tối ưu về nồng độ n-butylamin, enzyme alcalase. Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ enzyme và pH tới tốc độ thủy phân được thể hiện trên các hình 3 và 4.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ enzyme tới tốc độ thủy phân ở nhiệt độ 65°C, pH=8,2-8,5.

Nồng độ enzyme alcalase (2,5 AU/g) được bổ sung lần lượt là 0,056%; 0,11%; 0,56% (% chất khô của mùn bào).



Hình 4. Ảnh hưởng của pH tới tốc độ thủy phân tại nhiệt độ 65°C, nồng độ enzyme alcalase sử dụng 0,56%.

pH của dung dịch thủy phân lần lượt là pH=9,35; 8,35; 8,15.



Thủy phân mùn bào da thuộc trong phòng thí nghiệm.

Dung dịch thủy phân sau lọc được cô đặc tới 30% nồng độ chất khô trước khi gelatin hóa bằng nhiệt. Gelatin sấy khô được phân tích thành phần, kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Hàm lượng tro trong các sản phẩm thủy phân giảm đáng kể so với công nghệ đã biết (từ 25% ban đầu xuống 7% trong giai đoạn thủy phân đầu tiên và từ 15% xuống 3% trong giai đoạn thứ hai). Hàm lượng tro giảm cho sản phẩm chất lượng cao hơn. Bùn lọc chứa hàm lượng crôm cao, do đó tạo điều kiện cho quá trình tái chế crôm. Khi cô đặc các dung dịch thủy phân, có thể thu hồi bazơ hữu cơ bằng phương pháp ngưng tụ, tái sử dụng và làm giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm gelatin.

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp thử	Kết quả	Ghi chú
1	Độ ẩm (%)	TCVN 8900-2:2012	13,91	
2	Hàm lượng tro tổng số (%)	TCVN 8900-2:2012	0,04	
3	Hàm lượng chì (Pb, mg/kg)	AOAC 2015.01	Không phát hiện (LOD=0,03)	Đã được Trung tâm Quatest1 kiểm định
4	Hàm lượng asen (As, mg/kg)	AOAC 2015.01	0,09	
5	Hàm lượng cadimi (Cd, mg/kg)	AOAC 2015.01	Không phát hiện (LOD=0,01)	
6	Hàm lượng thủy ngân (Hg, mg/kg)	AOAC 2015.01	0,05	
7	Hàm lượng crôm (Cr, mg/kg)	AOAC 2015.01	0,56	
8	Hàm lượng SO ₂ (mg/kg)	TCVN 12272:2018	0,0	

Kết luận

Qua nghiên cứu chúng tôi rút ra một số kết luận sau: sử dụng n-butylamin thay thế một phần MgO trong quy trình công nghệ một giai đoạn sẽ rút ngắn thời gian thủy phân xuống dưới 3 giờ (phương pháp thủy phân hai giai đoạn là 6-8 giờ), làm giảm 20% giá thành sản phẩm thủy phân; gelatin thu hồi (độ ẩm <15%; hàm lượng tro <2%; Pb <0,5 mg/kg; As <0,5 mg/kg; Pt <0,1 mg/kg; Cr <1 ppm) đạt QCVN-4-21:2011/BYT nên có thể sử dụng làm nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác như sản xuất phân bón, chất kết dính... Nghiên cứu này mở đường cho việc tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm mà từ trước đến nay Việt Nam chưa có.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hiệp hội Da giày - Túi xách Việt Nam (2017), *Sổ liệu ngành năm 2017*.
- [2] Vũ Ngọc Giang (2014), *Cẩm nang kỹ thuật chuyên ngành thuộc da*, Viện Nghiên cứu Da - Giày, Bộ Công Thương.
- [3] M.M. Taylor, E.J. Diefendorf, W.N. Marmen (1991), "Efficiency of enzymic solubilization of chrome shavings as influenced by choice of alkalinity - inducing agents", *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **86**, pp.199-208.
- [4] T. Imai, H. Okamura (1991), "Studies on Incineration of Chrome Leather Waste", *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **86**, pp.281-294.
- [5] W.F. Happich (1972), "Recovery of Proteins from Lime Sulphide Unhairing Effluents", *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **67**, pp.229-231.
- [6] K. Kolomaznik, M. Ladek, F. Langmaier, D. Janacova, M. Taylor (1999), "Experience in industrial practice of enzymatic dechromation of chrome shavings", *Jalca*, **94**, pp.55-63.
- [7] Karel Kolomaznik (2001), *UNIDO Consultant & M. Viswanathan, National Expert, Enzymatic digestion of chrome shavings*, United Nations Industrial Development Organization.
- [8] C.M. Kietly, I. Hopkinson, M.E. Grant Molecular (1993), *Genetic and Medical Aspects*, New York: Wiley Liss Inc, pp.103-147.
- [9] Pavel Kocurek, Hana Vaskova, Karel Kolomaznik, Michaela Barinova (2014), *Determination of hexavalent chromium in products of leather industry*.
- [10] M. Sivaparthi, K. Suseela, S.C. Nanda (1986), *Purification and Properties of Pseudomonas Aeruginosa Protease Causing Hydrolysis of Chrome Shaving Leather Sci*.
- [11] B. Steinmann, P.M. Royce, A. Furga, S. Molecular (1993), *Genetic and Medical Aspects*, New York: Wiley-Liss Inc, pp.351-407.
- [12] Internationa Standart, ISO 662:1998.
- [13] Tiêu chuẩn quốc gia, TCVN 8900-2:2012, Phụ gia thực phẩm - xác định các thành phần vô cơ - phần 2: hao hụt khối lượng khi sấy, hàm lượng tro, chất không tan trong nước và chất tan trong axit.
- [14] Tiêu chuẩn quốc gia, TCVN 12272:2018.
- [15] Internationa Standart, ISO17075-1:2017, Leather - Chemical determination of chromium(VI) content in leather (ISO 17075-1:2017).
- [16] Tiêu chuẩn quốc gia, TCVN 9458:2012, ASTM D4503-08, Chất thải rắn - phương pháp hòa tan bằng Lithi metaborat nóng chảy.

Nghiên cứu chế tạo sợi polystyrene bằng phương pháp kéo sợi ly tâm (centrifugal spinning)

Nguyễn Kim Điện^{1*}, Phạm Ngọc Sinh², Huỳnh Đại Phú^{1, 2, 3}

¹Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia vật liệu polymer và composite, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

³Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 12/3/2019; ngày chuyển phản biện 20/3/2019; ngày nhận phản biện 2/5/2019; ngày chấp nhận đăng 30/5/2019

Tóm tắt:

Sợi Polystyrene (PS) được chế tạo bằng phương pháp kéo sợi ly tâm (centrifugal spinning) - một kỹ thuật chế tạo sợi đơn giản và hiệu quả, năng suất cao. Trong nghiên cứu này, sự ảnh hưởng của nồng độ polymer, dung môi và tốc độ ly tâm đến hình dạng và tính chất sợi thu được đã được đánh giá dựa trên sự phân bố màng sợi và hình thái của sợi PS tạo thành, được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM). Sợi có cấu trúc đồng nhất và nhỏ nhất, với đường kính trung bình 3,94 μm , được tạo ra bằng dung dịch PS trong dung môi tetrahydrofuran (THF) với nồng độ 22 wt%, dưới tốc độ quay 15.000 vòng/phút. Các kết quả cho thấy, kéo sợi ly tâm là một kỹ thuật hiệu quả để chế tạo sợi từ dung dịch polymer.

Từ khóa: nồng độ polymer, phương pháp centrifugal spinning, sợi polystyrene, tốc độ ly tâm.

Chỉ số phân loại: 2.5

Fabrication and characterisation of polystyrene fibers via centrifugal spinning method

Kim Dien Nguyen^{1*}, Ngoc Sinh Pham², Dai Phu Huynh^{1, 2, 3}

¹Faculty of Materials Technology, University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

²Key Laboratory of Polymer and Composite Materials, University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

³Polymer Research Center, University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City

Received 12 March 2019; accepted 30 May 2019

Abstract:

Polystyrene (PS) fibers were fabricated with a novel centrifugal spinning method. The centrifugal spinning is a facile and effective fiber fabrication technique with a high productivity. In this study, the influences of polymer concentration, solvent, and rotational speed on the formation and morphology of PS fibers were evaluated using scanning electron microscopy. The smoothest and smallest fibers, with an average diameter of 3.94 μm , were generated using the PS/THF solution of 22 wt% under a rotational speed of 15,000 rpm. The results indicated that centrifugal spinning is an effective technique to fabricate fibers from polymer solutions.

Keywords: centrifugal spinning, polymer concentration, polystyrene fiber, rotational speed.

Classification number: 2.5

Đặt vấn đề

Polystyrene (PS) là một polymer nhiệt dẻo, có khả năng hòa tan trong nhiều loại dung môi khác nhau. Với ưu điểm đó, PS là loại nhựa được lựa chọn nhiều trong các phương pháp chế tạo vật liệu sử dụng dung dịch polymer hòa tan. Năm 2003, K.H. Lee đã nghiên cứu chế tạo thành công sợi PS bằng phương pháp kéo sợi điện trường (Electrospinning) từ dung dịch PS hòa tan trong dung môi

tetrahydrofuran (THF) và dimethylformamide (DMF) [1]. Năm 2012, J. Lin Shang và các cộng sự tiếp tục nghiên cứu chế tạo thành công màng vải không dệt từ sợi PS trong hỗn hợp dung môi THF và DMF, đưa ra ứng dụng cụ thể trong màng lọc tách và hấp thụ dầu [2]. Nhưng cũng chỉ dừng lại ở nghiên cứu phòng thí nghiệm do phương pháp Electrospinning bị hạn chế ứng dụng vì cần sản xuất ở hiệu điện thế cao, năng suất sản xuất thấp và bị giới hạn loại dung môi hòa tan [3-5].

*Tác giả liên hệ: Email: diensms@gmail.com

Cùng với sự phát triển của khoa học, phương pháp kéo sợi ly tâm (centrifugal spinning hoặc forcespinning) được ra đời trên nguyên lý của phương pháp kéo sợi dựa trên lực quay ly tâm, đã và đang được nghiên cứu ứng dụng rất nhiều trong lĩnh vực vải sợi. Hiệu quả tạo sợi được nâng cao do khả năng kiểm soát quá trình đơn giản hơn, được tối ưu hóa, thay thế lực điện trường bằng lực ly tâm [6]. Công nghệ kéo sợi ly tâm được Tập đoàn Công nghệ FibeRio giới thiệu trước công chúng vào tháng 3/2010 với tên gọi là Forcespinning [7], sử dụng lực ly tâm để chế tạo sợi kích thước nano-micromet. Phương pháp này sau đó được đưa vào sử dụng rộng rãi để chế tạo sợi từ các loại polymer như polyamide [8], polycaprolactone [9], polyacrylonitrile [10], poly(vinylidene fluoride) [11].

Trong quá trình tạo sợi bằng phương pháp kéo sợi ly tâm, rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của sợi thành phẩm như: nồng độ dung dịch, loại dung môi sử dụng, tốc độ ly tâm... Để đạt được sợi có hình dạng, kích thước và tính chất mong muốn, các yếu tố nêu trên cần phải được khảo sát để tìm ra bộ thông số phù hợp. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố nêu trên đến hình dạng và cấu trúc của sợi PS thu được, từ đó đưa ra bộ thông số tối ưu để chế tạo sợi PS bằng phương pháp kéo sợi ly tâm.

Thực nghiệm

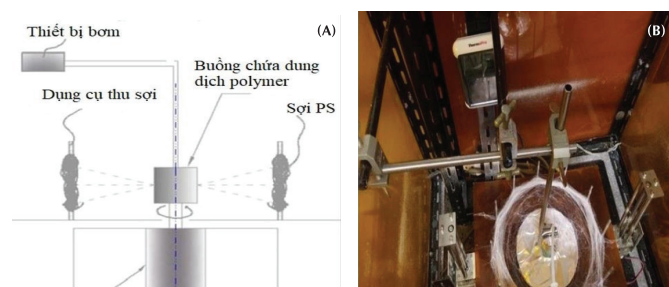
Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: polymer polystyrene ($M_w=180.000$ g/mol, Wako), dung môi dichloromethane ($M_w=84,93$ g/mol, $d=1,33$ g/ml, Sigma Aldrich), ethylacetate ($M_w=88,11$ g/mol, $d=0,9$ g/ml, Sigma Aldrich), tetrahydrofuran ($M_w=72,11$ g/mol, $d=0,89$ g/ml, Sigma Aldrich).

Thiết bị sử dụng để chế tạo gồm: bộ thiết bị kéo sợi ly tâm (hình 1), cân phân tích, tủ sấy, máy khuấy từ, một số dụng cụ thủy tinh cơ bản của phòng thí nghiệm.

Thiết bị phân tích, đánh giá được sử dụng gồm: kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) S4800 Hitachi dùng để quan sát hình dạng, kích thước sợi tạo thành. Đường kính sợi thu được sau quá trình kéo sợi ly tâm được xác định bằng phần mềm Image-J.

Quy trình chế tạo:

Chuẩn bị dung dịch polystyrene PS: PS được hòa tan trong các dung môi khác nhau là dichloromethane (DCM), ethylacetate (EA) và tetrahydrofuran (THF) với các nồng độ tương ứng 14 wt%, 18 wt%, 22 wt% theo khối lượng PS. Cho PS vào các dung môi với nồng độ



Hình 1. Mô tả sơ đồ quá trình tạo sợi bằng thiết bị kéo sợi ly tâm (A) và ảnh thiết bị kéo sợi ly tâm (B).

như trên trong các lọ thủy tinh có nắp vặn. Sau đó sử dụng máy khuấy từ để hòa tan PS ở nhiệt độ phòng trong vòng 24 giờ để PS hòa tan hết trong các dung môi tạo dung dịch đồng nhất.

Tạo sợi PS bằng phương pháp kéo sợi ly tâm thực hiện trên thiết bị (hình 1B): Dung dịch PS hòa tan hoàn toàn được cho vào xylanh 10 ml và đặt vào thiết bị bơm. Sau khi tiêm hết dung dịch PS vào buồng quay ly tâm, tiến hành quá trình kéo sợi ly tâm. Các mẫu sợi PS được thu trên các dụng cụ thu (các trụ inox được đặt xung quanh buồng quay ly tâm, còn gọi là bản thu sợi).

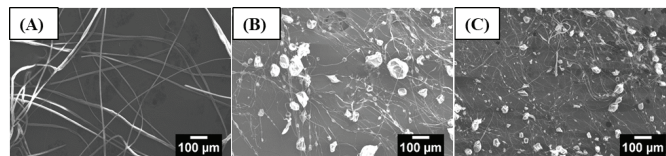
Các thông số được giữ nguyên trong quá trình phun tạo sợi bao gồm: khoảng cách từ vòi phun đến bản thu sợi $L=15$ cm, tốc độ nhập liệu $v_b=100$ ml/h, nhiệt độ thí nghiệm 25°C và độ ẩm tương đối của môi trường 45-50%.

Kết quả và thảo luận

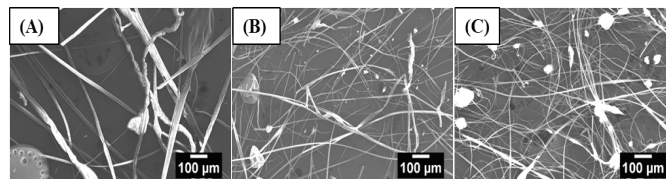
Ảnh hưởng của nồng độ PS đến hình thái sợi thu được trong các loại dung môi khác nhau

Trong phần này, sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch PS tương ứng với những loại dung môi khác nhau được khảo sát và đánh giá. Dung dịch với nồng độ PS 14 wt%, 18 wt% và 22 wt% được sử dụng để tạo sợi với tốc độ ly tâm là $v_r=15.000$ vòng/phút.

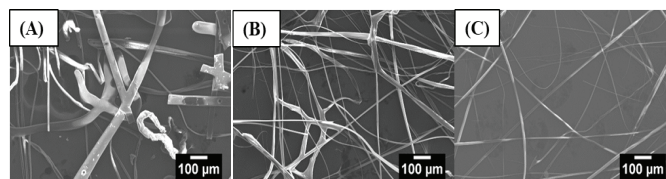
Hình 2, 3 và 4 trình bày các ảnh SEM của những màng sợi PS thu được từ dung dịch PS hòa tan trong các dung môi lần lượt DCM, EA, THF tại các nồng độ tương ứng 14 wt%, 18 wt% và 22 wt% theo khối lượng PS. Kết quả trên các ảnh SEM cho thấy, khi tăng nồng độ PS từ 14 wt% lên 18 wt% và 22 wt%, hình thái sợi PS tạo thành trong các dung môi khác nhau có sự khác nhau.



Hình 2. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 14 wt% hòa tan trong các dung môi DCM (A), EA (B) và THF (C).



Hình 3. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 18 wt% hòa tan trong các dung môi DCM (A), EA (B) và THF (C).



Hình 4. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 22 wt% hòa tan trong các dung môi DCM (A), EA (B) và THF (C).

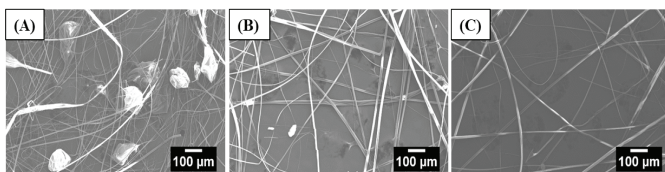
Cụ thể, ở nồng độ PS 14 wt%, màng sợi PS tạo thành từ dung môi DCM thu được kết quả tốt, trên màng sợi không có sự xuất hiện của hạt như khi sử dụng dung môi EA và THF (hình 2). Khi nồng độ dung dịch PS là 18 wt%, màng sợi tạo thành từ dung môi EA và THF vẫn còn sự xuất hiện của hạt (hình 3). Trong khi đó tại nồng độ 22 wt% PS, màng sợi PS thu được ở cả ba dung môi đều không có sự xuất hiện của hạt. Tuy nhiên, màng sợi PS thu được từ dung môi DCM là không hoàn chỉnh, sợi bị biến dạng (hình 4).

Ba loại dung môi là DCM, EA và THF sử dụng trong nghiên cứu có sự khác nhau về áp suất bay hơi và tốc độ bay hơi. DCM là dung môi có tốc độ bay hơi cao nhất, dung môi EA và THF có tốc độ bay hơi thấp hơn. Do đó, có thể thấy rõ kết quả quá trình tạo sợi từ dung môi DCM ở nồng độ PS 14 wt% đã thu được màng sợi hoàn chỉnh không có sự xuất hiện của hạt (hình 2A), trong khi đó, với dung môi EA và THF, màng sợi đạt tốt chỉ với nồng độ PS ở 22 wt% (hình 4B, 4C) [12]. Kết quả này cho thấy, đối với dung môi bay hơi nhanh như DCM ở nồng độ PS thấp đã thu được màng sợi cho kết quả tốt.

Có thể thấy, nồng độ tối ưu tạo sợi của dung môi DCM là 14 wt% (hình 2A), của EA và THF là 22 wt% (hình 4B, 4C). Trong đó hình thái sợi tạo thành từ dung môi EA có sự khác biệt so với dung môi DCM và THF, sợi ở đây có hình dạng là dải ruy băng phẳng (flat ribbon fibers), sợi tạo thành có cấu trúc tương tự được tìm thấy trong nghiên cứu của S. Koombhongse và các cộng sự [13]. Điều này được giải thích dựa trên cơ chế tạo sợi trong quá trình bay hơi giai đoạn sau khi dòng polymer được phun ra khỏi đầu kim đến dụng cụ thu. Theo các nghiên cứu trước đây, sợi có cấu trúc dải ruy băng phẳng được hình thành khi sử dụng dung dịch có độ nhớt cao. Độ nhớt cao đẩy nhanh quá trình hóa rắn bề mặt sợi, cùng lúc đó dung môi thoát ra tại đầu kim gây ra hiện tượng sụp đổ một phần (collapsed), theo nghiên cứu của Koski và các đồng nghiệp [14]. Khi dung môi di chuyển qua đầu kim phun, có xu hướng thoát ra khỏi dòng polymer nhưng lượng dung môi không đủ ảnh hưởng đến bề mặt sợi đã ổn định trước đó, một lõi rỗng bắt đầu hình thành mà sau đó sụp đổ dọc theo sợi để tạo thành dải ruy băng phẳng.

Ảnh hưởng của tốc độ ly tâm đến hình thái và kích thước sợi thu được từ dung dịch PS 22 wt% với dung môi THF

Hình 5 trình bày ảnh SEM màng sợi PS thu được ở nồng độ PS 22 wt% trong dung môi THF khi thay đổi tốc độ ly tâm, giữ nguyên các thông số thí nghiệm khác trong suốt quá trình kéo sợi ly tâm. Ở tốc độ ly tâm là 9.000 vòng/phút, màng sợi PS thu được có sự xuất hiện của hạt. Khi tăng tốc độ quay lên 12.000 vòng/phút và 15.000 vòng/phút, màng sợi PS thu được không có sự xuất hiện của hạt.



Hình 5. Ảnh SEM của màng sợi PS thu được từ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF với tốc độ quay ly tâm 9.000 vòng/phút (A), 12.000 vòng/phút (B) và 15.000 vòng/phút (C).

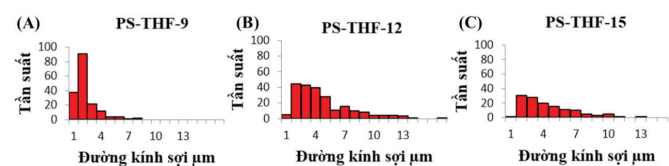
Với tốc độ ly tâm là 9.000 vòng/phút, màng sợi có sự xuất hiện của hạt (hình 5A), điều này gặp phải do lực quay chưa đủ lớn để quá trình quay tạo sợi tối ưu. Khi tốc độ quay đạt 12.000 vòng/phút, lực quay đủ lớn để quá trình phun tạo sợi thu được kết quả tốt (hình 5B). Kết quả này được giải thích dựa trên sự ảnh hưởng của lực ly tâm trong suốt quá trình phun tạo sợi [14, 15].

Bảng 1 trình bày kết quả đo đường kính trung bình của sợi thu được ở các tốc độ quay ly tâm 9.000 vòng/phút, 12.000 vòng/phút và 15.000 vòng/phút ứng với nồng độ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF.

Bảng 1. Đường kính sợi thu được của mẫu PS 22 wt% trong dung môi THF khi thay đổi tốc độ ly tâm.

Mẫu	Tốc độ quay (vòng/phút)	Đường kính sợi (μm)
PS-THF-9	9.000	1,82±1,28
PS-THF-12	12.000	4,25±2,85
PS-THF-15	15.000	3,94±2,40

Hình 6 thể hiện sự phân bố đường kính sợi của các màng sợi PS 22 wt% trong dung môi THF được chế tạo ở các tốc độ ly tâm khác nhau.



Hình 6. Sự phân bố đường kính sợi của các màng sợi PS 22 wt% trong dung môi THF với tốc độ ly tâm 9.000 vòng/phút (A) PS-THF-9, 12.000 vòng/phút (B) PS-THF-12 và 15.000 vòng/phút (C) PS-THF-15.

Khi tốc độ ly tâm tăng từ 12.000 vòng/phút lên 15.000 vòng/phút, một lượng lớn sợi tạo thành có đường kính phân bố trong khoảng rộng từ 2 μm đến 5 μm. Tốc độ ly tâm thấp hơn (tại 9.000 vòng/phút), các sợi thu được tập trung hơn với đường kính sợi phân bố trong phạm vi hẹp từ 1 đến 2 μm (hình 6). Khi tốc độ ly tâm tăng từ 9.000 vòng/phút đến 15.000 vòng/phút, đường kính trung bình của sợi tăng từ 1,82 μm lên 3,94 μm. Như vậy, khi tăng tốc độ ly tâm, sợi thu được có đường kính tăng [15, 16]. Điều này có thể giải thích dựa trên tốc độ hóa rắn của sợi sau khi ra khỏi đầu kim đến dụng cụ thu. Khi tốc độ ly tâm tăng, thời gian sợi thực hiện một chu trình từ lúc ra khỏi đầu kim đến dụng cụ thu được rút ngắn, quá trình hóa rắn của sợi diễn ra nhanh hơn dẫn đến sợi thu được có kích thước lớn hơn [17, 18].

Như vậy, thông qua nghiên cứu ảnh hưởng của loại dung môi, nồng độ PS trong dung môi và tốc độ ly tâm, đề tài đã thu được màng sợi PS có đường kính sợi trong vùng submicromet (micromet) và màng không còn xuất hiện hạt trên đó [15, 16]. Điều kiện tối ưu: nồng độ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF, tốc độ ly tâm 15.000 vòng/phút.

Kết luận

Các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc sợi PS như loại dung môi, nồng độ PS và tốc độ ly tâm đã được nghiên cứu. Dung môi quyết định khả năng bay hơi trong quá trình sợi ra khỏi đầu kim

đến dụng cụ thu nên khi sử dụng loại dung môi có khả năng bay hơi nhanh thì nồng độ tạo sợi tối ưu sẽ thấp hơn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với tốc độ ly tâm thấp, lực quay không đủ để quá trình phun sợi đạt hiệu quả, do đó cần khảo sát thêm tốc độ ly tâm cao hơn 15.000 vòng/phút để đánh giá rõ hơn về sự ảnh hưởng này. Sợi PS có cấu trúc ổn định, không còn sự xuất hiện của hạt đã được chế tạo bằng phương pháp kéo sợi ly tâm. Sợi có đường kính phân bố trong khoảng 1-5 μm được tạo thành từ dung dịch PS 22 wt% trong dung môi THF với tốc độ ly tâm là 12.000-15.000 vòng/phút. Ngoài ra, những thay đổi về hình thái và sự phân bố kích thước sợi còn chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố khác như: nhiệt độ môi trường, độ ẩm, khoảng cách phun tạo sợi... với sự tác động qua lại lẫn nhau. Việc nghiên cứu tổ hợp nhiều yếu tố ảnh hưởng như trên sẽ giải thích rõ hơn mối tương quan giữa phương pháp tạo sợi và hiệu quả tạo sợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K.H. Lee, H.Y. Kim, H.J. Bang, Y.H. Jung, S.G. Lee (2003), "The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers", *Polymer*, **44**(14), pp.4029-4034.
- [2] J. Lin Shang, B. Ding, J. Yang, J. Yu, S.S. Al-Deyab (2012), "Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup", *Marine Pollution Bulletin*, **64**(2), pp.347-352.
- [3] E. Stojanovska, E. Canbay, E.S. Pampal, M.D. Calisir, O. Agma, Y. Polat & A. Kilic (2016), "A review on non-electro nanofibre spinning techniques", *RSC Advances*, **6**(87), pp.83783-83801.
- [4] S. Padron, A. Fuentes, D. Caruntu, K. Lozano (2013), "Experimental study of nanofiber production through forspinning", *Journal of Applied Physics*, **113**(2), pp.024318.
- [5] K. Sarkar, C. Gomez, S. Zambrano, M. Ramirez, E. de Hoyos, H. Vasquez, K. Lozano (2010), "Electrospinning to forspinningTM", *Materials Today*, **13**(11), pp.12-14.
- [6] Z. Liu, Y. Liu, Y. Ding, H. Li, H. Chen & W. Yang (2013), "Tug of war effect in melt electrospinning", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **202**, pp.131-136.
- [7] R. Knizek and D. Karhankova (2016), "Advantages of a new manufacturing facility for the production of nanofiber", *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **10**(4), pp.426-430.
- [8] A. Valipouri, S.A.H. Ravandi & A. Pisevar (2015), "Optimization of the parameters involved in fabrication of solid state polymerized polyamide (SSP PA66) nanofibers via an enhanced electro-centrifuge spinning", *Journal of Industrial Textiles*, **45**(3), pp.368-386.
- [9] N.E. Zander (2015), "Formation of melt and solution spun polycaprolactone fibers by centrifugal spinning", *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(2), Doi: 10.1002/app.41269.
- [10] V.A. Agubra, D. De la Garza, L. Gallegos & M. Alcoutlabi (2016), "ForceSpinning of polyacrylonitrile for mass production of lithium ion battery separators", *Journal of Applied Polymer Science*, **133**(1), p.133.
- [11] B. Vazquez, H. Vasquez & K. Lozano (2012), "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes by forspinningTM", *Polymer Engineering & Science*, **52**(10), pp.2260-2265.
- [12] T. Jarusuwanapoom, W. Hongrojjanawiwat, S. Jitjaicham, L. Wannatong, M. Nithitanakul, C. Pattamaprom, P. Supaphol (2005), "Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers", *European Polymer Journal*, **41**(3), pp.409-421.
- [13] S. Koombhongse, W. Liu, D.H. Reneker (2001), "Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**(21), pp.2598-2606.
- [14] A. Koski, K. Yim and S. Shivkumar (2004), "Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning", *Materials Letters*, **58**(3-4), pp.493-497.
- [15] N. Obregon, V. Agubra, M. Pokhrel, H. Campos, D. Flores, D. De la Garza, M. Alcoutlabi (2016), "Effect of polymer concentration, rotational speed, and solvent mixture on fiber formation using forspinning[®]", *Fibers*, **4**(2), pp.20.
- [16] Y. Lu, Y. Li, S. Zhang, G. Xu, K. Fu, H. Lee, X. Zhang (2013), "Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process", *European Polymer Journal*, **49**(12), pp.3834-3845.
- [17] X. Zhang & Y. Lu (2014), "Centrifugal spinning: an alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost", *Polymer Reviews*, **54**(4), pp.677-701.
- [18] C.T. Casper, J.S. Stephens, N.G. Tassi, D.B. Chase & J.F. Rabolt (2004), "Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process", *Macromolecules*, **37**(2), pp.573-578.

Ứng dụng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ đánh giá ảnh hưởng thăng giáng mật độ điện tử đến các cấu trúc vi mô của màng dẫn proton trong pin nhiên liệu

La Lý Nguyên^{1,2,3}, Lâm Hoàng Hảo², Lê Viết Hải², Nguyễn Nhật Kim Ngân², Nguyễn Tiến Cường⁴, Lưu Anh Tuyên¹, Phan Trọng Phúc¹, Huỳnh Trúc Phương², Lê Quang Luân⁵, Nguyễn Thị Ngọc Huệ¹, Trần Duy Tập^{2*}

¹Trung tâm Hạt nhân TP Hồ Chí Minh, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

³Viện Công nghệ nano, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

⁴Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁵Trung tâm Công nghệ Sinh học TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 15/7/2019; ngày chuyển phản biện 18/7/2019; ngày nhận phản biện 20/8/2019; ngày chấp nhận đăng 26/8/2019

Tóm tắt:

Thăng giáng mật độ điện tử hiện diện khắp nơi trong dữ liệu cường độ tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS) nhưng ảnh hưởng rất lớn và nghiêm trọng đối với các cấu trúc được ghi nhận ở vùng vector tán xạ góc lớn, bởi vì đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử tại vùng này lớn hơn 90% tổng cường độ tán xạ. Vật liệu màng dẫn proton poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) ghép mạch poly(styrene sulfonic acid) (ETFE-PEM) chứa các cấu trúc vi mô với các kích thước khác nhau, gồm cấu trúc lamellar, cấu trúc vùng chuyển tiếp pha và cấu trúc vùng dẫn proton. Các cấu trúc này có mối quan hệ chặt chẽ với các tính chất của màng như tính dẫn proton, tính hấp thụ nước, độ bền cơ lý, độ bền hóa học, độ bền nhiệt và các tính chất khác nên có liên hệ với hiệu quả hoạt động và hiệu suất của pin nhiên liệu. Trong nghiên cứu này, các tác giả sử dụng mô hình Vonk bậc 6 (Vonc 6) để đánh giá thăng giáng mật độ điện tử ảnh hưởng đến các cấu trúc vừa nêu bằng phương pháp SAXS. Kết quả nghiên cứu cho thấy, thăng giáng mật độ điện tử ảnh hưởng mạnh đến bề dày vùng chuyển tiếp và cấu trúc vùng dẫn ion nhưng không đáng kể đối với cấu trúc lamellar.

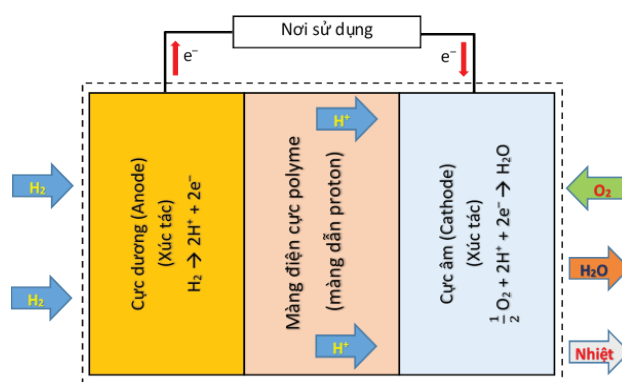
Từ khóa: ETFE-PEM, pin nhiên liệu, tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS), thăng giáng mật độ điện tử.

Chỉ số phân loại: 2.5

Mở đầu

Pin nhiên liệu màng dẫn proton (PEMFC) là thiết bị sản xuất điện năng trực tiếp từ nhiên liệu hydro thông qua các phản ứng điện hóa. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của PEMFC được mô tả ở hình 1, trong đó nhiên liệu hydro đi vào anode được xúc tác và tách thành các proton và electron [1]. Các proton sau đó đi qua màng dẫn proton (hay màng điện cực polymer - PEM) sang cathode, trong khi các electron đi ra mạch ngoài thành dòng điện. Tại cathode, proton và electron gặp oxy trong không khí tạo ra phản ứng sinh hơi nước và nhiệt theo công thức mô tả ở hình 1. Pin nhiên liệu đang là chủ đề nghiên cứu được quan tâm đặc biệt, vì nó giúp giảm sự phụ thuộc vào nguồn năng lượng hóa thạch và giảm ô nhiễm không khí do khi hoạt động PEMFC chỉ thải hơi nước và nhiệt ra môi trường. PEMFC có thể ứng dụng vào rất nhiều lĩnh vực trong đời sống với hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao (40-60%) như các nhà máy phát điện lớn, các thiết bị di động cầm tay, đặc biệt là các phương tiện giao thông vận tải như ô tô, tàu điện [1]. PEM là một trong những thành phần quan trọng nhất của PEMFC, có chức năng dẫn proton từ anode sang cathode và ngăn sự thâm thấu khí H_2 và O_2 qua màng.

*Tác giả liên hệ: Email: tdtap@hcmus.edu.vn



Hình 1. Nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu hydro.

Vật liệu màng dẫn proton hiện đang được sử dụng thương mại là Nafion của hãng DuPont. Tuy nhiên màng này có một số khuyết điểm như quy trình chế tạo phức tạp, tính dẫn proton giảm nhanh chóng khi độ ẩm (RH) thấp hoặc nhiệt độ cao và đặc biệt là giá thành rất cao [2]. Do đó có rất nhiều nghiên cứu đã được thực hiện để tạo màng PEM dựa trên các vật liệu nền khác như chuỗi hydrocarbon mạch thẳng,

Application of small-angle X-ray scattering to evaluate the impact of electron density fluctuation on the micro structures of proton exchange membrane in fuel cell

Ly Nguyen La^{1,2,3}, Hoang Hao Lam², Viet Hai Le²,
Nhat Kim Ngan Nguyen², Tien Cuong Nguyen⁴, Anh Tuyen Luu¹,
Trong Phuc Phan¹, Truc Phuong Huynh²,
Quang Luan Le⁵, Thi Ngoc Hue Nguyen¹, Duy Tap Tran^{2*}

¹Center for Nuclear Techniques, Vietnam Atomic Energy Institute

²University of Science, VNUHCM

³Institute for Nanotechnology (INT), VNUHCM

⁴University of Science, VNUHN

⁵Biotechnology Center of Ho Chi Minh City

Received 15 July 2019; accepted 26 August 2019

Abstract:

The electron density fluctuation is present everywhere in the small-angle X-ray scattering (SAXS) profiles, but it affects more strongly on the structures located in the high q -range because of its contribution more than 90% of total scattering intensity. Poly(styrenesulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) polymer electrolyte membranes (ETFE-PEMs) have hierarchical structures at different scale ranges, including lamellar structure, interfacial boundary, and conducting layer. These structures have a close relationship with the properties that the membranes express such as proton conductivity, water uptake, mechanical strength, chemical strength, thermal stability and other properties related to the efficiency and performance of the fuel cell. In this article, we used the Vonk grade 6 model (Vonk 6) to evaluate the effect of electron density fluctuation on the structures mentioned above. The result showed that the electron density fluctuation strongly affected the sizes of interfacial boundary and conducting layer but had an insignificant effect on the lamellar structure.

Keywords: electron density fluctuation, ETFE-PEM, fuel cell, small-angle X-ray scattering (SAXS).

Classification number: 2.5

mạch vòng hay mạch thớ, loại có fluor hoặc không có fluor trong phân tử để thay thế Nafion [3-5]. Trong các loại vật liệu mới đang được nghiên cứu thì poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) ghép mạch poly(styrene-sulfonic acid) (ETFE-PEM) nổi lên như là một ứng viên tiềm năng, bởi vật liệu này có giá thành cạnh tranh, được tổng hợp đơn giản bằng phương pháp chiếu xạ hạt nhân và có những tính chất phù hợp để sử dụng cho pin nhiên liệu [6, 7]. Những tính chất cần thiết của màng dẫn proton để pin nhiên liệu hoạt động hiệu quả và lâu dài bao gồm tính dẫn proton, tính hấp thụ nước, tính bền cơ học, tính bền nhiệt, bền hóa học, khả năng ngăn thấm thấu khí, và độ kết tinh. Những tính chất trên có liên quan mật thiết đến cấu trúc của màng như cấu trúc rỗng kích thước nano hoặc dưới nano, cấu trúc tinh thể, cấu trúc vô định hình, cấu trúc vùng chuyển tiếp, và cấu trúc vùng dẫn ion. Việc nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất của màng dẫn proton là rất quan trọng trong việc cải thiện và nâng cao hiệu suất, độ bền và khả năng hoạt động trong nhiều điều kiện khắc nghiệt khác nhau (độ ẩm thấp, nhiệt độ cao, hoạt động liên tục trong thời gian dài, và sự ảnh hưởng do các nhóm tự do xuất hiện trong quá trình hoạt động) của pin nhiên liệu.

Phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ (SAXS/USAXS) dựa vào hiện tượng giao thoa của các tia X sau khi tán xạ trên một cấu trúc có định hướng hoặc tuần hoàn tạo nên các đỉnh tán xạ tương tự như phương pháp XRD nhưng đo ở góc nhỏ hơn (độ góc tán xạ dưới 5°). Phương pháp SAXS/USAXS có ưu điểm lớn nhất để nghiên cứu cấu trúc của PEM, bởi vì phương pháp này có thể nghiên cứu cấu trúc đa pha, đa kích thước, đa hình dạng, sự tương tác và chuyển đổi qua lại giữa các pha, kích thước, và hình dạng khác nhau dựa vào các quy luật Porod, quy luật Guinier, mô hình Ruland, hàm tương quan mật độ điện tử, hàm phân bố mật độ chuyển tiếp, hay phân tích số liệu SAXS theo các mô hình toán học khác nhau [6-10]. Các nghiên cứu gần đây sử dụng phương pháp SAXS/USAXS chỉ ra rằng, ETFE-PEM có cấu trúc lamellar (hay còn gọi là cấu trúc lớp hoặc khối tầng) ở vùng vector tán xạ góc nhỏ, cấu trúc bề dày vùng chuyển tiếp pha (giữa pha tinh thể và pha vô định hình) ở vùng vector tán xạ góc nhỏ trung bình, và cấu trúc vùng dẫn proton ở vùng vector tán xạ góc lớn [6-9]. Trong vật liệu polyme, các thăng giáng mật độ điện tử do sự chuyển động nhiệt, do sai hỏng trong cấu trúc của tinh thể, và do sự hình thành cấu trúc vùng dẫn ion (cấu trúc nhóm polystyrene sulfonic acid đối với vật liệu ETFE-PEM) đóng góp khoảng hơn 90% cường độ vùng vector tán xạ góc lớn [10]. Do đó việc phân tích chi tiết các thông số cấu trúc vừa nêu chỉ có được sau khi loại trừ đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử. Trong nghiên cứu này, chúng tôi áp dụng phương pháp Vonk bậc 6 (Vonk 6) để tính toán thăng giáng mật độ điện tử và đánh giá sự ảnh hưởng của chúng đối với các cấu trúc vừa nêu.

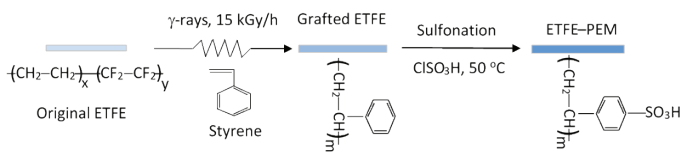
Thực nghiệm

Quy trình tổng hợp mẫu được mô tả ở hình 2, trong đó phim ETFE được chiếu xạ bằng tia gamma của nguồn Co⁶⁰ với suất liều 15 kGy/h trong 1 giờ với môi trường khí argon ở nhiệt độ phòng, rồi ngâm trong dung dịch styrene với dung môi là toluene ở 60°C để tạo thành ETFE ghép polystyrene được gọi là ETFE ghép mạch (Grafted-ETFE). Việc lựa chọn suất liều 15 kGy/h để kiểm soát hiệu ứng ghép mạch xảy ra cao nhất so với các hiệu ứng khác có thể xảy ra đồng thời như khâu mạch và cắt mạch.

Sau đó mẫu Grafted-ETFE được ngâm trong axit chlorosulfonic 0,2 M với dung môi là 1,2-dichloroethane ở 50°C trong 6 giờ, rồi rửa sạch bằng nước tinh khiết (200 ml) ở 50°C trong 24 giờ để thu được màng poly(styrene sulfonic acid) ghép mạch ETFE (ETFE-PEMs). Mức độ ghép mạch (GD) được xác định như sau:

$$GD(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad (1)$$

trong đó W_0 và W_g lần lượt là khối lượng của màng trước và sau khi trùng hợp ghép [6, 7]. Trong bài báo này, các mẫu ETFE ban đầu chưa chiếu xạ và màng ETFE-PEM có GD khác nhau, lần lượt là 19, 34 và 59% được nghiên cứu.



Hình 2. Quy trình tổng hợp mẫu ETFE-PEM bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi chiếu xạ tia gamma từ nguồn Co^{60} .

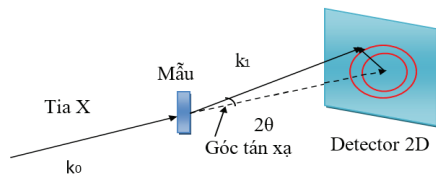
Thực nghiệm đo tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS) được tiến hành tại Viện Khoa học Vật liệu Quốc gia Nhật Bản (NIMS) trên 2 thiết bị phát tia X là Rigaku NANO-Viewer sử dụng bia phát tia X là Mo ($\lambda_u = 0,07$ nm) và thiết bị Bruker NanoSTAR sử dụng bia phát tia X là Cr ($\lambda_u = 0,23$ nm). Cường độ tán xạ ban đầu được ghi nhận bằng detector 2D, sau đó chuyển về cường độ 1D bằng phần mềm Igor Pro. Vector tán xạ q tổng hợp từ hai thiết bị trên có dải giá trị từ 0,1-10,5 nm^{-1} với vector tán xạ q được tính theo công thức:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

trong đó 2θ là góc tán xạ và λ là bước sóng của tia X tới. Quy trình đo mẫu chi tiết đã được nêu trong các công bố trước đây của nhóm [6, 7]. Khoảng cách tương quan d (hay còn gọi là kích thước tương quan hoặc Bragg-spacing) được tính theo công thức:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (3)$$

Công thức (3) cho thấy rằng, với giá trị vector tán xạ q càng lớn thì kích thước tương quan d tương ứng càng nhỏ và ngược lại. Với dải giá trị q đo được (0,1-10,5 nm^{-1}) thì kích thước tương quan $d = 0,6-63$ nm. Mô hình đo tán xạ tia X góc nhỏ được trình bày ở hình 3.



Hình 3. Mô hình thực nghiệm đo SAXS.

Kết quả và thảo luận

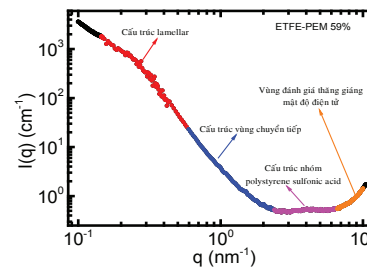
Hình 4 trình bày giản đồ tán xạ tia X góc nhỏ của màng dẫn proton ETFE-PEM với GD=59%. Các cấu trúc đặc trưng của ETFE-PEM thể hiện trong hình bao gồm cấu trúc lamellar ($q=0,1-$

0,6 nm^{-1} tương ứng $d=10,47-63$ nm), cấu trúc vùng chuyển tiếp ($q=0,6-2,5$ nm^{-1} tương ứng $d=2,51-10,47$ nm) và cấu trúc của nhóm polystyrene sulfonic acid ($q=2,5-6$ nm^{-1} tương ứng $d=1,05-2,51$ nm) [6, 7]. Cường độ SAXS giảm nhanh từ đỉnh cấu trúc lamellar tỷ lệ với $q^{-3,5}$ ngang qua cấu trúc vùng chuyển tiếp và gần như không đổi tại vị trí $q=2,5$ nm^{-1} . Cường độ SAXS chỉ hơi tăng nhẹ tại vị trí đỉnh cấu trúc nhóm polystyrene sulfonic acid ($q=4$ nm^{-1}) và sau đó tăng lên mạnh trong vùng $q=6-10,5$ nm^{-1} . Sự tăng lên của cường độ SAXS trong vùng $q=6-10,5$ nm^{-1} (amorphous halo) là do thăng giáng mật độ điện tử và cường độ pha vô định hình đặc trưng của vật liệu polymer [10]. Thăng giáng mật độ điện tử hiện diện khắp nơi trong toàn bộ phổ SAXS nhưng chỉ đóng góp đáng kể vào cường độ SAXS tổng tại vùng vector tán xạ góc lớn, nơi cường độ tán xạ từ các cấu trúc là nhỏ. Theo một số báo cáo trước đây [10] thì thăng giáng mật độ điện tử đóng góp tới 90% hoặc lớn hơn trong vùng giá trị q lớn đối với vật liệu polymer. Do đó đánh giá ảnh hưởng của thăng giáng mật độ điện tử đến các cấu trúc xuất hiện trong vùng q lớn và loại trừ chúng trước khi phân tích phổ SAXS là quá trình xử lý không thể bỏ qua. Có một số phương pháp đánh giá đóng góp của vùng thăng giáng mật độ điện tử trong cường độ SAXS tổng đã được trình bày trong các công bố của Bonart [11], Ruland [12] và Vonk [13]. Trong khi Bonart xem thăng giáng mật độ điện tử và cường độ pha vô định hình này là hằng số thì Ruland và Vonk đã đề xuất lần lượt theo các công thức thực nghiệm (4) và (5) như là hàm phụ thuộc vào vector tán xạ q :

$$I_{FI}(q) = FI \cdot e^{aq^2} \quad (4)$$

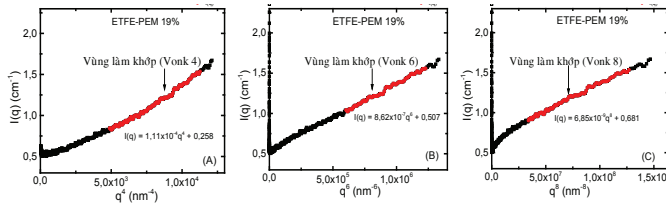
$$I_{FI}(q) = FI + Bq^m \quad (5)$$

trong đó FI là hệ số thăng giáng mật độ điện tử, a và B là các hệ số làm khớp, và số mũ m được gọi là bậc của công thức Vonk và nhận giá trị là các số chẵn (2, 4, 6, 8).



Hình 4. Giản đồ tán xạ tia X góc nhỏ của mẫu ETFE-PEM 59% và các cấu trúc đặc trưng bao gồm cấu trúc lamellar, cấu trúc vùng chuyển tiếp và cấu trúc nhóm polystyrene sulfonic acid.

Trong khi phương pháp Bonart và Ruland lần lượt đánh giá quá cao hoặc quá thấp thăng giáng mật độ điện tử thì trong phương pháp Vonk có thể linh hoạt sử dụng các bậc đa thức khác nhau bằng cách thay đổi giá trị m (2, 4, 6, 8) [10]. Theo công thức (5), hàm Vonk sẽ có dạng đường thẳng $y = Bx + FI$ với $x = q^m$ nên để tính các tham số B và FI thì phải làm khớp tuyến tính đồ thị $I(q)$ theo q^m . Hình 5 trình bày chi tiết đồ thị $I(q)$ theo q^m với $m = 4, 6, 8$ cho mẫu ETFE-PEM 19% và đánh dấu vùng làm khớp tương ứng cho mỗi bậc đa thức. Giá trị FI thu được từ hình 5 đối với $m = 4, 6, 8$ lần lượt là 0,258; 0,507 và 0,681. Như vậy việc sử dụng phương pháp Vonk với đa thức bậc càng lớn thì giá trị FI thu được càng lớn.

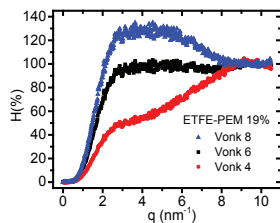


Hình 5. Đồ thị và vùng làm khớp bằng công thức Vonk 4 (A), Vonk 6 (B) và Vonk 8 (C) của mẫu màng dẫn proton ETFE-PEM 19%.

Tiếp theo, chúng tôi đưa ra hệ số đóng góp $H(\%)$ được định nghĩa là tỷ số của $I_{F1}(q)$ chia cho cường độ tán xạ tổng $I(q)$ như trình bày trong công thức (6):

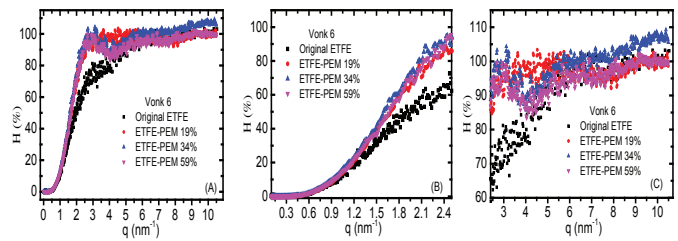
$$H(\%) = \frac{I_{F1}(q)}{I(q)} \times 100\% \quad (6)$$

Dựa vào các kết quả làm khớp ở hình 5, các giá trị $H(\%)$ của ETFE-PEM 19% được tính toán và trình bày ở hình 6 trong toàn dải giá trị vector tán xạ q . Kết quả hình 6 cho thấy rằng, công thức Vonk với $m=4$ (Vonc 4) hoặc 8 (Vonc 8) đánh giá $H(\%)$ quá thấp (50-80%) hoặc quá cao (100-130%), trong khi công thức Vonk với $m=6$ (Vonc 6) cho $H(\%)=80-100\%$ trong vùng giá trị vector góc lớn ($q=2-7 \text{ nm}^{-1}$). Hay nói cách khác, Vonc 6 cho kết quả hợp lý về sự đóng góp thăng giáng mật độ điện tử trong vật liệu polymer [10]. Kết quả tính toán tương tự cũng thu được đối với các mẫu còn lại. Do đó trong các phần tiếp theo của bài báo, chúng tôi sẽ sử dụng công thức Vonc 6 để tính toán và đánh giá ảnh hưởng của thăng giáng mật độ điện tử đến các cấu trúc vi mô của ETFE-PEM.



Hình 6. Sự đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử trên cường độ tán xạ tổng (H) của toàn bộ dải vector tán xạ của mẫu ETFE-PEM 19% được tính bằng hàm Vonc bậc 4, 6 và 8.

Kết quả tính toán giá trị H dựa vào công thức Vonc 6 đối với các mẫu ETFE-PEM có GD = 0, 19, 34 và 59% được trình bày ở hình 7. Hình 7 cho thấy giá trị $H < 2\%$ trong vùng $q=0,1-0,6 \text{ nm}^{-1}$, sau đó tăng nhanh chóng từ 2% đến khoảng 60-95% trong vùng $q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$ và đạt giá trị ổn định $\sim 100\%$ trong vùng $q=2,5-10,5 \text{ nm}^{-1}$. Kết quả trên cho thấy rằng, đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử là không đáng kể, có thể bỏ qua trong vùng giá trị vector tán xạ góc nhỏ ($q < 0,6 \text{ nm}^{-1}$) nhưng trở nên rất quan trọng trong vùng giá trị vector tán xạ góc lớn ($q > 2 \text{ nm}^{-1}$). Ngoài ra, kết quả làm khớp trình bày trong bảng 1 cho thấy rằng, giá trị $F1$ (0,507; 0,519; 0,436) của ETFE-PEM với GD = 19, 34, và 59% lần lượt lớn hơn khoảng 65, 69 và 42% so với mẫu ETFE ban đầu (0,307). Giá trị $F1$ của ETFE-PEM với GD = 19, 34, và 59% cao hơn mẫu ban đầu có thể giải thích do sự tăng lên của khối lượng vật liệu polystyrene sulfonic acid ghép mạch. Chú ý rằng, vật liệu ghép mạch đưa vào phim ban đầu hoàn toàn tồn tại ở dạng vô định hình.

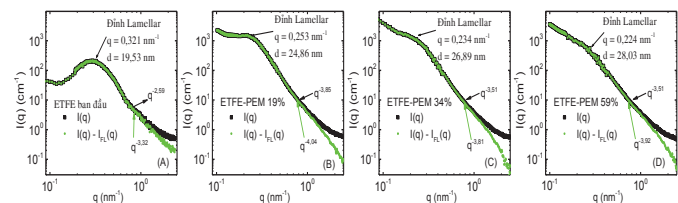


Hình 7. Đồ thị về sự đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử đến cường độ tán xạ tổng (H) của các mẫu ETFE-PEM có GD khác nhau khi được tính bằng hàm Vonc 6 trên toàn dải vector tán xạ (A) trong khoảng $q=0,1-2,5 \text{ nm}^{-1}$ (B) và $q > 2,5 \text{ nm}^{-1}$ (C).

Bảng 1. Các kết quả làm khớp của hàm Vonc 6 cho các mẫu ETFE-PEM có GD = 19%, 34% và 59%.

Mẫu	B	F1
ETFE ban đầu	$(5,26 \pm 0,12) \times 10^{-7}$	$0,307 \pm 0,007$
ETFE-PEM 19%	$(8,62 \pm 0,08) \times 10^{-7}$	$0,507 \pm 0,007$
ETFE-PEM 34%	$(9,90 \pm 0,48) \times 10^{-7}$	$0,519 \pm 0,026$
ETFE-PEM 59%	$(9,83 \pm 0,05) \times 10^{-7}$	$0,436 \pm 0,004$

Hình 8 trình bày cường độ SAXS trước ($I(q)$) và sau khi trừ thăng giáng mật độ điện tử ($I(q) - I_{F1}(q)$) của mẫu ETFE-PEM 59% trong vùng $q=0,1-2,5 \text{ nm}^{-1}$. Như đã trình bày ở hình 4, vùng giá trị q này chứa cấu trúc lamellar và cấu trúc vùng chuyển tiếp. Như mong đợi, vị trí ($q=0,234 \text{ nm}^{-1}$ tương ứng $d=26,89 \text{ nm}$) và hình dạng đỉnh lamellar không thay đổi sau khi trừ $I_{F1}(q)$, bởi vì đóng góp của $I_{F1}(q)$ trong vùng giá trị q này là rất nhỏ ($H < 2\%$, xem hình 7). Tuy nhiên, trong vùng hiện diện cấu trúc chuyển tiếp ($q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$), giá trị và độ dốc của $I(q)$ thay đổi một cách đáng kể và rõ ràng. Cụ thể là $I(q)$ thay đổi từ tỷ lệ với $q^{-3,5}$ sang $q^{-3,92}$ trước và sau khi trừ $I_{F1}(q)$. Sự thay đổi mạnh mẽ của $I(q)$ sau khi trừ $I_{F1}(q)$ trong vùng $q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$ cũng thu được đối với các mẫu còn lại. Theo quy luật Porod thì $I(q)$ trong khu vực này cho vật liệu 2 pha hoàn hảo sẽ tỷ lệ với q^{-4} [14, 15]. Tuy nhiên, trong vật liệu ETFE-PEM có cấu trúc đa pha này có sự hiện diện của vùng chuyển tiếp của 2 pha tinh thể và vô định hình, và sự thăng giáng của mật độ điện tử, do đó $I(q)$ không thể tỷ lệ với q^{-4} . Loại bỏ thăng giáng mật độ điện tử làm cho $I(q)$ tỷ lệ với q^n mà n tiến gần đến -4 (bảng 2) giúp cho việc xác định các cấu trúc khác được dễ dàng hơn. Hay nói cách khác, việc xác định bề dày vùng chuyển tiếp trong vùng $q=0,6-2,5 \text{ nm}^{-1}$ chỉ có thể thực hiện sau khi loại bỏ đóng góp của $I_{F1}(q)$.

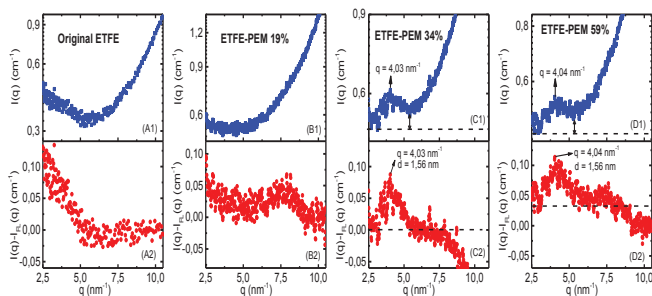


Hình 8. Cường độ SAXS trước ($I(q)$) và sau khi trừ thăng giáng mật độ điện tử ($I(q) - I_{F1}(q)$) của mẫu ETFE ban đầu (A), ETFE-PEM 19% (B), ETFE-PEM 34% (C) và ETFE-PEM 59% (D) trong vùng $q=0,1-2,5 \text{ nm}^{-1}$.

Bảng 2. Hệ số góc của đường Porod khi tính bằng hàm $\log(q)$ và $\log(I(q))$ cho các mẫu ETFE-PEM có GD = 19%, 34% và 59% trước và sau khi trừ ảnh hưởng của Vonk bậc 6.

Mẫu	Trước khi trừ Vonk 6	Sau khi trừ Vonk 6
ETFE ban đầu	-2,59±0,04	-3,32±0,03
ETFE-PEM 19%	-3,85±0,04	-4,04±0,03
ETFE-PEM 34%	-3,52±0,03	-3,81±0,02
ETFE-PEM 59%	-3,51±0,04	-3,92±0,02

Hình 9 trình bày cường độ SAXS trước (I_{F1} , 9A1, 9B1, 9C1, 9D1) và sau khi trừ I_{F1} (q) (9A2, 9B2, 9C2, 9D2) của các mẫu trong vùng $q=2,5-10,5 \text{ nm}^{-1}$. Trước khi trừ I_{F1} (q), cường độ $I(q)$ của mẫu ban đầu ETFE và ETFE-PEM 19% không có bất kỳ đỉnh tán xạ cực đại nào, trong khi các mẫu ETFE-PEM 34 và 59% xuất hiện đỉnh cực đại tại $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ tương ứng với kích thước tương quan $d \approx 1,57 \text{ nm}$. Đỉnh cực đại này được quy cho cấu trúc của nhóm polystyrene sulfonic acid [6, 7]. Hình dạng các đỉnh SAXS cực đại tại $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ (hình 9C1, 9D1) phân bố rộng cho thấy các nhóm polystyrene sulfonic acid có trật tự và tương quan yếu. Ngoài ra, đỉnh cực đại SAXS có hình dạng không đối xứng, tức là chân bên trái thấp hơn trong khi chân bên phải của đỉnh cao hơn do nằm trên nền của cường độ tán xạ lớn do thăng giáng mật độ điện tử và pha vô định hình. Sự phân bố bị biến dạng này khiến cho việc phân tích và xử lý đỉnh (như làm khớp hình dạng đỉnh, tính diện tích đỉnh và giá trị bề rộng tại một nửa chiều cao cực đại) trở nên khó khăn và kém chính xác. Sau khi loại trừ đóng góp của cường độ thăng giáng, hình dạng đỉnh đã trở nên cân bằng và nhọn hơn (hình 9C2, 9D2) nhưng vị trí đỉnh phổ không thay đổi. Ngoài ra, cường độ của đỉnh cực đại giảm đi rất nhiều (khoảng 95%) so với trước khi trừ I_{F1} (q). Kết quả trên cho thấy rằng, I_{F1} (q) ảnh hưởng đáng kể đến cường độ tán xạ tổng, hình dạng và phân bố đỉnh cực đại của $I(q)$ tại vùng giá trị vector tán xạ góc lớn ($q > 2,5 \text{ cm}^{-1}$).



Hình 9. Phổ thực nghiệm SAXS ban đầu ($I(q)$) và sau khi trừ thăng giáng tính theo Vonk 6 ($I(q) - I_{\text{F1}}(q)$) của các mẫu: ETFE ban đầu (A), ETFE-PEM 19% (B), ETFE-PEM 34% (C) và ETFE-PEM 59% (D).

Kết luận

Việc khảo sát các hàm Vonk có bậc khác nhau dựa trên thông số H (sự đóng góp của thăng giáng mật độ điện tử đến cường độ tán xạ tổng) cho thấy, hàm Vonk bậc 6 là phù hợp nhất để tính toán và đánh giá thăng giáng mật độ điện tử cho các mẫu màng dẫn proton ETFE-PEM. Kết quả cho thấy rằng, thăng giáng mật độ điện tử ảnh hưởng

manh mẽ đến cấu trúc bề dày vùng chuyển tiếp và cấu trúc vùng dẫn ion nhưng không đáng kể đối với cấu trúc lamellar. Ngoài ra, việc tính toán cấu trúc vùng chuyển tiếp chỉ có thể thực hiện sau khi trừ thăng giáng điện tử. Các giá trị thăng giáng mật độ điện tử từ F1 thay đổi theo mức độ ghép mạch bức xạ và theo quy trình tổng hợp mẫu. Việc loại bỏ thăng giáng mật độ điện tử đã làm rõ các đỉnh cấu trúc trong khu vực vector tán xạ góc lớn, giúp phân tích các đỉnh cấu trúc tại vùng này được chính xác hơn. Các nghiên cứu tiếp theo để tính toán định lượng giá trị bề dày vùng chuyển tiếp và mối liên hệ của chúng với độ bền cơ lý và mức độ phân tách pha sẽ được thực hiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan (2005), "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review", *Journal of Membrane Science*, **259**, pp.10-26.
- [2] D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, J.O. Thomas (2007), "Molecular dynamics studies of the nafion, dow and aciplex fuel-cell polymer membrane systems", *Journal of Molecular Modeling*, **13**, pp.1039-1046.
- [3] A. Baroutaji, J.G. Carton, M. Sajjia, A.G. Olabi (2016), "Materials in ETFE-PEM fuel cells", *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.
- [4] N.L. Garland, T.G. Benjamin, J.P. Kopasz (2008), "Materials issues in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Material Matters*, **34**, pp.85.
- [5] D. Sebastian, V. Baglio (2017), "Advanced materials in polymer electrolyte fuel cells", *Materials*, **10**, pp.1163-1166.
- [6] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, K. Yoshimura, Y. Oba, M. Ohnuma, Y. Katsumura, Y. Maekawa (2014), "Hierarchical structure-property relationships in graft-type fluorinated polymer electrolyte membranes using small- and ultrasmall-angle X-ray scattering analysis", *Macromolecules*, **47**, pp.2373-2383.
- [7] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Katsumura, and Y. Maekawa (2013), "Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE)-based graft-type polymer electrolyte membranes with different ion exchange capacities: relative humidity dependence for fuel cell applications", *Journal of Membrane Science*, **447**, pp.19-25.
- [8] T.D. Tap, D.D. Khiem, L.L. Nguyen, N.Q. Hien, L.Q. Luan, P.B. Thang, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Maekawa (2018), "Humidity and temperature effects on mechanical properties and conductivity of graft-type polymer electrolyte membrane", *Radiation Physics and Chemistry*, **151**, pp.186-191.
- [9] T.D. Tap, P.M. Hien, N.H. Anh, L.T. Anh, L.A. Tuyen (2015), "Study of lamellar structures of graft-type fluorinated proton exchange membranes by small-angle X-ray scattering: preparation procedures and grafting degree dependence for fuel application", *Science & Technology Development Journal*, **8**, pp.153-161.
- [10] N. Stribeck (2007), *X-ray Scattering of Soft Matter*, Springer, pp.118-119.
- [11] R. Bonart, E.H. Müller (1974), "Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering. I. Fundamentals", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **10**, pp.177-189.
- [12] W. Ruland (1971), "Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from porod's law", *Journal of Applied Crystallography*, **4**, pp.70-77.
- [13] C.G. Vonk (1973), "Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small-angle X-ray scattering", *Journal of Applied Crystallography*, **6**, pp.81-86.
- [14] G. Porod (1951), "Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen", *Kolloid-Z.*, **124**, pp.83-114.
- [15] M.H. Kim (2004), "Modified porod's law estimate of the transition-layer thickness between two phases: test of triangular smoothing function", *Journal of Applied Physics*, **37**, pp.643-651.

Ảnh hưởng của sự bổ sung hydroxyapatite đến các tính chất của xi măng glass ionomer

Huỳnh Ngọc Minh^{1*}, Huỳnh Thị Hồng Hoa^{1,2}, Nguyễn Thị Cẩm Nhung¹, Lưu Trần Thiên An¹,
Nguyễn Vũ Uyên Nhi¹, Đỗ Quang Minh¹

¹Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Trà Vinh

Ngày nhận bài 10/6/2019; ngày chuyển phản biện 18/6/2019; ngày nhận phản biện 20/8/2019; ngày chấp nhận đăng 26/8/2019

Tóm tắt:

Xi măng glass ionomer (glass ionomer cement - GIC) là một trong những loại xi măng nha khoa lý tưởng, vì vừa dùng để trám bít, bảo vệ vị trí sâu răng, vừa có tác dụng ngăn ngừa sâu răng tái phát, nhưng có nhược điểm là độ bền cơ không cao. Hydroxyapatite (HA) có tính sinh học tốt, đồng thời có thể cải thiện đặc tính cơ học của vật liệu khi bổ sung với hàm lượng thích hợp. Bài báo này trình bày sự ảnh hưởng của việc bổ sung bột HA với 5%, 10%, 15% khối lượng vào thành phần bột thủy tinh đến độ bền nén của vật liệu GIC khi ngâm trong 3 môi trường: nước khử ion (DW), nước bọt nhân tạo (AS), dung dịch giả thể người (SBF) và các tính chất khác. Kết quả cho thấy khi bổ sung HA, thời gian làm việc, thời gian đóng rắn của vữa xi măng kéo dài hơn, độ đục của GIC đóng rắn tăng. Sự thay đổi độ bền nén theo thời gian ngâm trong 3 môi trường của mỗi mẫu GIC tương tự nhau, nhưng độ bền nén của mẫu ngâm trong SBF cao hơn trong DW và AS. Hàm lượng HA bổ sung 10% và 15% làm độ bền nén giảm so với mẫu đối chứng B. Với mẫu GIC HA05, sự bổ sung với lượng phù hợp 5% HA đã cải thiện độ bền nén mẫu GIC B và nhất là cường độ 28 ngày. Ảnh SEM và kết quả EDX cho thấy mẫu GIC HA05 đóng rắn có cấu trúc đặc chắc hơn và sự xuất hiện tinh thể đặc trưng dạng bông xốp của HA cùng với tỷ lệ Ca/P = 1,68 trên bề mặt mẫu được ngâm trong dung dịch SBF. Những kết quả này thể hiện vai trò của HA trong việc cải thiện độ bền nén và hoạt tính sinh học của vật liệu GIC.

Từ khóa: hydroxyapatite, khả năng hoạt tính sinh học, xi măng glass ionomer.

Chỉ số phân loại: 2.5

Giới thiệu

GIC là loại xi măng họ “glass polyalkenoate (GPC)”, với thành phần bao gồm bột thủy tinh có tính kiềm (calcium fluoroaluminosilicate) và dung dịch của polyalkenoic acid với nước, được trộn bằng phương pháp thích hợp để tạo thành hỗn hợp vữa, sau đó đóng rắn nhanh chóng [1, 2]. Như vậy, về cơ bản phản ứng đóng rắn của GIC khi trộn bột và chất lỏng là phản ứng trung hoà giữa một base và một acid. Dung dịch acid của phần lỏng GIC có độ pH < 1,0, khi trộn với bột, hoà tan phần bề mặt ngoài của các hạt bột thủy tinh silicate, giải phóng các ion Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^{+} và F^{-} ... hình thành một lớp ion kim loại trên hạt bột, các ion trong thủy tinh được phóng thích và di chuyển. Lúc này, gel silica được tạo thành, các cation Ca^{2+} liên kết với nhiều anion (OH^{-}) của chuỗi polyacrylic acid tạo thành các liên kết ngang giữa các mạch polymer, làm cho hỗn hợp đóng rắn lại. Một số ion kết hợp với polyacid có tác dụng gel hoá. Trong khoảng thời gian 24-72 giờ, các ion Ca^{2+} vẫn còn tiếp tục liên kết, các muối bị hydrate hoá làm hợp chất càng cứng chắc. Các nhóm carboxyl cũng có khả năng liên kết các ion Ca^{2+} trên mô răng. Quá trình này tạo nên sự liên kết hoá học thực sự ở bề mặt tiếp xúc giữa vật liệu và mô răng. Nước đóng một vai trò quan trọng trong toàn bộ quá trình đóng rắn [3]. Đầu tiên, nước cung cấp độ dẻo trong giai đoạn thao tác và nước tác động qua lại với polyacid để cắt đứt mỗi nối hydrogen bên trong của các nhóm

carboxylic có tính acid và làm chúng có hoạt tính cao hơn để tham gia phản ứng với các hạt thủy tinh, giải phóng nhiều ion. Tiếp theo, nước là môi trường cho việc vận chuyển ion cần thiết cho phản ứng đóng rắn acid-base và giải phóng fluoride. Ngoài ra, một phần nước cũng liên kết hóa học với các sản phẩm phản ứng và cung cấp sự ổn định cho vật liệu phục hồi.

GIC là vật liệu trám răng có tính tương hợp sinh học tốt, sự đóng rắn chủ yếu dựa trên phản ứng hóa học, có khả năng tạo liên kết hóa học với mô răng, màu sắc, độ trong mờ phù hợp với men răng, khả năng giải phóng fluoride tốt giúp bảo vệ cấu trúc răng hiện tại và ngăn ngừa sâu răng tái phát [4, 5]. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của vật liệu này là khả năng chịu lực và khả năng chống mài mòn do nhai không cao so với vật liệu amalgam và nhựa composite hiện đại, nhạy với độ ẩm. Do đó, GIC thường không được lựa chọn để trám răng vĩnh viễn, nhất là răng sâu, thường chỉ định trám răng trẻ em, người già. Đến nay, vật liệu GIC luôn là vật liệu lý thú cho cả các nhà nghiên cứu cũng như sản xuất vật liệu, vì bên cạnh những tính chất ưu việt của nó, còn nhiều vấn đề thu hút sự thay đổi và cải tiến. Thực tế đã cho thấy, GIC ngày càng được sử dụng rộng rãi như một loại xi măng dán máo, cầu răng; vật liệu trám cho răng sữa, răng vĩnh viễn ở mọi lứa tuổi; tái tạo cùi răng cho phục hình; chất bảo vệ tủy và trám lót do có nhiều cải tiến về độ bền cũng như đặc tính lý hóa, cơ học và sinh học [2, 6].

* Tác giả liên hệ: Email: hnminh@hcmut.edu.vn

Effects of hydroxyapatite supplementation on properties of glass ionomer cement

Ngoc Minh Huynh^{1*}, Thi Hong Hoa Huynh^{1,2},
Thi Cam Nhung Nguyen¹, Tran Thien An Luu¹,
Vu Uyen Nhi Nguyen¹, Quang Minh Do¹

¹Faculty of Materials Technology,
University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City
²Tra Vinh University

Received 10 June 2019; accepted 26 August 2019

Abstract:

Glass ionomer cement (GIC) is one of the ideal dental cements because it is easy to use for filling, lining and adhesion restoration. GICs have good biocompatibility, caries prevention potential, chemical adhesion to mineralized tissues, but the disadvantage is poor mechanical properties. Hydroxyapatite (HA) has good biological properties, and could improve the mechanical properties of materials when added with the appropriate content. This paper will present the effect of adding HA powder at 5, 10, 15% mass into glass powder on the compressive strength of GIC materials when immersed in three environments: deionized water (DW), artificial saliva (AS), and simulated body fluid (SBF) and other properties. The results showed that when the HA powder was added, the working time and setting time of GIC mortar lasted longer, and the opacity of hardened GICs was increased. The change in compressive strength according to the curing time in three environments of each GIC sample was similar, but the compressive strength as of the sample soaked in SBF was higher than in DW and AS. The supplementary of HA at 10% and 15% content reduced the compressive strength as compared to the control sample B. With the GIC sample HA05, the suitable amount of HA addition at the 5% content improved the compressive strength, especially the 28-day strength. The apparent density of the sample HA05 was higher than that of control sample B. SEM images and EDX results showed that the cured GIC sample HA05 had a more dense structure and the appearance of characterized cotton crystal cluster of HA with the Ca/P ratio = 1.68 on the surface of the soaked sample in SBF. These results demonstrated the role of HA in improving the compressive strength and the bioactivity of GIC materials.

Keywords: bioactivity, glass ionomer cement, hydroxyapatite.

Classification number: 2.5

Nhiều tác giả nghiên cứu việc đưa các chất độn khác nhau như các loại bột kim loại (bạc, thép không gỉ...), các loại sợi carbon, sợi thủy tinh aluminosilicate hoặc các loại bột vô cơ (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , forsterite [7], HA, bột thủy tinh hoạt tính sinh học [8]) vào thành phần thủy tinh polyalkenoate để cải thiện tính chất cơ học và các tính chất khác của GIC. Ngoài ra, nếu GIC có hoạt tính sinh học thì các ứng dụng có thể của GIC sẽ trở nên rộng rãi hơn rất nhiều [8].

HA có công thức $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ với tỷ lệ canxi trên photpho là 1,67. HA có thành phần hóa học và cấu trúc tinh thể tương tự như apatite trong hệ xương của con người nên rất phù hợp để thay thế và tái tạo xương. HA đóng một vai trò quan trọng trong các ứng dụng chỉnh hình do các đặc tính dẫn truyền xương và hoạt tính sinh học thuận lợi của nó. GIC kết hợp với HA đã cho thấy sự cải thiện tính tương thích sinh học và tính chất vật lý. Các hạt HA trên bề mặt GIC tạo điều kiện cho phản ứng hoạt tính sinh học xảy ra khi tiếp xúc với các mô xương xung quanh. GIC còn cho thấy có sự tương tác với HA thông qua các nhóm carboxylate trong polyacid. Do đó, việc kết hợp HA với GIC không chỉ cải thiện khả năng tương thích sinh học của GIC, mà với tỷ lệ HA thích hợp còn có khả năng tăng cường các tính chất cơ học và không làm ảnh hưởng xấu đến các đặc tính khác [9, 10].

Trong đề tài C2017-20a-01 của chúng tôi về vật liệu GIC sử dụng bột thủy tinh hệ calcium fluoroaluminosilicate, nhiều nghiên cứu để cải thiện các tính chất của hệ vật liệu này đã được thực hiện, trong đó có việc bổ sung bột HA tổng hợp với các hàm lượng 0%, 5%, 10%, 15% vào thành phần bột thủy tinh. Bài báo này trình bày sự ảnh hưởng của việc bổ sung HA đến độ bền nén của vật liệu khi ngâm trong 3 môi trường: môi trường thứ nhất là môi trường ngâm đơn giản và được nghiên cứu phổ biến là nước khử ion (deionized water - DW), môi trường thứ hai là nước bọt nhân tạo mô phỏng môi trường miệng (artificial saliva - AS) và môi trường thứ ba là chất lỏng giả dịch thể người để mô phỏng môi trường dịch nước (simulated body fluid - SBF). Ngoài ra, các tính chất như thời gian đông rắn của vữa xi măng, mật độ biểu kiến, độ trong mờ, vi cấu trúc và khả năng hoạt tính sinh học trong dung dịch SBF của vật liệu GIC đông rắn cũng được khảo sát.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Hỗn hợp phối liệu nấu thủy tinh từ các hóa chất Al_2O_3 (Fuji Kasei - Nhật), SiO_2 (Toxolux - Hàn Quốc), AlPO_4 (Macklin - Trung Quốc), Na_3AlF_6 (Ganghua - Trung Quốc), CaF_2 (Ganghua - Trung Quốc) được trộn trong cối nghiền bi với tỷ lệ thích hợp. Phối liệu đồng nhất này được nấu chảy thành thủy tinh trong chén platin ở 1.300°C lưu 90 phút trong lò Carbolite-1600. Thủy tinh nóng chảy được làm nguội nhanh trong nước, sau đó sấy khô rồi nghiền đến độ mịn qua hết sàng $45\ \mu\text{m}$. Bột thủy tinh calcium fluoroaluminosilicate này được ký hiệu là bột B. Bột HA sử dụng để bổ sung vào thành phần bột thủy tinh B được tổng hợp theo phương pháp kết tủa từ dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kết hợp hấp thụ nhiệt, là sản phẩm của đề tài nghiên cứu B2012-20-09TD [11]. Các mẫu bột ký hiệu HA05, HA10, HA15 tương ứng là mẫu bột thủy tinh B được bổ sung thêm bột HA với tỷ lệ khối lượng lần lượt là 5%, 10%, 15%. Dung dịch lỏng có thành phần chính là dung dịch PAA ($M_w \sim 100.000$, nồng độ 35% trong nước của Sigma-Aldrich - Mỹ) được pha trộn với 5% Maleic acid (Trung Quốc), 5% Tartaric acid (Trung Quốc).

Tạo mẫu GIC

Vữa GIC được trộn để tạo mỗi viên mẫu ở $23 \pm 1^\circ\text{C}$ với tỷ lệ thể tích không đổi (1 muỗng lường bột/2 giọt lỏng), tỷ lệ khối lượng nguyên liệu của từng mẫu được trình bày ở bảng 3, quy trình tạo mẫu tham khảo theo ISO 9917-1:2007 [1]. Các mẫu GIC hình trụ tròn có đường kính $4,0 \pm 0,1$ mm và chiều cao $6,0 \pm 0,1$ mm được tạo hình trong khuôn thép không rỉ. Khi tạo hình mẫu để đo độ bền nén, bề mặt bên trong của khuôn được bôi trơn với dung dịch 3% paraffin trong ether dầu mỏ để vữa điền đầy khuôn và mẫu đã đóng rắn dễ tháo khuôn. Sau 30 phút kể từ lúc kết thúc trộn vữa xi măng, mở hai tấm đế trên và dưới của khuôn ra và dùng giấy mài SiC loại 400 grit mài hai đầu của các mẫu cho bằng phẳng và vuông góc với trục dọc của mẫu. Tiếp theo, mẫu được lấy ra khỏi khuôn và kiểm tra trực quan bằng mắt thường để loại bỏ các mẫu có các lỗ khí hoặc các cạnh bị nứt mẻ. Chuẩn bị mỗi tổ mẫu năm viên thử và ngay lập tức sau khi chuẩn bị mẫu xong, ngâm vào 5 ml dung dịch AS/DW/SBF chứa trong các ống nghiệm ly tâm bằng nhựa, đáy côn có nắp và lưu trữ trong tủ ẩm ở $37 \pm 1^\circ\text{C}$ trong các thời gian $23 \pm 0,5$ h (1 ngày), 7 ngày và 28 ngày. Thành phần các hóa chất để tạo của môi trường AS [12] và SBF bão hòa HA [13] lần lượt cho trong bảng 1 và bảng 2. Giá trị pH của 3 môi trường AS, DW và SBF lần lượt là 5,5; 7,0 và 7,4.

Bảng 1. Thành phần của 50 g nước bột nhân tạo AS [12].

Thành phần	Khối lượng để pha 50 g dung dịch AS
Carboxymethylcellulose sodium	0,5 g
Calcium chloride ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,0073 g
Sodium chloride (NaCl)	0,0422 g
Potassium chloride (KCl)	0,06 g
Sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$)	1,5 g
Magnesium chloride ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,0026 g
Potassium monohydrogen phosphate (K_2HPO_4)	0,0171 g
Sorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$)	0,025 g
Sodium benzoate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_2$)	0,0295 g
Nước khử ion	47,8163 g

Bảng 2. Thành phần và thứ tự các hóa chất cần pha để tạo 1.000 ml dung dịch SBF [13].

Thứ tự	Tên hóa chất	Lượng
0	Nước cất	700 ml
1	NaCl	8,035 g
2	NaHCO_3	0,355 g
3	KCl	0,225 g
4	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,231 g
5	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,311 g
6	1,0 M - HCl	39 ml
7	CaCl_2	0,292 g
8	Na_2SO_4	0,072 g
9	Tris	6,118 g
10	1,0 M - HCl	0-5ml để điều chỉnh pH đạt $7,42 \pm 0,01$ tại $36,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$
11	Nước cất	Thêm vào để dung dịch đạt thể tích 1.000 ml ở 20°C

Thời gian làm việc và thời gian đóng rắn của vữa xi măng GIC

Theo tiêu chuẩn ISO 9917-1:2007 [1], thời gian làm việc là khoảng thời gian mà có thể thao tác với vữa GIC mà không ảnh hưởng xấu đến tính chất của nó. Trong nghiên cứu này, thời gian làm việc là khoảng thời gian được đo từ khi bắt đầu trộn vữa trong điều kiện nhiệt độ ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), trộn vữa liên tục cho đến khi vữa mất tính dẻo ướt

và bắt đầu rơi ra.

Thời gian đóng rắn được xác định bằng dụng cụ đâm xuyên theo các tiêu chí và điều kiện đo được chỉ định trong tiêu chuẩn ISO 9917-1:2007. Thời gian đóng rắn là khoảng thời gian đo từ lúc kết thúc trộn vữa đến khi vật liệu đóng rắn, là lúc kim không thể để lại dấu tròn hoàn toàn ở nhiệt độ $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

Các tính chất vật lý của các mẫu GIC đóng rắn

Màu sắc của các mẫu GIC đã đóng rắn được xác định theo giá trị không gian màu L^*a^*b bằng thiết bị Chroma Meter CR-400 Konica Minolta - Nhật. Thông tin về kênh L đại diện cho độ sáng (từ 0-100: màu đen đến màu trắng). Kênh a (từ -90 đến 70) mang thông tin màu xanh lá tới đỏ, kênh b (từ -80 đến 100) mang thông tin màu xanh dương tới vàng.

Độ trong mờ (translucency) ký hiệu TP là thông số trái ngược với độ đục (opacity), được đánh giá bằng độ sai biệt màu L^*a^*b của cùng một mẫu (dạng tấm mỏng có kích thước dài x rộng x dày = $15 \times 15 \times 1,5$ mm) khi mẫu đặt trên nền đen (b: black) và nền trắng (w: white) [14]. Độ trong mờ TP được tính theo công thức:

$$TP = \sqrt{[(\Delta L_{bw})^2 + (\Delta a_{bw})^2 + (\Delta b_{bw})^2]} \quad (1)$$

Trong đó $\Delta L_{bw} = L_b - L_w$, $\Delta a_{bw} = a_b - a_w$, $\Delta b_{bw} = b_b - b_w$ với L_b , a_b , b_b : các thông số màu của mẫu khi đặt trên nền đen; L_w , a_w , b_w : các thông số màu của mẫu khi đặt trên nền trắng.

Độ bền nén của mẫu GIC đóng rắn ở các ngày tuổi được xác định bằng máy đo cường độ Materials Testing Machine M350-10CT, Testometric, UK với tốc độ di chuyển piston $0,75 \pm 0,30$ mm/phút, tham khảo theo ISO 9917-1:2007.

Mật độ biểu kiến ρ_{bk} của các viên mẫu GIC đóng rắn được xác định bằng phương pháp Archimedes (cân thủy tĩnh):

$$\rho_{bk} = \frac{m_k}{m_k - m_A} \rho_N \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2)$$

Trong đó: m_k : khối lượng của viên mẫu sau ngâm đã được sấy khô ở 60°C trong 3 giờ (g); m_A : khối lượng của viên mẫu sau ngâm được cân trong nước cất (g); ρ_N : khối lượng riêng của nước cất (g/cm^3) ở nhiệt độ môi trường.

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Thành phần pha của các mẫu bột thủy tinh B, bột HA tổng hợp và vật liệu GIC đã đóng rắn được xác định dựa vào phổ XRD (thiết bị D2 Phaser của hãng Bruker) với điều kiện đo: $K_{\alpha, \text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$, $2\theta = 10-70^\circ$, bước quét và tốc độ quét $0,02^\circ/0,5 \text{ s}$.

Phân tích vi cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Vi cấu trúc của các mẫu vật liệu bột (bột thủy tinh B, bột HA tổng hợp) hoặc mẫu xi măng GIC đóng rắn được phủ Pt dẫn điện và quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét trên thiết bị FE-SEM, Model S-4800 (Hitachi High - Technologies Co., Tokyo, Nhật Bản) với các độ phóng đại $\times 1.000$, $\times 5.000$, $\times 10.000$, $\times 20.000$ ở hiệu điện thế 10 kV.

Thành phần nguyên tố trong một vùng vi mô của vật liệu được phân tích dựa trên phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX: Energy-

dispersive X-ray spectroscopy) sử dụng thiết bị EDX Model H-7593 (Horiba, Vương quốc Anh).

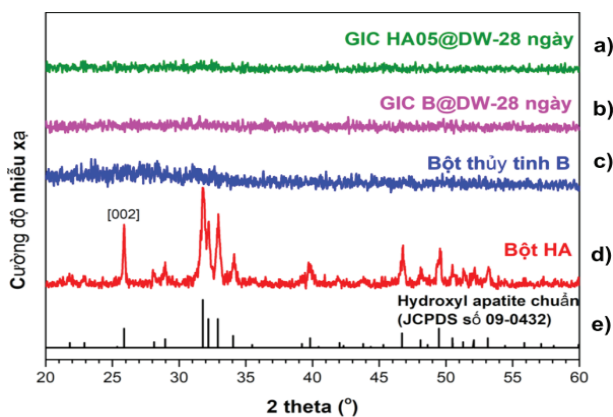
Thí nghiệm đánh giá khả năng hoạt tính sinh học trong dung dịch SBF

Mẫu GIC đóng rắn (với đường kính 6 mm và chiều cao 3 mm) sau 1 giờ sẽ được đánh bóng bề mặt bằng giấy nhám 400 grit, sau đó được rửa với nước cất. Ngâm mẫu trong 5 ml nước khử ion DW hoặc dung dịch SBF đựng trong ống nghiệm ly tâm đáy hình nón bằng nhựa trong 28 ngày ở nhiệt độ $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Sau thời gian ngâm, mẫu sẽ được lấy ra khỏi môi trường DW hoặc SBF và rửa qua nước cất, tiếp theo được sấy ở 60°C trong 3 giờ. Mẫu sau đó được phân tích SEM/EDX ở các vị trí khác nhau của bề mặt tiếp xúc dung dịch ngâm. Kết quả phân tích SEM/EDX của các mẫu GIC B, GIC HA05 ngâm trong môi trường DW và SBF sau 28 ngày được trình bày nhằm phản ánh sự thay đổi hình thái cấu trúc và thành phần hóa của bề mặt mẫu, đồng thời xem xét sự xuất hiện tinh thể của HA trên bề mặt mẫu GIC đã được ngâm trong dung dịch SBF.

Kết quả

Đặc tính của các vật liệu thành phần

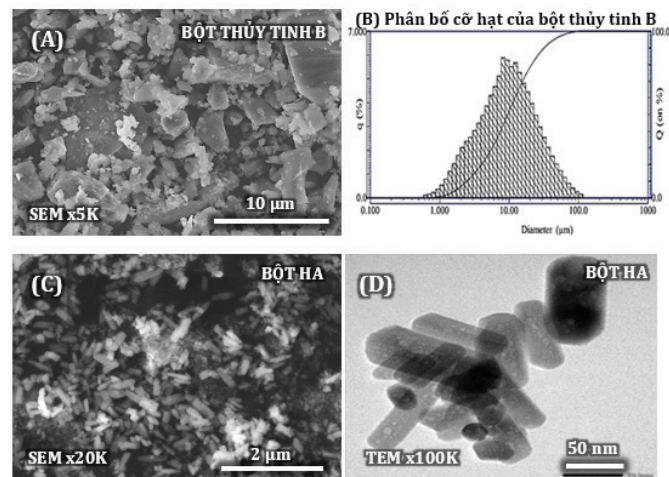
Bột thủy tinh B được phân tích phổ huỳnh quang tia X (XRF) cho kết quả thành phần các nguyên tố chính (% nguyên tử): Al: 25,6, Si: 22,9, Ca: 15,2, P: 10,7, F: 15,3, Na: 10,4. Kết quả phân tích XRD ở hình 1 cho thấy, phổ nhiễu xạ của mẫu bột thủy tinh B (đường c) không xuất hiện các đỉnh rõ ràng, sắc nét, chứng tỏ bột thủy tinh B có thành phần hầu như là pha vô định hình. Ảnh SEM (độ phóng đại 5.000 lần) ở hình 2A của mẫu bột thủy tinh B cho thấy các hạt thủy tinh có kích thước từ vài micromet đến khoảng 10-20 μm . Cỡ hạt trung bình (mean diameter) của bột B theo kết quả phân tích tán xạ laser (hình 2B) là 14,3 μm , phân bố từ 2,4-32,0 μm (khoảng tích lũy từ 10-90%).



Hình 1. Phổ XRD của các mẫu bột và mẫu GIC đóng rắn: a) GIC HA05 (bổ sung 5%kl bột HA vào bột B); b) Mẫu GIC B đóng rắn 28 ngày trong môi trường DW; c) Mẫu bột thủy tinh B; d) Bột HA nano và e) phổ chuẩn hydroxyapatite (JCPDS số 09-0432).

Mẫu bột HA tổng hợp sử dụng trong nghiên cứu này được kiểm tra đặc trưng pha tinh thể và kích thước tinh thể bằng phân tích XRD. Các đỉnh trên phổ nhiễu xạ mẫu bột HA ở hình 1 - đường d thể hiện sự phù hợp với đặc trưng phổ tinh thể HA chuẩn ((ICDD standard,

HA: JCPDS No. 09-0432) ở đường e). Bên cạnh đó, các đỉnh trên phổ khá rộng chứng tỏ mẫu bột HA ở dạng tinh thể kích thước nhỏ. Sử dụng phần mềm X'Pert High Score và công thức Scherrer dựa trên các thông số của đỉnh ở vị trí $2\theta \approx 25,83^\circ$ (tương ứng mặt mạng hkl [002]) tính được kích thước tinh thể HA khoảng 51,8 nm. Tuy nhiên, theo kết quả phân tích tán xạ laser của bột HA (sử dụng nước khử ion làm dung môi phân tán) cho cỡ hạt trung bình của bột HA lên đến 26,8 μm do các hạt HA cỡ nano kết tụ lại tạo thành các cụm hạt lớn. Điều này đã được thể hiện qua các ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét SEM độ phóng đại 20.000 lần (hình 2C) và ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua TEM với độ phóng đại 100.000 lần (hình 2D) của mẫu bột HA. Kết quả trên các ảnh vi cấu trúc cho thấy, các hạt HA hình trụ có kích thước khá đều, chiều dài khoảng 100 nm, rộng 15-20 nm chứng tỏ bột HA sử dụng dạng hạt tinh thể nano.



Hình 2. (A) Ảnh SEM của mẫu bột thủy tinh B (độ phóng đại 5.000 lần); (B) Biểu đồ phân bố cỡ hạt (tán xạ laser) của bột thủy tinh B; (C) Ảnh SEM của mẫu bột HA tổng hợp (độ phóng đại 20.000 lần); (D) Ảnh TEM của mẫu bột HA tổng hợp (độ phóng đại 100.000 lần) [11].

Thời gian làm việc, thời gian đóng rắn của vữa GIC

Các thành phần bột khác nhau B, HA05, HA10 và HA15 được trộn với dung dịch lỏng với cùng một tỷ lệ thể tích có tỷ lệ khối lượng khác nhau cho trong bảng 3 và đánh giá khả năng làm việc của vữa xi măng. Kết quả ở bảng 3 và đồ thị biểu diễn ở hình 3 cho thấy thời gian làm việc và thời gian đóng rắn của GIC ở trạng thái vữa thỏa mãn điều kiện $90 \text{ giây} \leq t_{\text{đóng rắn}} \leq 360 \text{ giây}$ (ISO 9917-1:2007) và tăng theo hàm lượng HA bổ sung.

Bảng 3. Kết quả đo thời gian làm việc và thời gian đóng rắn của các mẫu hồ xi măng.

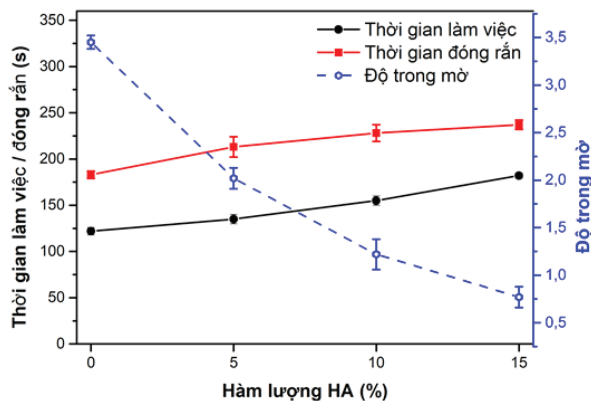
Mẫu	Tỷ lệ thành phần vật liệu			Thời gian làm việc (giây)	Thời gian đóng rắn (giây)
	Bột (g)	Lỏng (g)	Bột/Lỏng (g/g)		
B	0,283±0,006	0,191±0,008	1,48	122±4	183±4
HA05	0,255±0,007	0,191±0,008	1,34	135±5	213±11
HA10	0,238±0,005	0,191±0,008	1,25	155±5	228±9
HA15	0,225±0,003	0,191±0,008	1,18	182±3	237±5

Màu sắc và độ trong mờ của các mẫu GIC đã đóng rắn

Trong thành phần của GIC chưa có mặt các chất tạo màu, khi quan sát bằng mắt thường thì có màu trắng và có độ trong mờ khá giống nhau. Kết quả đo màu bằng thiết bị Chroma Meter theo không gian màu $L^*a^*b^*$ và giá trị độ trong mờ TP được trình bày ở bảng 4 cho thấy các thông số màu L^* , a^* , b^* của các mẫu GIC thay đổi không đáng kể. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng HA thêm vào, độ trong mờ TP của mẫu giảm, nghĩa là mẫu bị đục hơn.

Bảng 4. Các thông số màu CIE $L^*a^*b^*$ và độ trong mờ của các mẫu GIC sau khi đóng rắn 7 ngày trong môi trường DW.

Mẫu	Thông số màu			Độ trong mờ TP
	L^*	a^*	b^*	
B	86,81±0,08	-5,22±0,02	10,39±0,02	3,45±0,07
HA05	86,17±0,18	-4,81±0,02	10,01±0,03	2,02±0,11
HA10	86,78±0,16	-5,17±0,02	9,98±0,04	1,22±0,16
HA15	86,88±0,47	-4,25±0,02	10,34±0,08	0,77±0,11



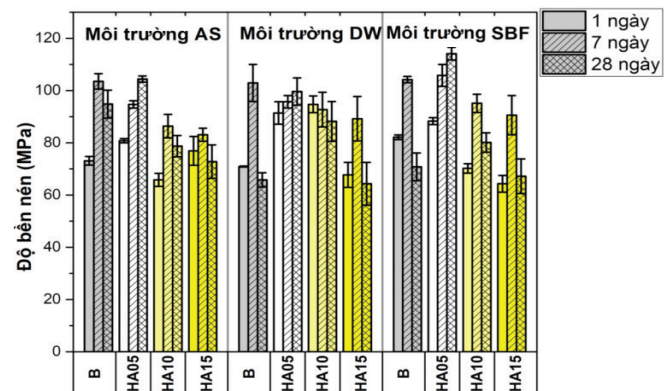
Hình 3. Đồ thị biểu diễn thông số thời gian làm việc, thời gian đóng rắn của hồ GIC và độ trong mờ của các mẫu GIC đã đóng rắn 1 ngày trong môi trường DW theo hàm lượng HA bổ sung vào bột thủy tinh B.

Độ bền nén của mẫu GIC trong 3 môi trường ngâm AS, DW và SBF

Kết quả đo độ bền nén của các mẫu GIC B, HA05, HA10, HA15 ngâm trong 3 môi trường sau 1, 7 và 28 ngày tương ứng với hàm lượng HA thêm vào bột thủy tinh 0%, 5%, 10%, 15% được trình bày ở bảng 5 và hình 4. Xu hướng thay đổi độ bền nén theo thời gian ngâm của từng mẫu trong 3 môi trường tương tự nhau: độ bền của mẫu sau 7 ngày ngâm tăng so với mẫu 1 ngày nhưng mẫu 28 ngày lại giảm, ngoại trừ mẫu HA05. Độ bền nén của các mẫu trong môi trường SBF cao hơn trong môi trường DW và AS. Khi xét theo sự thay đổi thành phần mẫu, với hàm lượng HA 10% và 15%, các mẫu HA10 và HA15 có độ bền nén giảm so với mẫu B. Tuy nhiên, mẫu GIC HA05 (bổ sung 5%) HA cho độ bền tăng so với mẫu GIC B và đặc biệt có cường độ 28 ngày không bị sụt giảm như các thành phần khác mà còn tăng giá trị. Vì vậy, mẫu GIC HA05 được lựa chọn phân tích thành phần pha XRD, vi cấu trúc SEM và phân tích EDX của mẫu ngâm trong SBF để so sánh với mẫu tham chiếu GIC B.

Bảng 5. Độ bền nén của các mẫu GIC đóng rắn trong các môi trường ngâm AS, DW, SBF ở tuổi 1 ngày, 7 ngày và 28 ngày.

Môi trường	Mẫu	Độ bền nén (MPa)		
		1 ngày	7 ngày	28 ngày
AS	B	73,1±1,6	103,5±3,0	94,8±5,3
	HA05	80,8±0,8	94,7±1,4	104,4±1,2
	HA10	65,8±2,5	86,4±4,5	78,7±4,1
	HA15	76,9±5,5	83,1±2,5	72,8±6,4
DW	B	70,9±0,2	102,9±7,1	65,8±2,7
	HA05	91,4±4,3	95,7±2,4	99,6±5,2
	HA10	94,7±3,2	92,7±6,6	88,2±7,6
	HA15	67,7±4,8	89,2±8,5	64,3±8,2
SBF	B	82,1±0,9	104,2±1,2	70,8±5,3
	HA05	88,3±1,3	105,8±4,2	114,1±2,4
	HA10	70,2±1,8	95,1±3,5	80,1±3,7
	HA15	64,3±3,2	90,6±7,5	67,2±6,6



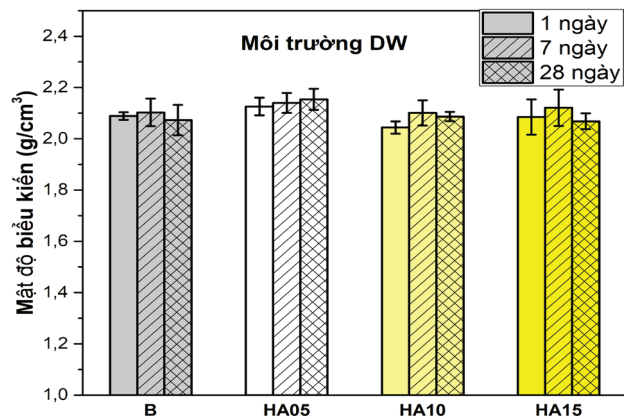
Hình 4. Độ bền nén của các mẫu GIC có bổ sung lần lượt 0%, 5%, 10%, 15% HA vào bột thủy tinh ở các tuổi 1, 7, 28 ngày lần lượt trong 3 môi trường AS, DW và SBF.

Mật độ biểu kiến của các mẫu GIC đóng rắn trong môi trường DW

Mật độ biểu kiến ρ_{bk} là thông số phản ánh độ đặc chắc của các mẫu GIC đã đóng rắn. Thông số này phụ thuộc vào khối lượng riêng, tỷ lệ của các pha rắn và mật độ lỗ xốp bên trong vật liệu. ρ_{bk} của các mẫu GIC ở các ngày tuổi trong các môi trường ngâm có sự thay đổi mặc dù không quá lớn nhưng xu hướng thay đổi khá tương đồng với giá trị độ bền nén. Bảng 6 và hình 5 trình bày giá trị đo và biểu đồ minh họa ρ_{bk} của các mẫu GIC trong môi trường DW ở các ngày tuổi.

Bảng 6. Mật độ biểu kiến của các mẫu GIC đóng rắn trong các môi trường ngâm DW ở tuổi 1 ngày, 7 ngày và 28 ngày.

Môi trường	Mẫu	Mật độ biểu kiến ρ_{bk} (g/cm ³)		
		1 ngày	7 ngày	28 ngày
DW	B	2,089±0,015	2,103±0,054	2,073±0,059
	HA05	2,126±0,034	2,140±0,039	2,154±0,041
	HA10	2,044±0,024	2,101±0,049	2,087±0,018
	HA15	2,085±0,069	2,121±0,071	2,068±0,031



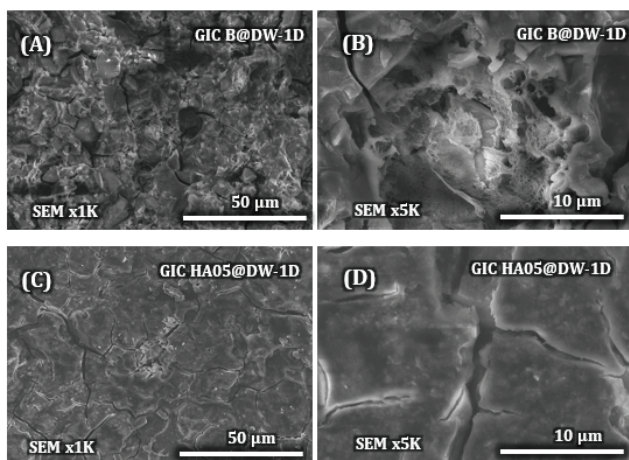
Hình 5. Biểu đồ mật độ biểu kiến các mẫu GIC đã đóng rắn ở 1 ngày, 7 ngày và 28 ngày trong DW.

Phân tích thành phần pha (XRD)

Kết quả phổ XRD ở hình 1 (đường a và b) cho thấy, thành phần pha của các mẫu GIC B và GIC HA05 chủ yếu là pha vô định hình. Mẫu GIC HA05 mặc dù trong thành phần nguyên liệu ban đầu có bổ sung bột HA với hàm lượng 5% kl bột thủy tinh nhưng phổ XRD vẫn không phát hiện các đỉnh đặc trưng của HA. Điều này có thể do bột HA ở kích thước nano cho phổ nhiễu xạ có cường độ thấp và hàm lượng HA nhỏ (~2,7%kl GIC) hoặc có thể là HA đã phản ứng trong quá trình đóng rắn của GIC.

Phân tích ảnh SEM chụp bề mặt các mẫu GIC đóng rắn

Dựa vào kết quả ảnh SEM ở hình 6 cho vi cấu trúc của 2 mẫu gồm GIC B (0% HA) và GIC HA05 (5% HA) sau khi ngâm trong DW 1 ngày, có thể thấy mẫu GIC HA05 có bề mặt mẫu bằng phẳng và đặc chắc hơn so với mẫu GIC B. Ở các ảnh có độ phóng đại 5.000 lần, biên giới của các hạt bột ở cả hai mẫu đã không còn nhìn thấy rõ, điều này cho thấy các hạt thủy tinh đã phản ứng tạo liên kết với dung dịch lỏng.



Hình 6. Ảnh SEM bề mặt các mẫu GIC B và GIC HA05 đóng rắn 1 ngày trong DW: A, B: GIC B (0% HA) ở độ phóng đại lần lượt 1.000 lần và 5.000 lần; C, D: GIC HA05 (5% HA) ở độ phóng đại lần lượt 1.000 lần và 5.000 lần.

Phân tích EDX các mẫu GIC đóng rắn

Kết quả phân tích EDX vùng bề mặt viên GIC tiếp xúc với môi trường ngâm của các mẫu được trình bày chi tiết ở bảng 7. Hàm lượng nguyên tố C trong các mẫu khác nhau phụ thuộc vào tỷ lệ tương đối giữa thành phần bột thủy tinh vô cơ và dung dịch lỏng polymer trong vùng phân tích. Khi được ngâm trong các môi trường, GIC sẽ giải phóng các ion trong thành phần ra môi trường hoặc hấp thu ngược lại các ion từ môi trường. Hai nguyên tố Ca và P có trong thành phần bột thủy tinh, trong thành phần dung dịch SBF và là hai thành phần chính của HA. Để thuận tiện so sánh, hàm lượng (P+Ca) được tính trên tổng hàm lượng các nguyên tố (F+Na+Al+Si+P+Ca) trong thành phần vô cơ. Mẫu GIC B sau khi ngâm 28 ngày trong môi trường SBF có hàm lượng (P+Ca) cao hơn mẫu ngâm trong DW. Điều này cho thấy có thể có sự hấp thu các ion P và Ca từ dung dịch SBF bão hòa HA lên bề mặt. So sánh mẫu GIC B và HA05 cùng ngâm trong SBF, mẫu HA05 có hàm lượng (P+Ca) cao hơn. Điều đặc biệt là mẫu HA05 này còn được tìm thấy các vùng bề mặt có cấu trúc dạng bông xốp, có tỷ lệ mol Ca/P=1,68, đặc trưng cho dạng HA vô định hình kết tụ trên bề mặt vật liệu hoạt tính sinh học khi ngâm SBF.

Bảng 7. Kết quả EDX phân tích thành phần nguyên tố tại các vùng trên bề mặt của mẫu GIC: GIC B@DW-28D: GIC B ngâm trong DW sau 28 ngày; GIC B@SBF-28D: GIC B ngâm trong SBF sau 28 ngày; GIC HA05@SBF-28D: GIC HA05 ngâm trong SBF sau 28 ngày.

Mẫu	GIC B@DW-28D	GIC B@SBF-28D	GIC HA05@SBF-28D
Vùng phân tích EDX			
Nguyên tố	% nguyên tử	% nguyên tử	% nguyên tử
C K	35,6	18,8	42,5
O K	45,3	49,0	44,5
F K	3,3	5,4	1,2
Na K	2,8	4,2	1,8
Al K	5,4	7,4	3,4
Si K	4,2	7,4	3,1
P K	1,8	3,8	1,3
Ca K	1,6	4,0	2,2
Tổng	100,0	100,0	100,0
$\frac{Ca+P}{F+Na+Al+Si+P+Ca}$	17,8	24,3	26,9
Ca/P	0,86	1,06	1,68

Thảo luận

Sự đóng rắn của vật liệu GIC thông qua phản ứng acid-base là quá trình liên tục thể hiện ở sự gia tăng độ bền nén theo thời gian từ 1 ngày đến 7 ngày và thậm chí với mẫu HA05 vẫn tăng ở 28 ngày. Tuy nhiên, việc mẫu tiếp xúc ngay với dung dịch ngâm sau 30 phút trộn vữa và trong khoảng thời gian ngâm kéo dài gây ra nở phồng, rửa trôi và khuếch tán các ion từ xi măng ra môi trường ngâm, làm suy yếu cấu trúc vật liệu [15] dẫn đến các mẫu GIC B, HA10, HA15 bị giảm độ bền nén ở 28 ngày.

Độ bền của xi măng được hình thành từ 2 kiểu liên kết cơ học và hóa học. Kiểu thứ nhất, liên kết cơ học liên quan đến sự tiếp xúc giữa các thành phần vật liệu và độ đặc chắc (mật độ) của vật liệu. Kiểu liên kết thứ hai là liên kết hóa học hình thành từ phản ứng giữa dung dịch

polymer acid và bột vô cơ có tính base (bột B là thủy tinh calcium fluoro alumino silicate hoạt tính hoặc hỗn hợp bột B và HA). Hơn nữa, HA cũng có khả năng trao đổi ion [16], nhiều kết quả nghiên cứu [10, 17, 18] đã chứng minh HA có khả năng phản ứng với GIC thông qua các nhóm carboxylate trong polyacid. Tuy nhiên, khả năng phản ứng phụ thuộc vào độ kết tinh, diện tích bề mặt riêng, độ xốp của bột HA [16]. Đặc điểm của bột HA sử dụng trong nghiên cứu này có dạng hình trụ rõ ràng, phổ XRD đặc trưng của dạng HA tinh thể. Việc bổ sung bột HA có kích thước hạt nhỏ dẫn đến sự phân bố rộng kích thước hạt của hỗn hợp bột thủy tinh và HA do các hạt nhiều kích thước khác nhau có khả năng sắp xếp xen vào nhau để lấp chỗ trống và do đó làm tăng mật độ xi măng, góp phần tạo khung chịu lực cho cấu trúc đá xi măng. Tuy nhiên, HA ở dạng tinh thể có khả năng phản ứng với GIC không cao, mặt khác, hạt HA có kích thước cỡ nano (dài ~100 nm, rộng ~15-20 nm), bề mặt riêng sẽ lớn hơn rất nhiều so với bột thủy tinh. Do đó, nếu trộn các mẫu bột khác nhau với dung dịch lỏng mà giữ cố định tỷ lệ khối lượng bột/lỏng = 1,48 như mẫu B (0% HA) thì các mẫu bột có bổ sung HA sẽ khó trộn, thiếu độ linh động để có thể điền đầy khuôn tạo hình. Việc trộn mẫu với cùng tỷ lệ thể tích bột to/lỏng cho trạng thái lỏng của các mẫu tương tự nhau nhưng làm giảm tỷ lệ khối lượng bột/lỏng khi tăng hàm lượng HA bổ sung. Như vậy, khi tăng lượng HA bổ sung, một phần bột thủy tinh B có khả năng phản ứng với dung dịch lỏng (PAA) bị thay bởi bột HA mịn hơn rất nhiều nhưng kém hoạt tính hơn và tỷ lệ pha lỏng nhiều hơn. Những điều này giải thích việc bổ sung HA làm cho thời gian làm việc, thời gian đóng rắn của vữa xi măng và độ đục của các mẫu GIC đóng rắn lớn hơn, độ bền nén, mật độ biểu kiến của mẫu HA10 và HA15 thấp hơn mẫu GIC B tham chiếu. Tuy nhiên, sự kết hợp một lượng HA 5% vừa đủ làm cải thiện mật độ và vi cấu trúc vật liệu GIC, thể hiện qua ảnh SEM và giá trị mật độ biểu kiến, từ đó có thể giúp tăng cường cơ tính của mẫu HA05. Mẫu GIC HA05 có độ bền nén ở các điều kiện cao hơn mẫu GIC B và độ bền ở 28 ngày không bị suy giảm mà vẫn tiếp tục tăng do cấu trúc đặc chắc làm hạn chế rửa trôi và khuếch tán các ion từ xi măng ra môi trường ngâm.

Độ bền nén của các mẫu trong môi trường SBF cao hơn trong môi trường DW và AS có thể được giải thích do hiện tượng trao đổi ion với môi trường ngoài. Các ion, nhất là ion Ca và ion P trong môi trường SBF có khả năng tích tụ lên bề mặt GIC đóng rắn, giúp gia tăng độ cứng bề mặt của vật liệu [19]. Kết quả phân tích SEM-EDX của HA05 ngâm trong SBF cho thấy, việc bổ sung HA ở dạng hạt nano có thể cung cấp các vị trí hình thành mầm HA trên bề mặt vật liệu [20], giúp HA dễ kết tủa hơn.

Kết luận

Khi bổ sung HA 5%, 10%, 15% kl vào thành phần bột thủy tinh, thời gian làm việc, thời gian đóng rắn của vữa xi măng kéo dài hơn, độ đục của GIC đóng rắn tăng. Sự thay đổi độ bền nén theo thời gian ngâm của mỗi mẫu GIC tương tự nhau trong 3 môi trường, độ bền trong SBF cao hơn trong DW và AS. Với hàm lượng HA 10% và 15%, các mẫu HA10 và HA15 có độ bền nén giảm so với mẫu B. Mẫu GIC HA05 với sự bổ sung lượng phù hợp 5% HA đã cải thiện độ bền nén mẫu GIC B và nhất là cường độ 28 ngày. Sự xuất hiện tinh thể đặc trưng dạng bông xốp của HA và tỷ lệ Ca/P = 1,68 trên bề mặt mẫu GIC HA05 được ngâm trong dung dịch SBF là minh chứng thể hiện vai trò của HA trong việc cải thiện hoạt tính sinh học của vật liệu GIC.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ kinh phí bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2017-20a-01; và sự hỗ trợ của Phòng thí nghiệm trọng điểm vật liệu polyme và compozit, Phòng thí nghiệm công nghệ vật liệu - Trường Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] International Organization for Standardization (2007), *ISO 9917-1:2007 Dentistry-water-based cements-Part 1: powder/liquid acid - base cements*.
- [2] S.K. Sidhu (2016), *Glass-ionomers in dentistry*, Springer.
- [3] R.L. Sakaguchi and J.M. Powers (2012), *Craig's Restorative Dental Materials*, Elsevier Health Sciences.
- [4] H. Kusumoto, S. Abolghasemi, B. Woodfine, R.G. Hill, N. Karpukhina, and R.V. Law (2016), "The effect of phosphate, fluorine, and soda content of the glass on the mechanical properties of the glass ionomer (polyalkenoate) cements", *J. Non-Cryst. Solids*, **449(C)**, pp.94-99.
- [5] J.W. Nicholson (2014), "Fluoride-releasing dental restorative materials: an update", *Balk. J. Dent. Med.*, **18(2)**, pp.60-69.
- [6] M. Khoroushi and F. Keshani (2013), "A review of glass-ionomers: From conventional glass-ionomer to bioactive glass-ionomer", *Dent. Res. J.*, **10(4)**, pp.411-420.
- [7] F.S. Sayyed, M.H. Fathi, H. Edris, A. Doostmohammadi, V. Mortazavi, and A. Hanifi (2014), "Effect of forsterite nanoparticles on mechanical properties of glass ionomer cements", *Ceram. Int.*, **40(7)**, pp.10743-10748.
- [8] T. De Caluwé, et al. (2017), "Addition of bioactive glass to glass ionomer cements: Effect on the physico-chemical properties and biocompatibility", *Dent. Mater.*, **33(4)**, pp.e186-e203.
- [9] Y.W. Gu, A.U.J. Yap, P. Cheang, and K.A. Khor (2005), "Effects of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC)", *Biomaterials*, **26(7)**, pp.713-720.
- [10] R.A.S. Alatawi, N.H. Elsayed, and W.S. Mohamed (2018), "Influence of hydroxyapatite nanoparticles on the properties of glass ionomer cement", *J. Mater. Res. Technol.*, pp.344-349.
- [11] Đỗ Quang Minh, Trần Phương Ngọc, Huỳnh Ngọc Minh, Đoàn Mạnh Tuấn, và Phạm Trung Kiên (2013), "So sánh kết khối hydroxyapatite ép nóng và không ép nóng", *Tạp chí Hóa học*, **4AB51**, tr.22-25.
- [12] M.A.M.P. Kashani (2013), *Effect of cation substitutions in an ionomer glass composition on the setting reaction and properties of the resulting glass ionomer cements*, University of Birmingham.
- [13] T. Kokubo and H. Takadama (2006), "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, **27(15)**, pp.2907-2915.
- [14] E. El-Meliegy and R. van Noort (2011), *Glasses and glass ceramics for medical applications*, Springer Science & Business Media.
- [15] F. Barandehfard, et al. (2016), "The addition of synthesized hydroxyapatite and fluorapatite nanoparticles to a glass-ionomer cement for dental restoration and its effects on mechanical properties", *Ceram. Int.*, **42(15)**, pp.17866-17875.
- [16] K. Arita, et al. (2011), "Hydroxyapatite particle characteristics influence the enhancement of the mechanical and chemical properties of conventional restorative glass ionomer cement", *Dent. Mater. J.*, **30(5)**, pp.672-683.
- [17] A.D. Wilson, H.J. Prosser, and D.M. Powis (1983), "Mechanism of adhesion of polyelectrolyte cements to hydroxyapatite", *J. Dent. Res.*, **62(5)**, pp.590-592.
- [18] A. Moshaverinia, S. Ansari, M. Moshaverinia, N. Roohpour, J.A. Darr, and I. Rehman (2008), "Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluorapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC)", *Acta Biomater.*, **4(2)**, pp.432-440.
- [19] K. Okada, S. Tosaki, K. Hirota, and W.R. Hume (2001), "Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva", *Dent. Mater.*, **17(1)**, pp.34-39.
- [20] A. Aljabo, E.A. Abou Neel, J.C. Knowles, and A.M. Young (2016), "Development of dental composites with reactive fillers that promote precipitation of antibacterial-hydroxyapatite layers", *Mater. Sci. Eng. C*, **60**, pp.285-292.

Điều chế tro trấu biến tính ứng dụng xử lý Cu^{2+} trong nước

Đặng Kim Tại^{1*}, Vũ Xuân Hồng²

¹Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

²Trường THPT Nguyễn Minh Quang, Hậu Giang

Ngày nhận bài 13/6/2019; ngày chuyển phản biện 17/6/2019; ngày nhận phản biện 15/7/2019; ngày chấp nhận đăng 23/7/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tro trấu được biến tính bằng phương pháp oxy hóa kết tủa MnSO_4 để ứng dụng xử lý Cu^{2+} trong nước. Tính chất đặc trưng của vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, EDX, SEM, FT-IR. Qua phân tích cho thấy sự có mặt của MnO_2 trong vật liệu làm tăng khả năng xử lý Cu^{2+} ở pH trung tính. Trong quá trình phân tích, nhóm nghiên cứu đã khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý Cu^{2+} như thời gian đạt cân bằng hấp phụ Cu^{2+} , lượng chất hấp phụ, pH, nồng độ Cu^{2+} . Kết quả hấp phụ Cu^{2+} trên tro trấu biến tính nghiệm đúng theo mô hình Langmuir, Freundlich và quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc hai.

Từ khóa: Cu^{2+} , động học, đường đẳng nhiệt hấp phụ, tro trấu.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Cùng với sự gia tăng các hoạt động công nông nghiệp là việc sản sinh các chất thải nguy hại, tác động tiêu cực trực tiếp đến sức khỏe con người và hệ sinh thái. Các hoạt động khai thác mỏ, công nghiệp thuộc da, công nghiệp điện tử, mạ điện, lọc hóa dầu, công nghệ dệt nhuộm đã tạo ra các nguồn ô nhiễm chính chứa các kim loại nặng như Cu, Pb, Ni, Cd, As, Hg [1, 2]. Trong số các ion kim loại nặng thì Cu^{2+} là ion điển hình nhất và có mặt ở hầu hết các loại nước thải. Cu^{2+} có rất nhiều trong nước thải các nhà máy sản xuất đồ điện tử, luyện kim và xi mạ [1, 2]. Đồng là một nguyên tố vi lượng cần thiết cho cây trồng nhưng ở nồng độ cao nó trở nên độc hại đối với người, động vật và cây cối [3, 4]. Theo Quy chuẩn Việt Nam (QCVN 01:2009/BYT) thì giới hạn cho phép tổng hàm lượng Cu trong nước sinh hoạt là 1 mg/l. Do có độc tính cao, việc xử lý loại bỏ Cu ra khỏi nước và nước thải là một trong những vấn đề trọng yếu nhằm đảm bảo sức khỏe cộng đồng và bảo vệ môi trường.

Việt Nam là một nước có truyền thống sản xuất nông nghiệp lâu đời. Mỗi năm Việt Nam sản xuất hơn 40 triệu tấn lúa và thải ra hơn 8 triệu tấn vỏ trấu khi xay sát. Đây là nguồn năng lượng lớn và có xu hướng tăng đều mỗi năm [5]. Tro trấu được đánh giá là một vật liệu rất có triển vọng vì có khả năng hấp phụ nhiều thành phần ô nhiễm môi trường [6-8]. Vì vậy có thể sử dụng tro trấu như một loại vật liệu hấp phụ để xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả về điều chế vật liệu tro trấu biến tính bằng phương pháp oxy hóa kết tủa và đánh giá hoạt tính xúc tác của sản phẩm thông qua khả năng xử lý ion Cu^{2+} trong nước.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Nguồn tro trấu được lấy từ lò nấu muối tại thị xã Ngã Bảy, tỉnh Hậu Giang, được sàng qua rây với kích thước 0,5 mm để loại bỏ đá,

sỏi, sau đó được rửa sạch bùn, đất, cát bằng nước và phơi khô ngoài trời. Tro trấu khô được ngâm trong dung dịch HCl 1M qua đêm để loại bỏ các oxit có trong tro trấu. Tro trấu sau khi ngâm axit được rửa lại với nước cất đến pH trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 110°C trong 6 giờ thu được nguồn nguyên liệu ban đầu RHA-0 sử dụng để điều chế vật liệu tro trấu biến tính.

Các hóa chất khác gồm dung dịch muối đồng (II) chuẩn với nồng độ 1000 mg/l, axit clohydric (HCl), natri hydroxyt (NaOH), mangan sunfat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hydro peoxit (H_2O_2)... đều ở dạng tinh khiết.

Phương pháp điều chế tro trấu biến tính

Cân chính xác 5,0 g tro trấu đã làm sạch (RHA-0) cho vào dung dịch muối MnSO_4 đã được hòa tan trong 50 ml nước cất, sao cho tỷ lệ % của Mn/tro trấu là 8%, khuấy trộn hỗn hợp bằng máy khuấy từ (500 vòng/phút) trong 30 phút. Sau đó hỗn hợp được đem oxy hóa kết tủa bằng dung dịch H_2O_2 15%, trong môi trường kiềm (pH=8), tiếp tục khuấy trộn hỗn hợp trong 2 giờ. Đem ủ hỗn hợp thêm 2 giờ, sau đó lọc, rửa bằng nước cất đến pH trung tính và đến khi hết SO_4^{2-} (thử bằng dung dịch BaCl_2). Sấy khô sản phẩm ở 110°C trong 6 giờ thu được vật liệu tro trấu biến tính RHA-M.

Các phương pháp xác định đặc tính của vật liệu

Khảo sát đặc tính của vật liệu tro trấu chưa biến tính (RHA-0) và tro trấu sau khi biến tính (RHA-M): vật liệu được quan sát bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét SEM, xác định thành phần của các nguyên tố trong vật liệu hấp phụ bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX), xác định thành phần nhóm chức bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại FT-IR, khảo sát cấu trúc thông qua đo nhiễu xạ tia X (XRD). Tiến hành đo BET để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu điều chế

Hiệu quả xúc tác của tro trấu biến tính được đánh giá bởi quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước bằng cách lấy một lượng nhất định vật liệu tro trấu biến tính cho vào 100 ml dung dịch Cu^{2+} có nồng độ thay

*Tác giả liên hệ: Email: kimtai81@gmail.com

Preparation of modified rice husk ash for removing Cu^{2+} in aqueous media

Kim Tai Dang^{1*}, Xuan Hong Vu²

¹Department of Physics-Chemistry-Biology, Dong Thap University

²Nguyen Minh Quang High School, Hau Giang Province

Received 13 June 2019; accepted 23 July 2019

Abstract:

In this study, rice husk ash was modified by MnSO_4 precipitation oxidation method and was applied to treat Cu^{2+} in water. The specific properties of the modified rice husk ash were determined by XRD, EDX, SEM, and FT-IR. The analytical results showed that the presence of MnO_2 in the material could increase the applicability in treating Cu^{2+} in neutral media. The factors during the treatment which were studied included the reaction time of Cu^{2+} adsorption, pH, adsorbent dosage, and Cu^{2+} concentration. The Cu^{2+} adsorption on the rice husk ash conformed to the Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equation. The rates of adsorption were found in accordance with the pseudo-second order kinetic equation.

Keywords: adsorption isotherms, Cu^{2+} , kinetics, rice husk ash.

Classification number: 2.7

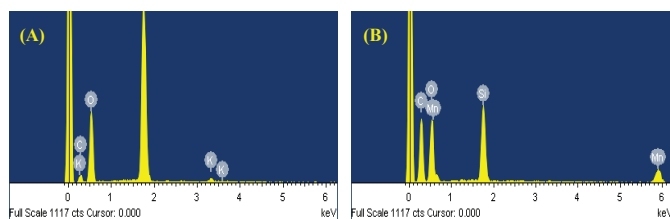
đôi. Khuấy trộn hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong các khoảng thời gian khác nhau. Sau quá trình hấp phụ, mẫu được lấy ra khoảng 5 ml, lọc lấy dung dịch và phân tích để xác định nồng độ dung dịch sau hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ $H(\%)$ và dung lượng hấp phụ q_e (mg/g) được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100; \quad q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Trong đó: C_o , C_e lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của chất tan (mg/l hoặc mmol/l); V là thể tích dung dịch (l); m là khối lượng chất hấp phụ (g).

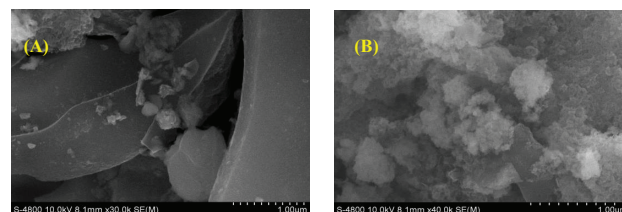
Kết quả và thảo luận

Đánh giá một số đặc tính của vật liệu



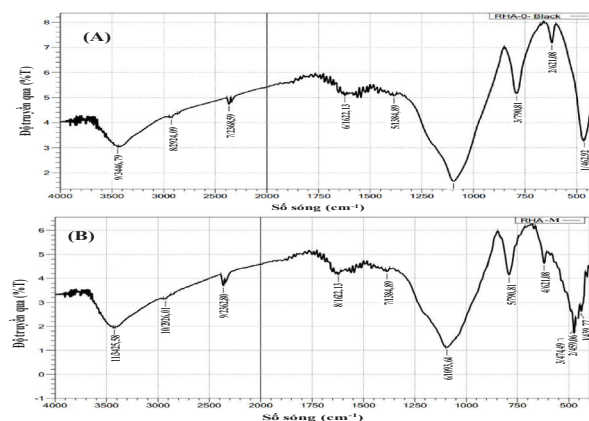
Hình 1. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của RHA-0 (A) và RHA-M (B).

Kết quả phân tích phổ EDX của mẫu RHA-0 (hình 1A) và mẫu RHA-M (hình 1B) cho thấy, phổ EDX của mẫu RHA-M xuất hiện thêm nguyên tố Mn so với mẫu RHA-0. Như vậy, quá trình biến tính tro trấu bằng phương pháp oxy hóa kết tủa đã tạo ra MnO_2 phủ lên bề mặt vật liệu. Đây là một trong những lý do chính làm cho vật liệu RHA-M có dung lượng hấp phụ cao hơn nhiều so với tro trấu ban đầu RHA-0.

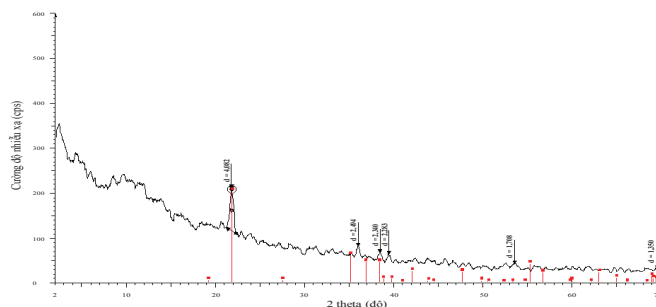


Hình 2. Ảnh SEM của mẫu RHA-0 (A) và mẫu RHA-M (B).

So sánh ảnh SEM giữa mẫu RHA-0 (hình 2A) và mẫu RHA-M (hình 2B) nhận thấy, mẫu tro trấu ban đầu có dạng tấm lớp xộp vô định hình với kích thước không đồng đều, bề mặt khá trơn nhẵn; trong khi đó, ở mẫu RHA-M các hạt tinh thể có dạng hình cầu, kích thước đồng đều kết tụ với nhau tạo màng mỏng phủ hệ thống mao quản của tro trấu, nên làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.



Hình 3. Giải đồ FT-IR của mẫu RHA-0 (A) và mẫu RHA-M (B).

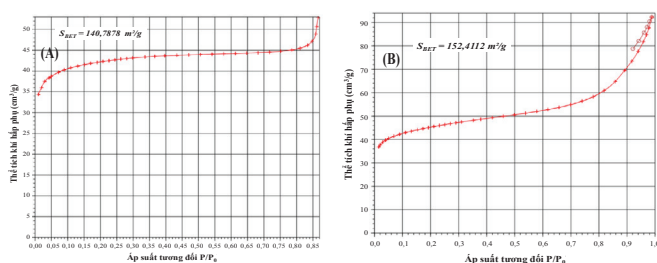


Hình 4. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro trấu RHA-M.

Giải đồ FT-IR của mẫu RHA-M tổng hợp trong điều kiện tối ưu được trình bày ở hình 3B. Từ kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy pic ở vùng $3425,58 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm -OH, số sóng $2926,01 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm -C-OH, số sóng $2362,80 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của nhóm C=O, số sóng $1622,13 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng của nhóm -OH trong phân tử H_2O hấp phụ, số sóng $1384,89 \text{ cm}^{-1}$ tương

ứng với dao động hóa trị của nhóm -CO, số sóng $1093,64\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của Si-O-Si có ở tro trấu, số sóng $790,81\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng của Si-O-Si, số sóng $621,08\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng của Si-H, số sóng $459,06\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động biến dạng góc trong nhóm siloxan (Si-O-Si) [9]. Ngoài những pic đặc trưng của tro trấu, còn xuất hiện thêm số sóng tại $439,77\text{ cm}^{-1}$ và $474,49\text{ cm}^{-1}$ được cho là dao động hóa trị của liên kết Mn-O [10, 11]. Điều này cho thấy các hạt nano MnO_2 đã được gắn trên bề mặt của tro trấu tạo thành vật liệu RHA-M.

Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tro trấu RHA-M được chỉ ra ở hình 4 cho thấy, cực đại nhiễu xạ ở góc 2θ khoảng 22° đặc trưng cho tinh thể $\gamma\text{-MnO}_2$ ($d=4,082\text{ \AA}$) [12]. Hình 4 cũng cho thấy trong vật liệu còn một vài dạng tinh thể khác nhưng hàm lượng và mức độ tinh thể không cao. Kết quả này phù hợp với số liệu thu được bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDX).



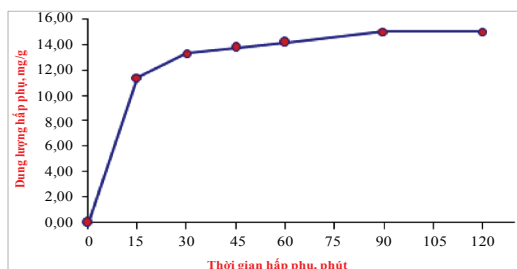
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của vật liệu RHA-0 (A) và RHA-M (B).

Kết quả ở hình 5 cho thấy diện tích bề mặt riêng của mẫu RHA-0 và RHA-M lần lượt là $140,7878\text{ m}^2/\text{g}$ và $152,4112\text{ m}^2/\text{g}$. Chúng tôi nhận thấy rằng diện tích bề mặt riêng của tro trấu sau khi biến tính bằng phương pháp oxy hóa kết tủa có cao hơn so với tro trấu ban đầu nhưng không đáng kể. Điều này có thể được giải thích là do các hạt MnO_2 dạng hình cầu, kích thước đồng đều kết tụ với nhau tạo màng mỏng phủ lên hệ thống mao quản của tro trấu, tạo nên độ xốp của vật liệu, làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu RHA-M.

Đánh giá khả năng hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M

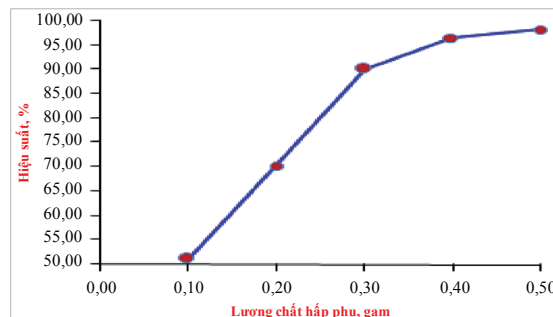
Thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp:

Kết quả thu được ở hình 6 cho thấy, khi tăng thời gian hấp phụ thì dung lượng hấp phụ tăng. Quá trình hấp phụ xảy ra nhanh chóng trong khoảng 15 phút đầu tiên, sau đó thì dung lượng hấp phụ tăng chậm lại. Đặc biệt, thời điểm từ 90 phút trở về sau, dung lượng hấp phụ tăng không đáng kể, đường hấp phụ gần như nằm ngang. Như vậy, quá trình hấp phụ đạt cân bằng hay phản ứng kết thúc được chọn ở thời điểm 90 phút là thích hợp nhất.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa dung lượng hấp phụ và thời gian hấp phụ.

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ:

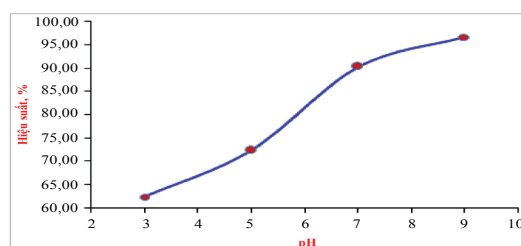


Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} và lượng chất hấp phụ.

Từ hình 7 cho thấy, khi tăng dần lượng RHA-M thì hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu này tăng (giá trị q_e giảm). Mặc dù mẫu RHA-M ở lượng 0,1 g có dung lượng hấp phụ q_e lớn nhất nhưng hiệu suất hấp phụ chỉ đạt khoảng 51,22%, hiệu quả loại bỏ ion Cu^{2+} ra khỏi môi trường nước chưa cao. Vì thế, chúng tôi chọn lượng RHA-M là 0,3 g với hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} khoảng 90,18% làm điều kiện thích hợp và giữ cố định cho các khảo sát tiếp theo.

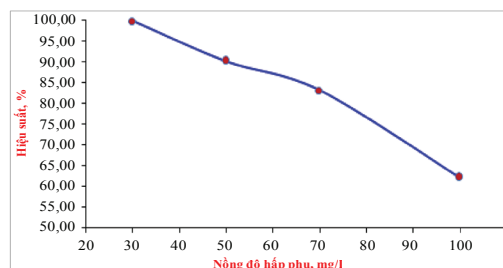
Ảnh hưởng của pH dung dịch:

Hình 8 cho thấy, khi tăng dần giá trị pH của dung dịch thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ cũng tăng theo. Điều này có thể được giải thích là do ở pH thấp thì nồng độ ion H^+ cao, xảy ra sự cạnh tranh hấp phụ ion H^+ với ion Cu^{2+} dẫn đến hiệu quả hấp phụ không cao. Nhưng nếu pH quá cao sẽ xảy ra phản ứng tạo kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, không đánh giá đúng hiệu quả hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$. Như vậy, môi trường pH=7 là thích hợp cho quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M.



Hình 8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ và pH dung dịch Cu^{2+} .

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cu^{2+} :



Hình 9. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất hấp phụ và nồng độ dung dịch Cu^{2+} .

Hình 9 cho thấy, khi tăng dần nồng độ dung dịch Cu^{2+} thì dung lượng hấp phụ q_e tăng nhưng hiệu suất hấp phụ của RHA-M lại giảm. Điều này có thể giải thích khi tăng nồng độ dung dịch, hiệu ứng gradient nồng độ tăng và do đó làm tăng dung lượng hấp phụ q_e . Bên cạnh đó, tỷ lệ ion kim loại/chất hấp phụ thấp, quá trình hấp phụ ion chưa đạt đến trạng thái bão hòa và tiếp tục diễn ra. Tuy nhiên, nồng độ dung dịch tăng dần có thể tạo dạng “keo Cu^{2+} ”, ngăn cản quá trình tập hợp các ion đến bề mặt vật liệu RHA-M, nên làm giảm hiệu suất hấp phụ của nó. Từ các kết quả trên, chúng tôi nhận thấy nồng độ Cu^{2+} 50 mg/l là điều kiện thích hợp để khảo sát.

Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M

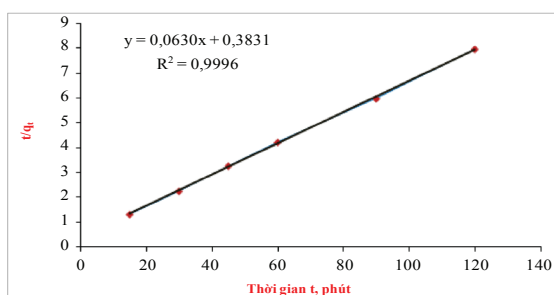
Bảng 1. Các thông số hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M theo mô hình Langmuir và Freundlich.

Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
$y = 0,0472x + 0,0461$	$y = 0,1077x + 1,1432$
$R^2 = 0,9978$; $q_m = 21,19$ (mg/g)	$R^2 = 0,9598$; $n_F = 9,29$
$K_L = 1,02$	$K_F = 13,91$

Từ các kết quả ở bảng 1 cho thấy, mô hình Langmuir và mô hình Freundlich đều có hệ số tương quan R^2 khá cao, chứng tỏ quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M tuân theo cả hai mô hình này. Giá trị $q_{\max}$ Langmuir là 21,19 (mg/g) và hằng số K_L là 1,02 (l/mg). Giá trị R_L thể hiện sự ưa thích hấp phụ và qua tính toán thu được $R_L = 9,7 \cdot 10^{-3}$, chứng tỏ sự hấp phụ Cu^{2+} thuận lợi xảy ra do giá trị này nằm trong khoảng từ 0 và 1. Bên cạnh đó, giá trị n_F trong phương trình Freundlich được sử dụng để xác định sự hấp phụ. Do có giá trị $n_F = 9,29$ nên quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M trong nghiên cứu của chúng tôi thuộc dạng hấp phụ vật lý. Các kết quả cũng cho thấy, phương trình Langmuir có hệ số tương quan tốt hơn so với trong phương trình Freundlich. Chứng tỏ mô hình đẳng nhiệt Langmuir thích hợp với quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M hơn mô hình đẳng nhiệt Freundlich.

Khảo sát động học hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu RHA-M

Biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị t/q_t vào thời gian t , sẽ tính được các thông số động học của quá trình hấp phụ như trình bày ở hình 10.



Hình 10. Sự phụ thuộc của t/q_t vào thời gian t khi hấp phụ Cu^{2+} trên RHA-M theo phương trình biểu kiến bậc 2.

Từ hình 10 nhận thấy, quy luật động học hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ tro trấu

tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2. Tức là, có thể cả lượng chất hấp phụ và nồng độ chất hấp phụ đều ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng q_e tính toán từ phương trình $q_e(tt) = 15,87$ (mg/g), hằng số tốc độ hấp phụ bậc 2: $k_2 = 0,0104$ (g.mg⁻¹.phút⁻¹).

Kết luận

Vật liệu tro trấu biến tính (RHA-M) được điều chế bằng phương pháp oxy hóa kết tủa có khả năng xử lý Cu^{2+} trong nước. Vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng là 152,412 m²/g với các hạt tinh thể MnO_2 có dạng hình cầu, kích thước đồng đều kết tụ với nhau tạo màng mỏng phủ hệ thống mao quản của tro trấu. Ảnh hưởng của một số thông số đến khả năng xử lý Cu^{2+} của vật liệu như thời gian đạt cân bằng hấp phụ, lượng chất hấp phụ, pH, nồng độ dung dịch Cu^{2+} cho thấy hiệu suất loại bỏ Cu^{2+} khá cao (trên 90%) khi thời gian phản ứng hấp phụ Cu^{2+} đạt cân bằng là 90 phút, pH=7-8, lượng chất hấp phụ là 0,3 g, nồng độ Cu^{2+} là 50 mg/l. Kết quả hấp phụ Cu^{2+} trên tro trấu biến tính nghiệm đúng theo mô hình Langmuir. Quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc hai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Momodu and C. Anyakora (2010), “Heavy metal contamination of ground water: The Surulere case study”, *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, **2**(1), pp.39-43.
- [2] Ngô Lê Huy Bá (2008), *Độc học môi trường cơ bản*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.
- [3] G.J. Brewer (2009), “Risks of copper and iron toxicity during aging in humans”, *Chemical Research in Toxicology*, **23**(2), pp.319-326.
- [4] W. Maksymiec (1998), “Effect of copper on cellular processes in higher plants”, *Photosynthetica*, **34**(3), pp.321-342.
- [5] Vũ Năng Dũng (2001), *Nông nghiệp Việt Nam 61 tỉnh, thành phố*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [6] Alias MohdYusof, et al. (2010), “Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite”, *Journal of Hazardous Materials*, **174**(1-3), pp.380-385.
- [7] S. Pankaj, K. Ramnit, B. Chinnappan, C.J. Wook (2010), “Removal of methylene blue from aqueous waste using rice husk and rice husk ash”, *Desalination*, **259**(1-3), pp.249-257.
- [8] Hồ Sỹ Thắng (2017), “Nghiên cứu xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải nông nghiệp của tro trấu biến tính bằng acid citric”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **22**(3), tr.34-39.
- [9] S.B. Daffalla, H. Mukhtar and M.S. Shaharun (2010), “Characterization of adsorbent developed from rice husk: effect of surface functional group on phenol adsorption”, *Journal of Applied Sciences*, **10**, pp.1060-1067.
- [10] Deogratius Jaganyi, Mohammad Altaf & Isaac Wekesa (2013), “Synthesis and characterization of whisker-shaped MnO_2 nanostructure at room temperature”, *Journal of Applied Sciences*, **3**(4), pp.329-333.
- [11] Wei Xu, Huachum Lan (2014), “Comparing the adsorption behaviors of Cd, Cu and Pb from water onto Fe-Mn binary oxide, MnO_2 and FeOOH ”, *Research Article*, **2**, pp.1-9.
- [12] Van Man Tran, An The Ha and My Loan Phung Le (2014), “Behavior of nanostructured E-MnO_2 /Composite electrode using different carbons matrix”, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology Capacitance*, **5**, pp.025005.

Nghiên cứu khả năng xử lý chất 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa

Phạm Việt Đức^{1*}, Lê Đức², Đinh Ngọc Tấn¹, Đặng Đức Khanh³, Phạm Quốc Việt¹

¹Viện Hóa học Môi trường Quân sự, Bộ Tư lệnh Hóa học, Bộ Quốc phòng

²Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Viện Pháp y Quân đội

Ngày nhận bài 7/8/2019; ngày chuyển phản biện 12/8/2019; ngày nhận phản biện 12/9/2019; ngày chấp nhận đăng 20/9/2019

Tóm tắt:

Nghiên cứu này khảo sát khả năng xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong đất nhiễm chất da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa. Khi sử dụng Fe⁰ nano (khoảng 95% số hạt có kích thước nhỏ hơn 100 nm, trong đó 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm) để xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa, hiệu quả xử lý đạt từ 87,86 đến 91,03% đối với 2,4-D và từ 80,2 đến 87,5% đối với 2,4,5-T sau thời gian 12 tuần, tùy từng loại đất có thành phần cấp hạt khác nhau.

Từ khóa: chất da cam, Fe⁰ nano, 2,4-D, 2,4,5-T.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Từ năm 1961 đến năm 1972, trong cuộc chiến tranh ở miền Nam Việt Nam, Mỹ đã sử dụng gần 30 triệu lít chất độc hoá học, bao gồm chất da cam và nhiều chất khác [1]. Do vậy, mặc dù đã trải qua hơn 40 năm nhưng cuộc chiến đã và đang để lại hậu quả rất nặng nề và lâu dài đối với sức khỏe con người, thiên nhiên và môi trường Việt Nam. Hậu quả cho đến nay, hàm lượng chất da cam/dioxin tồn lưu trong đất với hàm lượng lên đến hàng trăm ngàn ppt-TEQ [2].

Đến nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu về khả năng của Fe⁰ nano trong việc xử lý ô nhiễm môi trường như: xử lý nước thải có chứa các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ POPs, xử lý kim loại nặng, xử lý hoá chất bảo vệ thực vật trong đất và nước, xử lý các hợp chất hữu cơ chứa clo [3-16]. Theo các tài liệu này, Fe⁰ nano hoàn toàn không độc và an toàn với môi trường, vì vậy việc sử dụng Fe⁰ nano trong xử lý ô nhiễm môi trường với hiệu suất rất cao và giá thành hợp lý là vấn đề hiện đang nhận được nhiều sự quan tâm. Trong nghiên cứu này, các tác giả tập trung đánh giá khả năng xử lý của Fe⁰ nano đối với 2,4-D; 2,4,5-T trong đất nhiễm chất da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

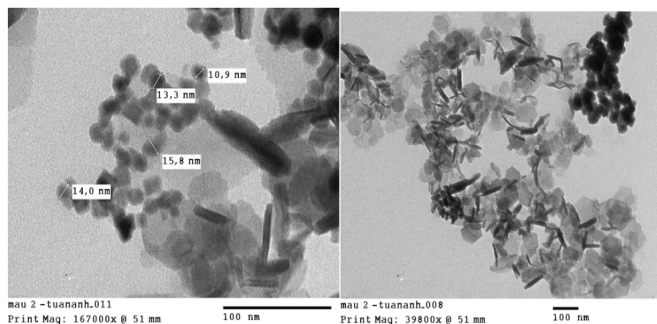
Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu khả năng xử lý 2,4-D; 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa.

Phương pháp nghiên cứu

Vật liệu: sử dụng vật liệu nghiên cứu là Fe⁰ nano điều chế trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp khử [11, 14], với 95% hạt có kích thước <100 nm (hình 1), trong đó khoảng 50% hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm.

Hóa chất: các loại hóa chất như 2,4-D và 2,4,5-T, NH₄OH,



Hình 1. Fe⁰ nano do các tác giả điều chế trong phòng thí nghiệm, ảnh chụp bằng phương pháp TEM, độ phân giải 100 nm.

CH₃COOH, acetonitrile... là những hóa chất tinh khiết phân tích do Hãng Merck (CHLB Đức) sản xuất.

Pha dung dịch hóa chất thí nghiệm:

Pha mẫu nhân tạo 2,4-D và 2,4,5-T có nồng độ 100 ppm. Pha dung dịch đệm axetat có pH=3: lấy 99,24 ml CH₃COOH 0,2N, thêm 0,76 ml NH₄OH 0,2N, được 100 ml dung dịch đệm axetat có pH=3.

Thí nghiệm khả năng xử lý 2,4-D; 2,4,5-T trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa: chuẩn bị 4 khay nhựa sạch có ký hiệu MĐ04.B; MĐ04.A; MĐ05.B; MĐ05.A; cân 2,0 kg đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa (mẫu MĐ04 và MĐ05) đã được chuẩn bị, sau đó ngâm trong dung dịch đệm có pH=3 trong thời gian một tuần, tiếp theo bổ sung Fe⁰ nano (theo tỷ lệ Fe⁰ nano so với tổng 2,4-D và 2,4,5-T là 1:1) với khối lượng lần lượt là 0 và 236 mg vào các khay MĐ04.B và MĐ04.A; bổ sung Fe⁰ nano với khối lượng lần lượt là 0 và 117 mg vào các khay MĐ05.B và MĐ05.A, sau đó trộn đều trong 2 phút bằng thiết bị đồng nhất với tốc độ 200 vòng/phút. Để đảm bảo điều kiện kỵ khí, mẫu xử lý luôn được để ở tình trạng ngập

*Tác giả liên hệ: Email: duc.cnm@gmail.com

Research on the treatment ability of 2,4-D and 2,4,5-T in soil polluted with orange/dioxin agent in Bien Hoa airport by nano-Fe⁰

Viet Duc Pham^{1*}, Duc Le², Ngoc Tan Dinh¹,
Duc Khanh Dang³, Quoc Viet Pham¹

¹Institute of Army Chemical Environment, Chemical High Command,
Ministry of Defense

²University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Institute of Army Forensic Medicine

Received 7 August 2019; accepted 20 September 2019

Abstract:

This research investigated some factors that affect the treatment of 2,4-D and 2,4,5-T in soil polluted with orange/dioxin agent in Bien Hoa airport by nano-Fe⁰. When nano-Fe⁰ (about 95% particles small than 100 nm, about 50% of which has the diameter from 11 to 20 nm) was used to treat 2,4-D and 2,4,5-T in soil polluted with orange/dioxin agent in Bien Hoa airport, the results exhibited that the effect of 2,4-D treatment reached from 87.86 to 91.03%, and the effect of 2,4,5-T treatment reached from 80.2 to 87.5% after 12 weeks, and according to the kind of soils that have the different particles contents.

Keywords: nano-Fe⁰, orange agent, 2,4-D, 2,4,5-T.

Classification number: 2.7

nước và đảm bảo cho điều kiện phân tán đều vật liệu Fe⁰ nano trong mẫu khuấy trộn đều 2 phút/lần/ngày. Thời gian theo dõi khảo sát sau 1, 4, 8 và 12 tuần.

Các mẫu phân tích trước xử lý và sau xử lý 1, 4, 8 và 12 tuần được ký hiệu như sau:

MĐ04.B: mẫu MĐ04 trước xử lý; MĐ05.B: mẫu MĐ05 trước xử lý; MĐ04.A1: mẫu MĐ04 sau xử lý 1 tuần; MĐ04.A4: mẫu MĐ04 sau xử lý 4 tuần; MĐ04.A8: mẫu MĐ04 sau xử lý 8 tuần; MĐ04.A12: mẫu MĐ04 sau xử lý 12 tuần; MĐ05.A1: mẫu MĐ05 sau xử lý 1 tuần; MĐ05.A4: mẫu MĐ05 sau xử lý 4 tuần; MĐ05.A8: mẫu MĐ05 sau xử lý 8 tuần; MĐ05.A12: mẫu MĐ05 sau xử lý 12 tuần.

Phương pháp phân tích 2,4-D; 2,4,5-T:

Thiết bị phân tích: thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao của Hãng Agilent Technology, model 1100. Cột C18, kích thước 4,6x200 mm, kích thước hạt 5 μ m. Pha động: 2% axit acetic trong H₂O:acetonitrile=60:40 (v/v). Bước sóng 280 nm.

Xử lý mẫu nước: lấy 30 ml dung dịch nước đã xử lý, dùng HCl đưa về pH=4, đem chiết với 25 ml dung môi n-hexan, quá trình chiết lặp lại 3 lần. Dịch chiết được lọc qua muối Na₂SO₄ khan. Làm bay hơi

dung môi đến chớm khô, định mức bằng 1 ml dung dịch pha động, dung dịch này lọc qua màng lọc 0,45 μ m và dùng để bơm trên HPLC.

Xử lý mẫu đất: cân chính xác 10 gram đất, chiết với 25 ml dung dịch 2% HCl trong acetonitrile. Chiết lặp lại 3 lần, dịch chiết thu được làm bay hơi dung môi đến chớm khô, hòa tan bằng 1 ml dung dịch pha động, lọc qua màng lọc 0,45 μ m và dùng để bơm trên HPLC.

Kết quả phân tích được xử lý bằng phần mềm Microsoft excel 2013.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Do tính chất thổ nhưỡng và hàm lượng ô nhiễm chất da cam không đồng đều ở các mẫu thu thập, nên chúng tôi chọn mẫu MĐ04 và MĐ05 để thử nghiệm xử lý nhằm đánh giá hiệu quả xử lý đối với các đối tượng đất khác nhau.

Bảng 1. Kết quả phân tích một số tính chất cơ bản của đất nhiễm chất da cam (MĐ04 và MĐ05) tại sân bay Biên Hòa [17].

Mẫu	pH	Thành phần cơ giới, %				A. humic+ A. fulvic % C	A. humic % C	2,4-D (mg/kg)	2,4,5-T (mg/kg)
		Cát thô	Cát mịn	Limon	Sét				
MĐ04	5,8	12,91	46,03	4,80	36,26	0,011	0,008	87,98	148,38
MĐ05	5,6	37,73	29,35	7,20	25,72	0,027	0,065	39,36	67,85

Bảng 1 cho thấy, tỷ lệ thành phần cát thô của mẫu MĐ05 (37,73%) cao hơn nhiều so với mẫu MĐ04 (12,91%) và tỷ lệ thành phần sét của mẫu MĐ05 (25,72%) thấp hơn nhiều so với mẫu MĐ04 (36,26%). Thành phần 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu MĐ04 cao hơn 2 lần so với mẫu MĐ05.

Kết quả khảo sát hiệu quả xử lý đất nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T tại sân bay Biên Hòa bằng Fe⁰ nano được thể hiện trong bảng 2 cho thấy:

- Hiệu quả xử lý 2,4-D đối với mẫu đất MĐ04 tăng từ 54,91% ở tuần đầu tiên lên 87,86% đến hết tuần thứ 12.

- Hiệu quả xử lý 2,4,5-T đối với mẫu đất MĐ04 tăng từ 51,09% ở tuần đầu tiên lên 80,2% đến hết tuần thứ 12.

- Hiệu quả xử lý 2,4-D đối với mẫu đất MĐ05 tăng từ 59,78% ở tuần đầu tiên lên 91,03% đến hết tuần thứ 12.

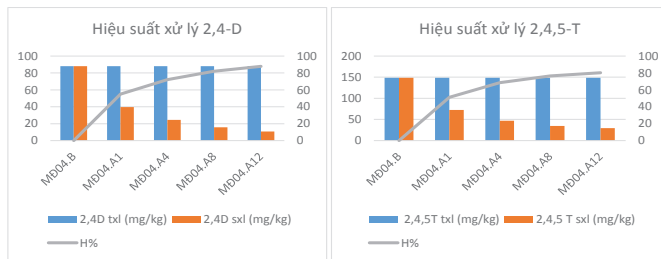
- Hiệu quả xử lý 2,4,5-T đối với mẫu đất MĐ05 tăng từ 53,61% ở tuần đầu tiên lên 87,5% đến hết tuần thứ 12.

Bảng 2. Hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa.

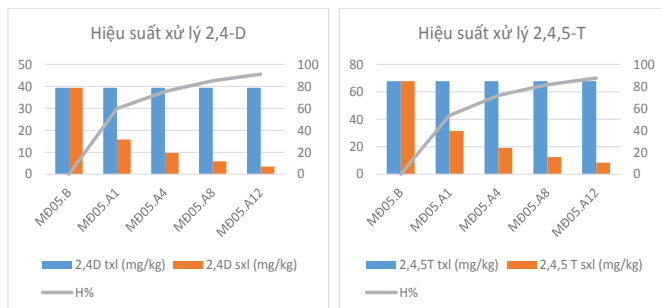
STT	Ký hiệu mẫu	2,4-D (mg/kg)	H%	2,4,5-T (mg/kg)	H%
1	MĐ04.B	87,98	0	148,38	0
2	MĐ04.A1	39,67	54,91	72,56	51,09
3	MĐ04.A4	24,53	72,11	46,82	68,44
4	MĐ04.A8	15,82	82,01	34,79	76,55
5	MĐ04.A12	10,68	87,86	29,37	80,20
6	MĐ05.B	39,36	0	67,85	0
7	MĐ05.A1	15,83	59,78	31,47	53,61
8	MĐ05.A4	9,72	75,30	19,15	71,77
9	MĐ05.A8	5,88	85,06	12,54	81,51
10	MĐ05.A12	3,53	91,03	8,48	87,50

So sánh hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong 2 mẫu đất MĐ04 và MĐ05 tại sân bay Biên Hòa (bảng 2) cho thấy, ở cùng điều kiện thí nghiệm tỷ lệ Fe^0 nano/tổng hàm lượng 2,4-D và 2,4,5-T là 1:1, hiệu suất xử lý đối với 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu MĐ05 (tối đa từ 87,5 đến 91,03%) cao hơn mẫu MĐ04 (tối đa đạt từ 80,2 đến 87,86%), trong khi đó tỷ lệ thành phần cát thô của mẫu MĐ05 (37,73%) cao hơn nhiều so với mẫu MĐ04 (12,91%) và tỷ lệ thành phần sét của mẫu MĐ05 (25,72%) thấp hơn nhiều so với mẫu MĐ04 (36,26%). Như vậy, có thể giải thích rằng tỷ lệ thành phần cấp hạt trong mẫu đất có ảnh hưởng tương đối tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe^0 nano, với đất có tỷ lệ hạt thô thấp và tỷ lệ sét cao sẽ cho hiệu quả xử lý thấp hơn so với đất có tỷ lệ hạt thô cao và tỷ lệ sét thấp.

Trong quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe^0 nano, hiệu suất xử lý tăng liên tục từ tuần đầu tiên đến tuần 12, trong đó biên độ tăng mạnh nhất trong tuần đầu tiên và có xu hướng tăng chậm dần ở thời gian tiếp theo (hình 2 và 3).



Hình 2. Hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất MĐ04 tại sân bay Biên Hòa bằng Fe^0 nano.



Hình 3. Hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong mẫu đất MĐ05 tại sân bay Biên Hòa bằng Fe^0 nano.

So sánh kết quả nghiên cứu xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe^0 trong dung dịch [12] với trong mẫu đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa cho thấy, cùng trong thời gian xử lý 1 tuần và tỷ lệ Fe^0 /2,4-D và 2,4,5-T là 1:1, hiệu suất xử lý trong dung dịch cao hơn nhiều so với trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa: trong dung dịch hiệu suất xử lý đạt 75,28% đối với 2,4-D và 71,7% đối với 2,4,5-T, trong khi đó đối với mẫu đất tại sân bay Biên Hòa, hiệu suất xử lý 2,4-D là 54,91% đối với mẫu đất MĐ04 và 59,78% đối với mẫu MĐ05, hiệu suất xử lý 2,4,5-T là 51,09% đối với mẫu đất MĐ04 và 53,61% đối với mẫu MĐ05. Điều này chứng tỏ các đặc điểm của môi trường đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa (bảng 1) ảnh hưởng đến sự phân bố hạt Fe^0 không đồng đều trong quá trình phản ứng và hiệu suất xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe^0 nano.

Kết luận

Khi sử dụng Fe^0 nano điều chế trong phòng thí nghiệm với khoảng 95% số hạt <100 nm, trong đó có khoảng 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm để thử nghiệm xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất nhiễm chất da cam/dioxin, với tùy từng loại đất có thành phần cấp hạt khác nhau, hiệu suất xử lý đạt được lần lượt là 87,86 đến 91,03% đối với 2,4-D và 80,2 đến 87,5% đối với 2,4,5-T sau thời gian 12 tuần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2013), *Tuyển tập báo cáo của Việt Nam - chất da cam/dioxin tại Việt Nam*.
- [2] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2012), *Tóm tắt các nghiên cứu về sự ảnh hưởng của chất dioxin đối với môi trường và sức khỏe con người từ 1980 đến nay*.
- [3] ETC Group Report (2004), *Down on the farm: the impact of nano-scale technologies on food and agriculture*.
- [4] Jessica King (2012), *U.S. in first effort to clean up Agent Orange in Vietnam*.
- [5] Hanzhong Jia, Chuanyi Wang (2012), "Adsorption and dechlorination of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) on a multi-functional organo-smectite templated zero-valent iron composite", *Chemical Engineering Journal*, Doi: 10.1016/j.cej.2012.03.004.
- [6] Robert J. Barner, Olga Fiba, Murray N. Gardner, Thomas B. Scott, Simon A. Jackman, Ian P. Thompson (2009), "Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solution", *Chemosphere Journal*, **79**(4), pp.448-454.
- [7] Seam M. Cook (2009), *Assessing the use and application of zero-valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites*, US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington DC.
- [8] P.J. Shea, T.A. Machacek, S.D. Comfort (2004), "Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron", *Environmental Pollution*, **132**(2), pp.183-188.
- [9] Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott, and Wei-xian Zhang (2006), "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Journal*, Doi:10.1080/10408430601057611.
- [10] Young-Hun Kim, Won Sik Shin, Seok-Oh Ko and Myung-Chul Kim (2004), "Reduction of aromatic hydrocarbons by zero-valent iron and palladium catalyst", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **39**(5), pp.1177-1188.
- [11] Phạm Việt Đức (2008), *Nghiên cứu thử nghiệm áp dụng sắt nano xử lý DDT tồn lưu trong đất ở khu chứa hoá chất bảo vệ thực vật tại xã Định Trung, thành phố Vĩnh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc*, Luận văn Thạc sỹ, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [12] Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đỗ Đăng Hưng, Phạm Quốc Việt (2018), "Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **60**(10), tr.58-62.
- [13] Duc Le, Duc Pham Viet (2009), "Testing of nano iron for removal of DDT in soil", *International workshop on advanced materials and nanotechnology 2009 (IWAMIN 2009, 24-25/11/2009)*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [14] Duc Le, Duc Pham Viet (2010), "Testing of nano iron for removal of DDT in soils collected in the vicinity of a DDT stockpile in north Vietnam", *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội*, **26**(5S), tr.7-12.
- [15] Zhang, Wei-xian (2006), *Dispersed zero-valent iron colloids*, U.S. Patent No. 7,128,841.
- [16] Trung tâm Công nghệ xử lý môi trường - Bộ Tư lệnh Hóa học (2016), *Báo cáo kết quả dự án thử nghiệm: xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong đất bằng công nghệ Fe^0 nano tại Hòn Trơ, xã Diễn Yên, huyện Diễn Châu, tỉnh Nghệ An*, Dự án thí điểm xử lý chất thải POP bằng một số công nghệ không đốt của Bộ Tài nguyên và Môi trường.
- [17] Viện Hóa học Môi trường quân sự - Bộ Tư lệnh Hóa học (2016), *Báo cáo kết quả thực hiện đề tài cấp nhà nước mã số KHCN-33.02/11-15: Nghiên cứu lựa chọn công nghệ xử lý triệt để dioxin trong đất nhiễm da cam/dioxin phù hợp điều kiện Việt Nam*.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 62 - Number 1 - January 2020

Một số bộ dữ liệu kiểm thử phổ biến cho phát hiện xâm nhập mạng và đặc tính phân cụm.

Bùi Công Thành, Nguyễn Quang Uy, Hoàng Minh

Nhận dạng khuôn mặt trong video bằng mạng nơ ron tích chập.

Đoàn Hồng Quang, Lê Hồng Minh, Thái Doãn Nguyên

Tính chất điện hóa của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ trong dung dịch kiềm.

Vũ Mạnh Thuận, Doãn Hà Thắng, Bùi Thị Hằng

Đánh giá hiện trạng hình thái lòng dẫn một số đoạn sông Tiền và sông Vàm Nao bằng tài liệu địa chấn nông phân giải cao.

Lê Ngọc Thanh, Nguyễn Nghĩa Hùng, Dương Quốc Hưng, Nguyễn Quang Dũng, Nguyễn Siêu Nhân

Biến đổi gen và cấu trúc protein fiber của virus HAdV-3 gây bệnh đau mắt đỏ ở Việt Nam.

Lê Tuấn Anh, Nguyễn Thị Uyên, Nguyễn Văn Sáng

Thành phần loài lưỡng cư, bò sát vùng Bắc Trung Bộ.

Hoàng Ngọc Thảo, Ngô Đắc Chứng, Hoàng Xuân Quang

Nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm xác định mô men uốn giới hạn của cấu kiện dầm BTCT theo mô hình biến dạng phi tuyến của bê tông.

Nguyễn Ngọc Linh, Nguyễn Ngọc Tân, Nguyễn Văn Quang, Phan Quang Minh

Phát triển phương pháp năng lượng biến dạng để chẩn đoán hư hỏng trong kết cấu tấm.

Lê Thanh Cao, Huỳnh Văn Phương, Lê Văn Phước Nhân, Hồ Đức Duy

Nghiên cứu ứng dụng n-butylamin tái chế chất thải rắn thuộc da chứa crôm.

Nguyễn Như Thanh, Đào Tuấn Anh, Lê Thị Vân

Nghiên cứu chế tạo sợi polystyrene bằng phương pháp kéo sợi ly tâm (centrifugal spinning).

Nguyễn Kim Diễm, Phạm Ngọc Sinh, Huỳnh Đại Phú

Ứng dụng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ đánh giá ảnh hưởng thăng giáng mật độ điện tử đến các cấu trúc vi mô của màng dẫn proton trong pin nhiên liệu.

La Lý Nguyên, Lâm Hoàng Hào, Lê Viết Hải, Nguyễn Nhật Kim Ngân, Nguyễn Tiến Cường, Lưu Anh Tuyên, Phan Trọng Phúc, Huỳnh Trúc Phương, Lê Quang Luân, Nguyễn Thị Ngọc Huệ, Trần Duy Tập

Ảnh hưởng của sự bổ sung hydroxyapatite đến các tính chất của xi măng glass ionomer.

Huỳnh Ngọc Minh, Huỳnh Thị Hồng Hoa, Nguyễn Thị Cẩm Nhung, Lưu Trần Thiên An, Nguyễn Vũ Uyên Nhi, Đỗ Quang Minh

Điều chế tro trấu biến tính ứng dụng xử lý Cu^{2+} trong nước.

Đặng Kim Tại, Vũ Xuân Hồng

Nghiên cứu khả năng xử lý chất 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe^0 nano trong đất nhiễm da cam/dioxin tại sân bay Biên Hòa

Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đinh Ngọc Tấn, Đặng Đức Khanh, Phạm Quốc Việt

1 Some common datasets of an intrusion detection system and clustering properties.

Cong Thanh Bui, Quang Uy Nguyen, Minh Hoang

8 Face recognition in video using convolutional neural network.

Hong Quang Doan, Hong Minh Le, Doan Nguyen Thai

13 Electrochemical properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Au}$ in alkaline solution.

Manh Thuan Vu, Ha Thang Doan, Thi Hang Bui

17 Assessing the current status of riverbed morphology of some sections of Tien river and Vam Nao river by high-resolution shallow seismic data.

Ngoc Thanh Le, Nghia Hung Nguyen, Quoc Hung Duong, Quang Dung Nguyen, Sieu Nhan Nguyen

24 Changes in DNA sequence and fiber protein structure of HAdV-3 causing conjunctivitis in Vietnam.

Tuan Anh Le, Thi Uyen Nguyen, Van Sang Nguyen

28 Species composition of amphibians and reptiles in the North Central Vietnam.

Ngoc Thao Hoang, Dac Chung Ngo, Xuan Quang Hoang

36 Theoretical and experimental study for determining ultimate flexural moment of reinforced concrete beams using non-linear model of concrete deformation.

Ngoc Linh Nguyen, Ngoc Tan Nguyen, Van Quang Nguyen, Quang Minh Phan

42 An improvement of modal strain energy method for damage detection in plates.

Thanh Cao Le, Van Phuong Huynh, Van Phuoc Nhan Le, Duc Duy Ho

46 Research into the application of n-butylamine to recycle solid waste of tannery containing.

Nhu Thanh Nguyen, Tuan Anh Dao, Thi Van Le

50 Fabrication and characterisation of polystyrene fibers via centrifugal spinning method.

Kim Dien Nguyen, Ngoc Sinh Pham, Dai Phu Huynh

54 Application of small-angle X-ray scattering to evaluate the impact of electron density fluctuation on the micro structures of proton exchange membrane in fuel cell.

Ly Nguyen La, Hoang Hao Lam, Viet Hai Le, Nhat Kim Ngan Nguyen, Tien Cuong Nguyen, Anh Tuyen Luu, Trong Phuc Phan, Truc Phuong Huynh, Quang Luan Le, Thi Ngoc Hue Nguyen, Duy Tap Tran

59 Effects of hydroxyapatite supplementation on properties of glass ionomer cement.

Ngoc Minh Huynh, Thi Hong Hoa Huynh, Thi Cam Nhung Nguyen, Tran Thien An Luu, Vu Uyen Nhi Nguyen, Quang Minh Do

66 Preparation of modified rice husk ash for removing Cu^{2+} in aqueous media.

Kim Tai Dang, Xuan Hong Vu

70 Research on the treatment ability of 2,4-D and 2,4,5-T in soil polluted with orange/dioxin agent in Bien Hoa airport by nano- Fe^0

Viet Duc Pham, Duc Le, Ngoc Tan Dinh, Duc Khanh Dang, Quoc Viet Pham