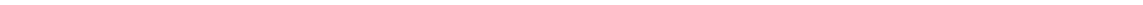


**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUY NHƠN**



TẠP CHÍ KHOA HỌC
CHUYÊN SAN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ KỸ THUẬT

Quy Nhơn, tháng 02-2018



MỤC LỤC

1. Tổng hợp chất chìa khóa trung gian 4,6-Dihydroxybenzofuran-3(2H)-One từ Phloroglucinol
Diệp Thị Lan Phương, Nguyễn Lê Tuấn, Hồ Văn Ban, Nguyễn Thị Nghĩa 5
2. Vận dụng mô hình nghiên cứu bài học nhằm phát triển năng lực dạy học cho sinh viên ngành Sư phạm Hóa học
Lê Thị Đặng Chi, Nguyễn Thị Kim Chi 13
3. Nghiên cứu quy trình phân tích đồng thời Salbutamol, Metoprolol bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng Detector đo độ dẫn không tiếp xúc (CE-C4D)
Cao Văn Hoàng, Nguyễn Lê Minh Dương, Phạm Thị Kiểm 21
4. Nghiên cứu khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình khử mặn bằng công nghệ màng lọc Nano
Trần Thị Thu Hiền, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Liễu, Đặng Xuân Hiền, Trần Đức Thảo 29
5. Nghiên cứu cấu trúc và độ bền của Cluster Silic $Si_n ti_2$ ($n = 1-8$) bằng phương pháp hóa học tính toán
Phạm Ngọc Thạch, Trương Thị Cẩm Mai, Lê Thị Thanh Liễu, Nguyễn Thị Lôi 37
6. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tái sinh dầu nhờn thải bằng Axit Axetic
Trần Kim Ngân, Nguyễn Minh An, Nguyễn Minh Khai, Nguyễn Thái Nguyên, Dương Thị Thi Nhân, Trần Thanh Tuấn, Trương Thanh Tâm 47
7. Điều chế và ứng dụng nano bạc điện hóa, hóa học phòng ngừa và chữa bệnh tiêu chảy cho heo con
Nguyễn Đức Hùng, Trần Bảo Lộc, Trần Thị Ngọc Dung 55
8. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO pha tạp cacbon hoạt tính
Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Văn Nghĩa, Lý Thị Kim Cúc, Nguyễn Tư 63
9. Về nghiệm hạng một của hệ phương trình tuyến tính trên các ma trận nửa xác định dương và ứng dụng vào một bài toán thiết kế lọc
Võ Hoàng Vĩ, Bùi Đặng Hạnh Uyên, Lê Thanh Hiếu 71
10. Dạy học phát hiện: Khái niệm, đặc trưng và áp dụng trong dạy học khái niệm giới hạn dãy số
Hồ Thị Minh Phương 83

11. Hiệu quả giảm chấn cho khung BTCT chịu động đất bằng giải pháp gia cường vật liệu GFRP
Hứa Thành Thân, Nguyễn Ngọc Phúc, Lê Văn Hân 95
12. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện di Isozyme Amylase, Esterase ở lá lúa và phổ điện di Isozyme Amylase, Esterase của một số giống lúa chịu mặn
Trương Thị Huệ 111
13. Xây dựng thuật toán đối sánh chuỗi theo hướng tiếp cận Automat mờ
Lê Xuân Việt, Dương Hoàng Huyền 123
14. Nghiên cứu một số đặc điểm sinh học, sinh thái và khả năng sinh trưởng của loài vịt trời (Anas Poecilorhyncha) trong điều kiện nuôi tại Nhơn Tân, An Nhơn, Bình Định
Trần Thanh Sơn, Võ Trọng Hoa, Ngô Thị Kim Thoa..... 131
15. Khảo sát ảnh hưởng của vị trí vết nứt đến dao động của tấm bằng phương pháp phần tử hữu hạn mở rộng (XFEM)
Nguyễn Ngọc Thắng, Hoàng Công Vũ, Trần Thanh Tuấn..... 139

TỔNG HỢP CHẤT CHÌA KHÓA TRUNG GIAN 4,6-DIHYDROXYBENZOFURAN-3(2H)-ONE TỪ PHLOROGLUCINOL

DIỆP THỊ LAN PHƯƠNG*, NGUYỄN LÊ TUẤN,
HỒ VĂN BAN, NGUYỄN THỊ NGHĨA
Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**) là chất chìa khóa trung gian trong tổng hợp auronol. Tổng hợp 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**) gồm 2 bước chính. Bước đầu tiên là phản ứng ngưng tụ giữa phloroglucinol và chloroacetonitrile trong sự có mặt của $ZnCl_2$, khí HCl tạo nên muối iminium (**1**). Muối **1** sau đó được thủy phân đóng vòng để tạo **3**. Phản ứng thủy phân đóng vòng được tiến hành theo 2 phương pháp. Đó là, thủy phân trong môi trường acid HCl, đóng vòng bởi MeONa (CH_3ONa) và chỉ bằng cách đơn giản hơn là đun hồi lưu trong nước. Cấu trúc của sản phẩm được xác nhận bằng các phương pháp phổ hiện đại như ^1H-NMR và $^{13}C-NMR$. Khảo sát các điều kiện tối ưu để đạt hiệu suất cao nhất từ đó tổng hợp với quy mô lượng gam cho các nghiên cứu chuyển hóa tiếp theo.

Từ khóa: Benzofuranone, iminium, phloroglucinol.

ABSTRACT

Synthesis of Intermediate Key 4,6-Dihydroxybenzofuran-3(2h)-one from Phloroglucinol

4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**) is the intermediate key for synthesis of auronol and auronol. The synthesis of 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**) includes two main steps. The first step is to condense phloroglucinol with chloroacetonitrile in the presence of $ZnCl_2$, followed by HCl gas to form iminium salt (**1**). The hydrolysis cyclisation of the iminium salt **1** into **3** was then achieved by two methods. The first approach was hydrolysis of **1** with aqueous solution HCl at reflux, followed by treatment with MeONa (CH_3ONa) or hydrolysis of **1** by simple heating in water at reflux. The structure of obtained product was confirmed by the modern spectroscopic methods ^1H-NMR và $^{13}C-NMR$. We investigate the optimal conditions for the highest yield to synthesize with scale grams for the subsequent studies.

Keywords: Benzofuranone, iminium, phloroglucinol.

1. Mở đầu

Hợp chất 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**) là một chất chìa khóa trung gian quan trọng để tổng hợp nên các aurone và auronol - những hợp chất này có hàm lượng rất thấp trong tự nhiên. (Năm 2009, có khoảng trên 100 aurone đã được tìm thấy từ các nguồn tự nhiên [1]). Các hợp chất này đã được chứng minh có nhiều hoạt tính quý giá như chống ung thư, chống oxy hóa, kháng khuẩn, kháng nấm, điều trị tiểu đường... Tuy nhiên, việc khai thác aurone, auronol trong tự nhiên gặp nhiều khó khăn nên việc sử dụng các hợp chất này để làm thuốc còn hạn chế và nếu

*Email: diepthilanphuong@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 9/5/2017; Ngày nhận đăng: 22/5/2017

được dùng làm thuốc thì sẽ có giá thành rất cao, đây là gánh nặng khó vượt qua đối với bệnh nhân. Do đó, giải pháp khả thi là nghiên cứu tổng hợp chúng. Có nhiều phương pháp để tổng hợp aurone đã được công bố như các phản ứng ngưng tụ đóng vòng sử dụng các xúc tác tốn nhiều chi phí [2a-c] mà hiệu quả không cao. Hiện nay, phương pháp thu hút nghiên cứu nhiều nhất để tổng hợp aurone là phản ứng ngưng tụ đóng vòng benzofuran-3(2*H*)-one với benzaldehyde [3-8]. Như vậy, tổng hợp tiền chất benzofuran-3(2*H*)-one là cơ sở chính để tổng hợp nên các aurone. Phương pháp tiếp cận để tổng hợp benzofuran-3(2*H*)-one là phản ứng Houben – Hoesch.

Một số công trình nghiên cứu tổng hợp benzofuranone đã được công bố trên thế giới [7, 9-12]. Tổng hợp toàn phần 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2*H*)-one được thực hiện qua 2 giai đoạn. Giai đoạn đầu tiên là phản ứng ngưng tụ giữa phloroglucinol và chloroacetonitrile trong sự có mặt của $ZnCl_2$, sau đó hỗn hợp phản ứng được sục khí HCl tạo nên muối iminium (**1**). Muối **1** sau đó được thủy phân đóng vòng để tạo **3**. Theo Min Zhang [12], hợp chất **3** còn thu được bằng cách xử lý trực tiếp iminium (**1**) đun hồi lưu 5 giờ trong nước mà không cần bổ sung acid hay base. Phương pháp này giúp đơn giản hóa quá trình tổng hợp và cho hiệu suất khá cao.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2*H*)-one từ phloroglucinol qua 2 phương pháp: thủy phân muối **1** dùng acid và không dùng acid mà chỉ dùng H_2O . Từ đó lựa chọn phương pháp phù hợp nhất và tìm điều kiện tối ưu cho hiệu suất cao. Qua đó, chúng tôi tổng hợp chất này với quy mô lượng gam nhằm đáp ứng cho các bước chuyển hóa - tổng hợp aurone và auronol ở các nghiên cứu tiếp theo.

2. Thực nghiệm

Phổ NMR được ghi trên máy Bruker AM500 FT-NMR ở tần số 500,13 MHz cho 1H -NMR và 125,76 MHz cho ^{13}C -NMR tại Viện Hóa học- Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.1. Tổng hợp 2-(2-chloro-1-iminoethyl)-1,3,5-benzenetriol hydrochloride (**1**)

Hợp chất **1** được tổng hợp từ phloroglucinol, đây là bước quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất toàn phần của tổng hợp benzofuranone nên đã được chúng tôi nghiên cứu chi tiết từng yếu tố ảnh hưởng.

2.1.1. Quy trình chung

Trong bình cầu 3 cổ được lắp sinh hàn hồi lưu, bơm hút chân không và nạp đầy khí N_2 , cho hỗn hợp của phloroglucinol (2 mmol) trong diethyl ether (Et_2O) (5 mL) được làm lạnh đến $0^\circ C$. Hỗn hợp chloroacetonitrile (n mmol) và $ZnCl_2$ (n mmol) lần lượt cho vào bình phản ứng và giữ sao cho nhiệt độ không thay đổi. Sục khí HCl vào hỗn hợp phản ứng và khuấy trong thời gian t_1 giờ ở $0^\circ C$. Sau đó đưa về nhiệt độ phòng và tiếp tục khuấy trong t_2 giờ. Sau đó lọc, rửa kết tủa với diethyl ether và sấy khô trong chân không, thu được chất rắn **1** (64%).

Chất **1**: T^n/c : $232-239^\circ C$

1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) 5,44 (2H, s, CH_2), 6,08; 6,33 (2H, $2 \times d$, $J = 1,5$ Hz, H-3, H-5), 9,87; 11,02; 12,59 (3H, br s, $2 \times s$, $3 \times OH$).

^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) 75,43 (CH_2), 90,15; 97,15 (Ph C-3, C-5), 99,41 (Ph C-1), 160,62; 173,00; 173,73; 175,90 ($C=NH_2^+$, Ph C-2, C-4, C-6).

2.1.2. Nghiên cứu các điều kiện tác nhân, xúc tác, nhiệt độ và thời gian ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng.

Muối **1** được tổng hợp từ phloroglucinol, đây là bước quan trọng ảnh hưởng lớn đến hiệu suất toàn phần.

Phản ứng được tiến hành theo quy trình chung với các điều kiện thay đổi như tác nhân (bảng 1), xúc tác (bảng 2), HCl/Et₂O (bảng 3), nhiệt độ (bảng 4) và thời gian (bảng 5). Phản ứng được nghiên cứu với lượng 2 mmol phloroglucinol ~ 0,252 g.

2.2. Tổng hợp 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**)

Hợp chất 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one được điều chế từ hợp chất **1** theo 2 phương pháp:

2.2.1. Phương pháp 1: Thủy phân muối **1** dùng acid

Muối iminium **1** (4,76 g, 20 mmol) được hòa tan trong dung dịch HCl 1M (100 mL), khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 h và sau đó đun hồi lưu trong 2 h. Hỗn hợp có màu đỏ được làm lạnh xuống 0°C qua đêm, thấy xuất hiện kết tủa. Kết tủa thu được bằng cách lọc, rửa sạch với nước lạnh, sấy khô trong chân không, chất rắn này là hỗn hợp của **2** và **3** (tỉ lệ 1:1 được xác định bởi ¹H-NMR) [5] Hỗn hợp này được sử dụng cho bước tiếp theo mà không cần phải tinh chế. Hỗn hợp **2** và **3** được hòa tan trong dung dịch MeONa/MeOH (được tạo từ 1,13 g Na trong 27 mL MeOH). Dung dịch thu được đun hồi lưu trong 2 h, sau đó đưa về nhiệt độ phòng và trung hòa với dung dịch HCl 1M (3,5 mL). Cất loại methanol, phần còn lại được chiết với ethyl acetate (3 lần × 6 mL). Dịch chiết được rửa lại bằng nước và làm khan bằng Na₂SO₄. Cất loại dung môi thu được **3** (2,41 g, 72,6%) trong 46,5% sản lượng qua 2 bước.

Chất **3**: T_n^c: 252-254°C.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 4,54 (2H, s, C-2), 5,92 (2H, s, H-5, H-7), 10,54 (2H, br s, OH).

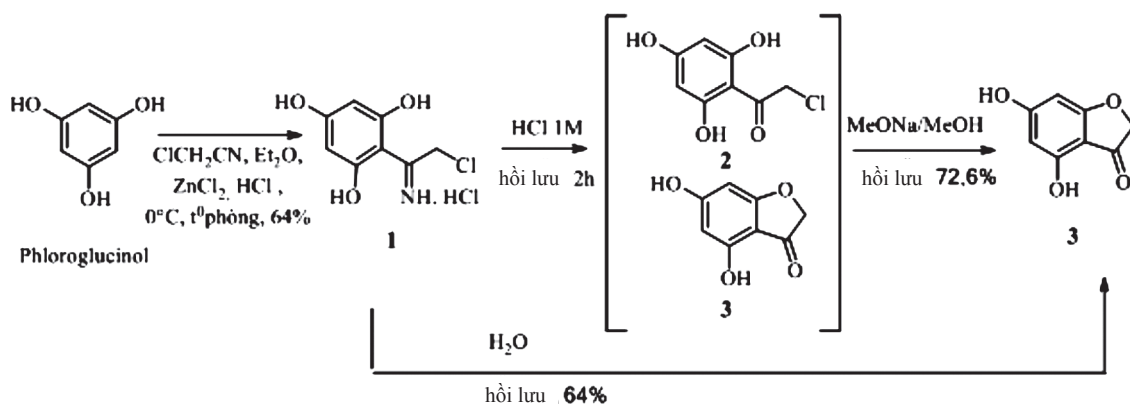
¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) 74,9 (C-2), 90,2; 96,4; 102,7 (C-5, C-7, C-9), 157,5; 167,7; 175,6 (C-4, C-6, C-8), 194,0 (C=O).

2.2.2. Phương pháp 2: Thủy phân muối **1** dùng H₂O, đun hồi lưu

Muối iminium **1** (4,76 g, 20 mmol) được hòa tan trong nước nóng (80 mL) và đun hồi lưu trong 7h. Sau đó, hỗn hợp này được đưa xuống nhiệt độ phòng và khuấy thêm 3 h thấy xuất hiện kết tủa màu đỏ. Các kết tủa này thu được bằng cách lọc, rửa sạch với nước và sấy khô trong chân không thu được **3** (2,12 g, 64%) trong 41% sản lượng từ phloroglucinol.

3. Kết quả thảo luận

Hợp chất 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**) được tổng hợp qua 2 giai đoạn (Hình 1). Giai đoạn đầu tiên là phản ứng ngưng tụ giữa phloroglucinol và chloroacetonitrile trong sự có mặt của ZnCl₂, sau đó hỗn hợp phản ứng được sục khí HCl tạo nên muối iminium (**1**) (64%). Muối **1** sau đó được thủy phân đóng vòng để tạo **3**.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (3) từ phloroglucinol

3.1. Tổng hợp 2-(2-chloro-1-iminoethyl)-1,3,5-benzenetriol hydrochloride (1)

Phản ứng ngưng tụ của phloroglucinol với chloroacetonitrile là phản ứng acyl hóa Friedel-Crafts giữa các hợp chất của phenol với các hợp chất nitrile, được phát hiện ra một cách độc lập bởi 2 nhà khoa học Hoesch (1927) và Houben (1926). Vì vậy, phản ứng này còn được gọi là phản ứng Hoesch hay phản ứng Houben - Hoesch. Phản ứng được thực hiện cùng với sự có mặt của HCl với xúc tác acid Lewis trong ether khan.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện tác nhân, xúc tác, nhiệt độ và thời gian đến hiệu suất phản ứng được trình bày ở bảng 1, bảng 2, bảng 3, bảng 4 và bảng 5.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tác nhân ClCH_2CN

STT	1	2	3
ClCH_2CN (n, mmol)	1	2	2,5
Hiệu suất (g/%)	0,171/36	0,239/50	0,210/44

Phản ứng được tiến hành với tỉ lệ phloroglucinol: $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$: ZnCl_2 (1:2,5:0,05) (mol:mol:mol), ở 0°C , 2 h và ở nhiệt độ phòng, 21 h

Bảng 1 cho thấy tỉ lệ tác nhân phản ứng giữa phloroglucinol : ClCH_2CN là 1:1 (mol:mol), hiệu suất phản ứng thấp hơn khi tỉ lệ này thay đổi.

Bảng 2. Ảnh hưởng của xúc tác ZnCl_2

STT	1	2	3	4
ZnCl_2 (n, mmol)	0,1	0,15	0,2	0,25
Hiệu suất (g/%)	0,239/50	0,268/56	0,306/64	0,278/58

Phản ứng được tiến hành với tỉ lệ phloroglucinol: ClCH_2CN : $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1:2,5) (mol:mol:mol), ở 0°C , 2 h và ở nhiệt độ phòng, 21 h

Từ bảng 2 nhận thấy xúc tác acid Lewis đã ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng acyl hóa Friedel - Crafts giữa một hợp chất của phenol với hợp chất nitrile. Tỉ lệ theo số mol thích hợp nhất

giữa các tác nhân phản ứng với xúc tác: phloroglucinol: ClCH_2CN : ZnCl_2 là 1:1:0,1 (mol: mol: mol). Tỷ lệ này thay đổi sẽ làm giảm hiệu suất phản ứng.

Bảng 3. Ảnh hưởng của $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$

STT	1	2	3
$\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ (mmol/mL)	4/4	5/5	6/6
Hiệu suất (g/%)	0,252/53	0,305/64	0,289/61

Phản ứng được tiến hành với tỉ lệ phloroglucinol: ClCH_2CN : ZnCl_2 (1:1:0,1) (mol: mol: mol), ở 0°C , 2 h và ở nhiệt độ phòng, 21 h

Kết quả ở bảng 3 cho thấy nồng độ của hydrogen chloride là 1 (mmol/mL), sự thay đổi về số mol đã ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng, tỉ lệ số mol giữa tác nhân với HCl phù hợp nhất là 1: 2,5.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

STT	1	2	3	4	5	6
Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	-5 t ^o phòng	0 t ^o phòng	5 t ^o phòng	0 0	0 15	0 40
Hiệu suất (g/%)	0,286/60	0,306/64	0,304/64	0,132/28	0,254/54	0,177/37

Phản ứng được tiến hành với tỉ lệ phloroglucinol: ClCH_2CN : ZnCl_2 : $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1:0,1:2,5) (mol: mol: mol: mol), ở 2 h cho nhiệt độ đầu và 21 h cho nhiệt độ sau.

Bảng 4 cho thấy nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất phản ứng. Phản ứng giữa các hợp chất của phenol với các hợp chất nitrile là phản ứng tỏa nhiệt nên ban đầu cần làm lạnh, sau đó để kết thúc phản ứng cần nâng lên nhiệt độ phòng. Nhiệt độ thích hợp cho phản ứng là ở 0 - 5°C . Nhiệt độ thấp hay cao hơn đều làm giảm hiệu suất của phản ứng.

Bảng 5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

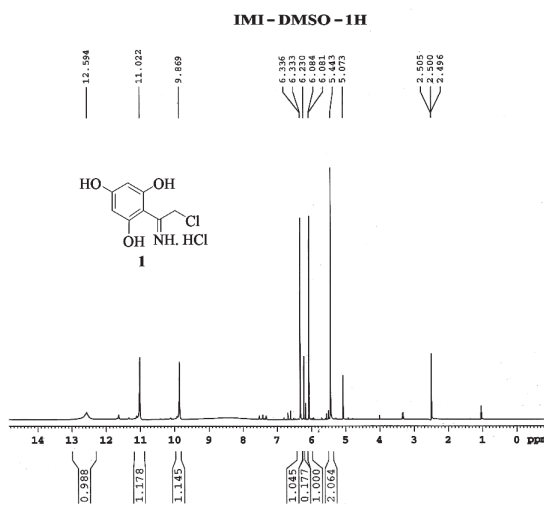
STT	1	2	3	4	5
Thời gian (h)	0°C -1 h t ^o phòng-21 h	0°C -2 h t ^o phòng-21 h	0°C -3 h t ^o phòng-21 h	0°C -2 h t ^o phòng-20 h	0°C -2 h t ^o phòng-22 h
Hiệu suất (g/%)	0,209/44	0,306/64	0,285/60	0,295/62	0,299/63

Phản ứng được tiến hành với tỉ lệ phloroglucinol: ClCH_2CN : ZnCl_2 : $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1:0,1:2,5) (mol: mol: mol: mol), ở 0°C và nhiệt độ phòng

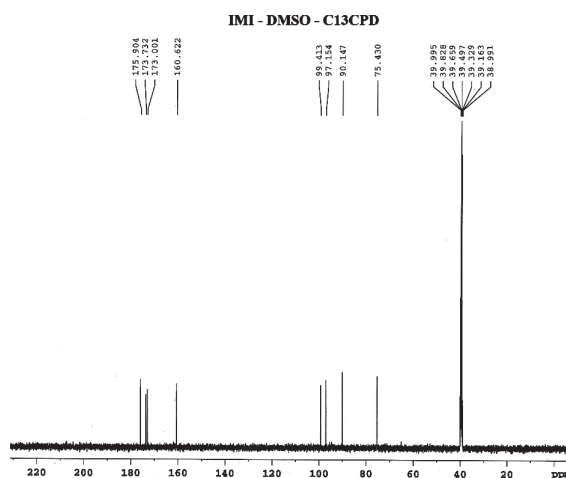
Kết quả thu được ở bảng 5 cho thấy thời gian tiến hành phản ứng đã ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng. Tốc độ quá trình phản ứng diễn ra cũng khá chậm với tổng thời gian là 23 giờ (2 h ở 0°C và 21 h ở nhiệt độ phòng). Thời gian ít hơn hay nhiều hơn đều làm giảm hiệu suất phản ứng.

Như vậy, các kết quả khảo sát đã chỉ ra phản ứng điều chế 2-(2-chloro-1-iminoethyl)-1,3,5-benzenetriol hydrochloride (1) cho hiệu suất cao ở điều kiện tỉ lệ số mol của

phloroglucinol: $ClCH_2CN$: $ZnCl_2$: HCl/Et_2O là 1: 1: 0,1: 2,5 với thời gian và nhiệt độ phản ứng là 2 h ở 0°C và 21 h ở nhiệt độ phòng, hiệu suất muối **1** đạt 64%. Kết quả này rất hữu ích cho việc nghiên cứu phản ứng thủy phân tiếp theo để tạo **3**.



Hình 2. Phổ 1H -NMR của **1**



Hình 3. Phổ ^{13}C -NMR của **1**

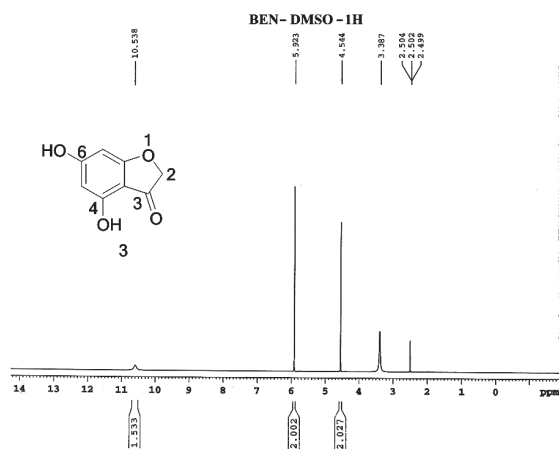
Các số liệu phổ 1H -NMR và ^{13}C -NMR của sản phẩm muối **1** phù hợp với cấu trúc phân tử và với các số liệu đã được công bố [5]. Trên phổ proton 1H -NMR (hình 2) cho thấy xuất hiện các tín hiệu singlet của 2 proton nhóm methylene (CH_2) ở δ_H 5,44. Ở vùng trường thơm xuất hiện 2 doublet của 2 proton tương tác *meta* với $J = 1,5$ Hz ở δ_H 6,33 và δ_H 6,08. Ở trường thấp hơn là 3 tín hiệu singlet của 3 nhóm OH ở δ_H 9,87; 11,02; 12,59. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất này cũng cho 8 tín hiệu của 8 carbon phù hợp với số carbon và cấu trúc phân tử gồm tín hiệu carbon của nhóm methylene ở δ_C 75,43; 3 tín hiệu của 3 carbon hệ thơm: ở δ_C 99,41 (Ph C-1), δ_C 90,15 và 97,15 (Ph C-3, 5); Ở trường thấp hơn là 3 tín hiệu carbon thơm liên kết với oxy (Ph C-2, 4, 6) và 1 tín hiệu của $C=NH^+$ ở δ_C 160,62; 173,00; 173,73; 175,90.

3.2. Tổng hợp 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**)

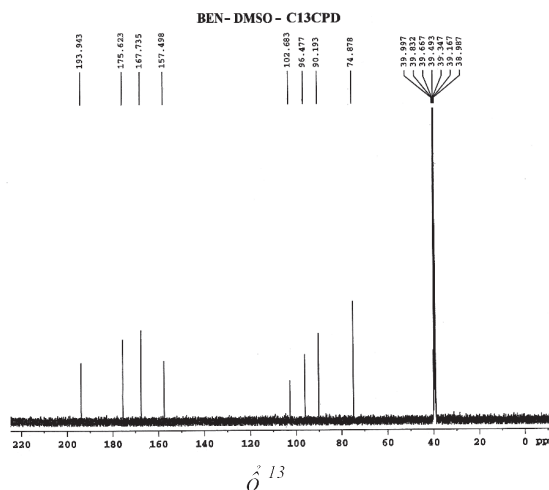
Phản ứng thủy phân đóng vòng muối iminium (**1**) đã được nghiên cứu tiến hành theo 2 phương pháp. Phương pháp 1 là thủy phân trong môi trường acid HCl sau đó đóng vòng bởi MeONa cho **3** với hiệu suất 46,5% toàn phần. Phương pháp 2 chỉ đơn giản là đun hồi lưu trong nước cho sản phẩm **3** với hiệu suất 41% từ phloroglucinol.

Phương pháp 1, sự có mặt của acid HCl trong hỗn hợp phản ứng làm tăng tốc độ phản ứng thủy phân và sự có mặt của nhóm methylate CH_3O^- (MeONa/MeOH) làm cho OH-phenol ở dạng phenolate $Ph-O^-$ có tính nucleophile mạnh nên rất thuận lợi phản ứng đóng vòng. Vì vậy mà phản ứng đóng vòng benzofuranone trong môi trường kiềm (MeONa) chỉ đun hồi lưu trong 2 giờ trong khi phương pháp thủy phân và đóng vòng được tiến hành trong H_2O đun hồi lưu kéo dài 7 giờ. Tuy nhiên, ở cả hai phương pháp đều cho kết quả tương ứng nhau. Mặc dù, phương pháp thủy phân trong nước tốc độ phản ứng diễn ra chậm hơn nhưng phản ứng chỉ sử dụng H_2O đơn giản, kinh tế và không độc hại môi trường được chúng tôi sử dụng để tổng hợp chất trung gian benzofuranone **3** ở quy mô lượng gam.

Cấu trúc phân tử của hợp chất 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one (**3**) đã được xác định bởi phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$. Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ (hình 3) thấy xuất hiện có 6 tín hiệu proton, trong đó, tín hiệu singlet của 2 proton nhóm methylene (CH_2) ở δ_{H} 4,54 và singlet của 2 proton thơm ở δ_{H} 5,92. Ở trường thấp hơn là singlet từ của 2 proton OH ở δ_{H} 10,54. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (hình 4) của **3** xuất hiện 8 tín hiệu của 8 nguyên tử carbon phù hợp với số carbon và cấu trúc phân tử, gồm tín hiệu carbon của nhóm methylene ở δ_{C} 74,9, 2 tín hiệu của 2 carbon methine thơm ở δ_{C} 90,2 (C-7), 96,4 (C-5) và một tín hiệu của carbon thơm bậc 4 ở δ_{C} 102,7 (C-9). Ở vùng trường thấp hơn là 3 tín hiệu của 3 carbon thơm liên kết với oxy ở δ_{C} 157,5 (C-4), 167,7 (C-6), 175,6 (C-8) trong đó tín hiệu của C-8 dịch chuyển xuống trường thấp hơn cả do ảnh hưởng sức căng của vòng 5 furanone. Tín hiệu của nhóm keton 3-C=O ở vùng trường thấp nhất δ_{C} 194,0. Qua phân tích các dữ liệu phổ cho thấy chất **3** là 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one.



Hình 4. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của **3**



Hình 5. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của **3**

4. Kết luận

- Đã khảo sát các yếu tố: tác nhân, xúc tác, $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$, thời gian và nhiệt độ ảnh hưởng đến hiệu suất tổng hợp chất **1**.

- Đã tổng hợp 4,6-dihydroxybenzofuran-3(2H)-one từ phloroglucinol thông qua muối **1** bằng hai phương pháp: thủy phân sử dụng tác nhân acid và đun hồi lưu trong nước. Cả hai phương pháp đều cho kết quả tương đương nhau, nên chúng tôi lựa chọn phương pháp thủy phân sử dụng H_2O đơn giản, kinh tế và không độc hại môi trường.

- Cấu trúc của muối **1** và chất **3** đã được xác định bằng phương pháp phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Anastasia Detsi, Maya Majdalani, Christos A. Kontogiorgis, Dimitra Hadjipavlou-Litina, Panagiotis Kefalas, *Natural and synthetic 2'-hydroxy-chalcones and aurones: Synthesis, characterization and evaluation of the antioxidant and soybean lipoxygenase inhibitory activity*, *Bioorg. Med. Chem.*, 17, 8073–8085, (2009).
2. (a). Harkat H, Blanc A, Weibel JM, Pale P., *Versatile and expeditious synthesis of aurones via AuI-catalyzed cyclization*, *Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73, 1620-1623; (b). Jong TT, Leu SJ., *Intramolecular cyclisation catalysed by silver (I) ion; a convenient synthesis of aurones*, *Journal of the Chemical Society*, (1990), 1, 423-424; (c). Zhong-Wei An, Catellani M, Chiusoli GP. *Palladium-catalyzed synthesis of aurone from salicyloyl chloride and phenylacetylene*, *Journal of Organometallic Chemistry*, (1990), 397, 371-373.
3. Nicholas J. Lawrence, David Rennison, Alan T. McGown and John A. Hadfield, *The Total Synthesis of an Aurone Isolated from Uvaria hamiltonii: Aurones and Flavones as Anticancer Agents*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 3759–3763, (2003).
4. Venkateswarlu S, Panchagnula GK, Subbaraju GV., *Synthesis and antioxidative activity of 3'4',6,7-tetrahydroxyaurone, a metabolite of Bidensfrondasa*, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 68, 2183-2185, (2004) .
5. Bolek D, Gütschow M., *Preparation of 4,6,3',4'-tetrasubstitutedaurones via aluminium oxide-catalyzed condensation*, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, (2005), 42, 1399-1403.
6. Okombi S, Rival D, Bonnet S, Mariotte AM, Perrier E, Boumendjel A., “Discovery of benzylidenebenzofuran-3(2H)-one (aurones) as inhibitors of tyrosinase derived from human melanocytes”, *Journal of Medicinal Chemistry*, 49, 329-333, (2006).
7. Zhao X, Liu J, Xie Z, Li Y, *A one-pot synthesis of aurones from substituted acetophenones and benzaldehydes: A concise synthesis of aureusidin*, *Synthesis.*, (2012), 44, 2217–2224.
8. Diệp Thị Lan Phương, Phạm Thị Hằng, Vũ Văn Chiến, Nguyễn Quốc Vượng, Phạm Văn Cường, *Synthesis of aurones from phloroglucinol*, *Tạp chí hóa học*, 2015, 2E (53), 167.
9. David Bolek and Michael Gütschow, *Preparation of 4,6,3',4'-Tetrasubstituted Aurones via Aluminium Oxide-Catalyzed Condensation*, *Pharmaceutical Institute, Poppelsdorf, University of Bonn, Kreuzbergweg 26, D-53115 Bonn, Germany*, (2005).
10. Cheng H, Zhang L, Liu Y, Chen S, Cheng H, Lu X, Zheng Z, Zhou GC, *Design, synthesis and discovery of 5-hydroxyaurone derivatives as growth inhibitors against HUVEC and some cancer cell lines*, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010, 45, 5950-5957.
11. Romain Haudecoeur, *Pharmacochimie des aurones pour la modulation d'enzymes*, Thèse cotutelle internationale, Université de Genève, 2011, 293 pages.
12. Min Zhang, Xiao-Hua Xu, Yan Cui, Long-Guan Xiea and Chui-Hua Kong, *Synthesis and herbicidal potential of substituted aurones*, *Pest Manag Sci*, 2012, 68(11), 1512-22.

VẬN DỤNG MÔ HÌNH NGHIÊN CỨU BÀI HỌC NHẪM PHÁT TRIỂN NĂNG LỰC DẠY HỌC CHO SINH VIÊN NGÀNH SƯ PHẠM HÓA HỌC

LÊ THỊ ĐẶNG CHI*, NGUYỄN THỊ KIM CHI

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Nghiên cứu bài học là một mô hình phát triển năng lực dạy học của giáo viên thông qua việc cải tiến chất lượng dạy và học của từng bài học cụ thể, qua đó cải tiến chất lượng học của học sinh. Hình thức này đã được áp dụng ở nhiều quốc gia trên thế giới, bước đầu được áp dụng ở Việt Nam và đã chứng minh được tính khả thi trong việc bồi dưỡng và phát triển năng lực chuyên môn của giáo viên. Bài báo trình bày tổng quan về cơ sở lý luận, mục đích, quy trình tiến hành và vận dụng nghiên cứu bài học nhằm phát triển năng lực dạy học cho sinh viên ngành sư phạm hóa học.

Từ khóa: Nghiên cứu bài học, năng lực dạy học, sư phạm, hóa học.

ABSTRACT

Applying the Lesson Study Model to Develop the Teaching Capacity of Chemistry Education Students

The lesson study is a model that develops the teaching capacity of teachers by improving the quality of teaching and learning of specific lessons, thereby improving the quality of learning for students. This form has been applied in many countries, recently applied in Vietnam and proved its feasibility in fostering and developing professional competence of teachers. This article addresses the rationale, purpose, process and application of lesson study in the development of teaching capacity for chemistry education students.

Keywords: Case study, teaching capacity, pedagogy, chemistry.

1. Mở đầu

Thuật ngữ nghiên cứu bài học (NCBH) có nguồn gốc trong lịch sử giáo dục Nhật Bản, từ thời Meiji (1868-1912), như một biện pháp để nâng cao năng lực (NL) nghề nghiệp cho giáo viên (GV), cải tiến chất lượng dạy học (DH) thông qua nghiên cứu cải tiến các hoạt động DH trong các bài cụ thể. Cho đến nay NCBH được xem như một mô hình về cách tiếp cận nghề nghiệp của GV được nhân rộng trong quá trình dạy và học tại Nhật Bản [3] [4].

NCBH là một quá trình chung để phát triển năng lực dạy học (NLDH) cho GV, trong đó các GV tham gia để kiểm tra thường xuyên việc thực hành DH với mục đích cải tiến và làm cho việc DH ngày càng có hiệu quả hơn. Việc kiểm tra này tập trung vào các GV làm việc hợp tác với nhau để khai thác một số bài học.

*Email: lethidangchi@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 02/3/2017; Ngày nhận đăng: 17/5/2017

2. Nội dung

2.1. Mục đích của nghiên cứu bài học

Có 4 mục đích chính thúc đẩy quá trình NCBH:

- Để hiểu rõ hơn về cách học sinh (HS) học những gì mà GV dạy, cách HS phản ứng với các nội dung học tập, thấy được mức độ tác động của các phương pháp dạy học (PPDH) mà mình đang sử dụng.

- Để tạo ra hiệu quả cao trong quá trình học tập, tạo cơ sở thuận lợi và mối liên hệ tốt với các môn học khác. Các môn học không chỉ nằm riêng rẽ mà chúng có mối liên hệ chặt chẽ với nhau trong hệ thống nội dung kiến thức chung cần đào tạo cho HS.

- Để cải thiện việc DH của GV thông qua sự hợp tác có hệ thống với các GV khác trong trường hay cụm trường. Thông qua sự hợp tác, các GV chia sẻ cho nhau những kinh nghiệm về bài học để cùng nhau hoàn thiện nhằm mang lại hiệu quả cao nhất cho việc học tập của HS và làm phong phú thêm kinh nghiệm DH của mình.

- Để xây dựng, nâng cao NL chuyên môn, nghiệp vụ và NL sư phạm của GV.

Ngoài ra, NCBH còn có mục đích làm tăng tính chuyên nghiệp của GV. Từ cách xác định NCBH như trên có thể thấy nghiên cứu bài học có một số thuộc tính cơ bản:

- (1) Sự hợp tác của các GV.
- (2) Mục tiêu thực tiễn - cải tiến bài học cụ thể.
- (3) Cơ sở lí luận để định hướng cho cải tiến DH, thực tiễn gắn với lí luận.
- (4) Một quá trình thu thập, xử lý dữ liệu (quan sát, phỏng vấn HS, ...).
- (5) Những cuộc thảo luận và rút kinh nghiệm chung giữa các GV.

Những phân tích trên cho thấy NCBH có mục tiêu kép là cải tiến thực tiễn DH và phát triển NL chuyên môn, nghiệp vụ, nghiên cứu cải tạo thực tiễn của GV. Vì thế, NCBH sẽ tác động đến cả 3 thành phần: NL nghề nghiệp của GV, thực tiễn DH và học tập của HS [2] [5].

2.2. Thực trạng việc phát triển năng lực dạy học cho sinh viên ngành sư phạm Hóa học

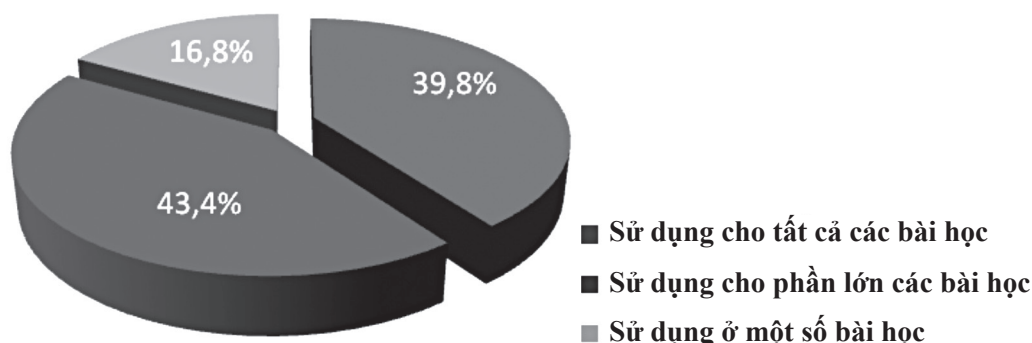
Để tìm hiểu thực trạng việc phát triển NLDH cho SV ngành sư phạm Hóa học ở trường đại học (ĐH), chúng tôi tiến hành điều tra trên 173 SV năm thứ 3 và 4 ngành sư phạm hóa học của các trường ĐH Quy Nhơn, ĐH sư phạm Hà Nội, ĐH Tây Nguyên trong năm học 2016 - 2017. Kết quả điều tra được biểu thị ở hình 1:

Có 37,6% SV (65/173SV) đã biết đến mô hình NCBH và 26,6% (46/173 SV) đã tiến hành DH theo mô hình NCBH. 100% SV đã DH theo mô hình NCBH mong muốn nên vận dụng mô hình NCBH để phát triển NLDH cho SV.

100% SV đã DH theo mô hình NCBH đều thích (26,5%) hoặc rất thích (73,5%) sử dụng mô hình này, các em cho biết giờ học có sử dụng mô hình NCBH giúp các em DH hứng thú hơn. Như vậy việc vận dụng mô hình NCBH để phát triển NLDH cho SV trong DH hóa học là cần thiết.

Khi được hỏi mô hình NCBH nên sử dụng cho loại bài học nào? Có 39,8 (69/173 SV) cho rằng nên sử dụng cho tất cả các bài học. 43,4% (75/173 SV) cho rằng nên sử dụng cho phần lớn các bài học, 16,8 (29/173 SV) cho rằng nên sử dụng ở một số bài học.

Tỷ lệ sử dụng mô hình NCBH



Hình 1. Biểu đồ sử dụng mô hình nghiên cứu bài học cho các dạng bài học

Đánh giá của SV về giờ học có áp dụng mô hình NCBH được thể hiện trong bảng 1:

Bảng 1. Đánh giá về giờ học có áp dụng mô hình NCBH

Đánh giá	Đồng ý	Không đồng ý
Học sinh tích cực hoạt động hơn	171	2
Kích thích hứng thú học tập của học sinh	166	7
Giờ học được sinh động hấp dẫn hơn	169	4
Học sinh tự tin, mạnh dạn, sáng tạo hơn	164	9
Chất lượng giờ học được nâng cao	160	13

Như vậy đa số SV cho rằng giờ học có áp dụng mô hình NCBH giúp HS tự tin, mạnh dạn, sáng tạo hơn, kích thích được hứng thú học tập của HS, giờ học được sinh động hấp dẫn hơn. Kết quả trên cho thấy, cần tiếp tục phổ biến rộng rãi mô hình NCBH trong công tác đào tạo GV ở các trường ĐH nhằm phát triển NLDH cho SV nói chung, SV ngành sư phạm hóa học nói riêng.

2.3. Vận dụng mô hình nghiên cứu bài học nhằm phát triển năng lực dạy học cho sinh viên ngành sư phạm Hóa học

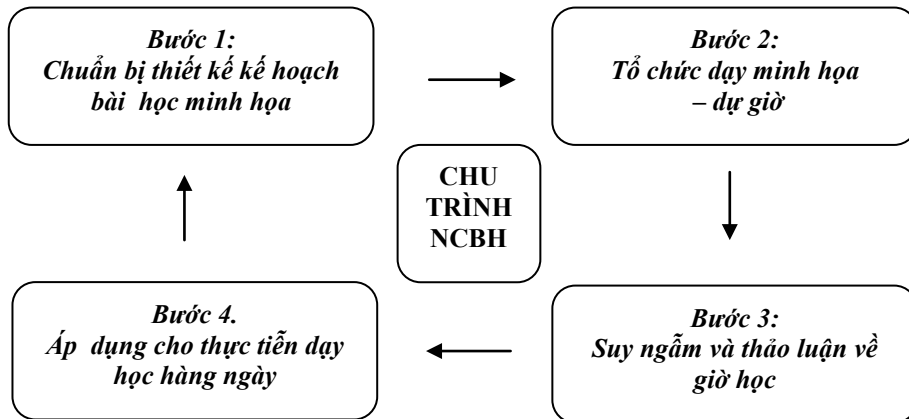
2.3.1. Quy trình vận dụng

NCBH giúp đánh giá hoặc cung cấp cho SV những thông tin phản hồi về thực tiễn DH. SV thực hiện NCBH sẽ thu được kết quả cùng những lời nhận xét về việc sử dụng các PPDH của mình đến sự tự duy của HS. Có nhiều cách phân chia các giai đoạn của một quá trình NCBH, nhưng chúng tôi đã chia quá trình NCBH thành 4 bước:

- Bước 1: Xây dựng kế hoạch bài học nghiên cứu.
- Bước 2: Dạy minh họa, dự giờ về bài học nghiên cứu.

- Bước 3: Thảo luận, suy ngẫm và tiếp tục dạy hay đặt kế hoạch tiếp theo.
- Bước 4: Vận dụng vào bài học hàng ngày và tiếp tục nghiên cứu.

Quy trình 4 bước trên được lặp đi lặp lại cho nên còn được gọi là chu trình NCBH (hình 2). Ở tất cả các bước đều có sự tham gia và hợp tác của các SV. Khi vận dụng mô hình NCBH, SV sẽ phát triển NLDH bằng cách thực hành DH, trải nghiệm kết hợp suy ngẫm, tư duy về quá trình thực hiện bài dạy.



Hình 2. Sơ đồ chu trình các bước nghiên cứu bài học

2.3.2. Vận dụng vào bài Ancol - Lớp 11 chương trình cơ bản

- Bước 1: SV tiến hành lập kế hoạch trích đoạn bài học: Mục I. 3 (Phản ứng tách nước) trong phần tính chất hóa học của Ancol (Hóa học 11 cơ bản).

- Bước 2: SV tiến hành tập giảng lần 1.

- Các SV trong nhóm theo dõi, có thể đi lại để quan sát, chụp hình và ghi hình toàn bộ quá trình tập giảng.

- Bước 3: Thảo luận và suy ngẫm về giờ học

Cử một SV làm thư kí để ghi lại toàn bộ quá trình nhận xét, đánh giá, các ý kiến đóng góp. Các thành viên trong nhóm nhận xét quá trình tập giảng trên về những ưu điểm, hạn chế.

Sau đây là biên bản thảo luận của nhóm 3, lớp sư phạm hóa khóa 37, Trường ĐH Quy Nhơn khi thực hiện đoạn giảng này.

Ưu điểm:

Giới thiệu bài học (Mở bài): Đặt vấn đề vào bài giảng theo phương pháp sử dụng trò chơi ô chữ trong phần kiểm tra bài cũ, với mỗi câu hỏi kiểm tra bài cũ SV đưa ra, HS trả lời đúng sẽ tìm được một từ khóa là một chữ cái trong từ “ancol” ở hàng ngang. Kết thúc 5 câu hỏi kiểm tra bài cũ của SV, HS sẽ tìm được từ khóa của hàng dọc là “ancol”, sau đó GV dẫn dắt vào bài mới. Như vậy, lời giới thiệu đã thu hút được sự chú ý của HS, kích thích được động cơ học tập của HS, tạo không khí thoải mái khi bắt đầu bài học.

Tổ chức hoạt động nhóm cho học sinh (HS): SV tạo điều kiện để tất cả các nhóm được trình bày kết quả làm việc của nhóm mình. SV dành thời gian để tổng kết và trả lời mọi thắc mắc của HS sau khi hoạt động nhóm kết thúc.

Sử dụng câu hỏi: Phân bố các câu hỏi đến nhiều HS, các câu hỏi được sử dụng không những đòi hỏi HS nhớ lại kiến thức mà còn yêu cầu HS phải sử dụng các kỹ năng tư duy như phân tích, tổng hợp, đánh giá, ... để trả lời.

Trình bày bảng: Đẹp, khoa học, kích thước chữ đủ to và rõ ràng, những HS ngồi cuối lớp với thị giác bình thường vẫn có thể nhìn thấy một cách thoải mái. Viết hoa đúng quy định, khoảng cách giữa các âm tiết vừa phải, chữ viết đều đặn, thẳng hàng.

Sử dụng thí nghiệm: Thành công, thí nghiệm phản ứng tách nước của ancol etylic ở 170°C tạo thành anken làm mất màu dung dịch brom.

Tích hợp giáo dục môi trường, xử lý sản phẩm sau thí nghiệm và tính thực tiễn vào nội dung bài giảng ứng dụng của ancol etylic trong đời sống.

Kiểm tra, đánh giá: Trong tiết học có sử dụng bài tập, phiếu học tập để xây dựng và kiểm tra kiến thức hiệu quả.

Diễn đạt ngôn ngữ: Âm lượng giọng nói vừa phải không quá to cũng không quá nhỏ, đủ để cho mọi HS trong lớp đều nghe được rõ ràng. Biết kết hợp cả ngôn ngữ cơ thể như ánh mắt, nét mặt, ... để thể hiện cảm xúc khi nói khiến cho HS cảm thấy thú vị hơn và nội dung truyền đạt trở nên sinh động hơn.

Nhược điểm:

Tổ chức hoạt động nhóm cho HS: Chưa phân chia số lượng HS cụ thể trong từng nhóm, dẫn đến nhóm quá ít (2-3 HS), nhóm quá nhiều HS (8 HS). Chưa biết sử dụng các kỹ thuật như: Động não, bẻ cá, mảnh ghép, XYZ, khăn trải bàn, ô bi, ... trong quá trình tổ chức hoạt động nhóm cho HS, SV quản lý các nhóm chưa thật sự tốt.

Sử dụng câu hỏi: Chưa nhấn mạnh vào những từ “chìa khóa” trong câu hỏi, không nhận xét mỗi câu trả lời của HS.

Giải thích vấn đề còn dài dòng chưa rõ ràng.

Trình bày bảng: Không được vừa viết vừa nói trong tư thế úp mặt vào bảng. Nên viết từ trái qua phải, nên đứng nghiêng người về phía tay phải để khi viết chữ không bị che lấp. Dùng phấn màu hoặc những kí hiệu khác để nhấn mạnh vị trí các nguyên tử nhóm thế khi tham gia phản ứng (nguyên tử H, nhóm -OH của các phân tử khi tham gia phản ứng tách nước).

Sử dụng thí nghiệm thành công, tuy nhiên chưa phối hợp tốt giữa lời nói và biểu diễn thí nghiệm, giải thích hiện tượng chưa rõ ràng.

Phân bố thời gian chưa tốt, thời gian sử dụng thí nghiệm còn nhiều, khiến các hoạt động khác không đủ thời gian.

Giải thích còn dài dòng chưa nhấn mạnh trọng tâm của bài giảng (ví dụ phản ứng tách nước ở 170°C tạo thành anken nên khai thác kỹ quy tắc tách Zai-xep và lấy một số ví dụ minh họa).

Diễn đạt ngôn ngữ: Nói quá nhanh, dùng những từ lấp lổ trống như “à”, “ờ”, “phải không ạ”, “đúng vậy”, ... Những từ ngữ làm cho HS mất tập trung vào nội dung SV đang trình bày và khiến cho phần trình bày trở nên dài dòng.

Giao tiếp sư phạm: Tỏ ra nóng vội khi nghe HS nói bằng những dấu hiệu như ngắt lời, bòn chòn, lắc đầu, ... Chuyển sang hoạt động khác khi chưa có kết luận về vấn đề HS đang trình bày.

- Giảng viên góp ý, nhận xét: Sau khi tiến hành thí nghiệm SV đã thực hiện tốt một số kỹ năng DH như:

Có đặt vấn đề vào bài giảng một cách sinh động thu hút được sự chú ý của HS, chuẩn bị đầy đủ dụng cụ và thiết bị thí nghiệm, thí nghiệm thành công. Trình bày bảng sạch, đẹp, sử dụng câu hỏi phân bố đến nhiều HS, biết sử dụng hoạt động nhóm,... Kiến thức chuẩn xác ít sai sót, có tích hợp giáo dục môi trường và giáo dục thực tiễn vào trong bài học. Có sử dụng phiếu học tập để kiểm tra và xây dựng kiến thức HS, nói to, rõ ràng, biểu cảm.

Tuy nhiên vẫn còn một số kỹ năng chưa thực hiện tốt:

Phân chia số lượng HS trong các nhóm chưa đồng đều, chưa phản xạ hợp lý với các câu trả lời của HS, tác phong trình bày bảng và giao tiếp sư phạm với HS chưa tốt (ngắt lời, lắc đầu khi HS trả lời sai,...). Cần phối hợp tốt thí nghiệm với lời nói, nên nhấn mạnh vào trọng tâm bài giảng, kết hợp tốt các phương tiện DH,...

Qua trao đổi góp ý, SV vừa tham gia giảng tập sẽ sửa lại bài học nghiên cứu của mình, trên cơ sở những phản hồi vừa nhận được chỉnh sửa lại kế hoạch của bài học nghiên cứu, những ưu điểm sẽ phát huy và những hạn chế sẽ khắc phục trong các lần dạy tiếp theo.

- *Bước 4*: SV tiến hành tập giảng lần 2.

Sau khi nhận được sự đóng góp ý kiến ở lần 1, SV tự chỉnh sửa lại kế hoạch bài học và tập giảng lần thứ 2. Bài giảng lần 2 cũng được tiến hành dưới sự giám sát của giảng viên hướng dẫn thực hành.

Nhận xét đánh giá lần 2: Quá trình biểu diễn thí nghiệm thông qua trích đoạn bài giảng Mục I. 3.

Phản ứng tách nước của bài Ancol (Hóa học 11 cơ bản) đã phát huy được những ưu điểm và khắc phục được một số nhược điểm sau:

Phát âm đúng chính tả, sử dụng tốt ngữ điệu, âm điệu, cường độ, nhịp độ khi nói.

Sử dụng từ ngữ ngắn gọn, dễ hiểu, bám sát vào mục đích.

Tổ chức hoạt động hợp tác theo nhóm hợp lý phát huy tính tích cực chủ động của HS.

Cách đặt câu hỏi ngắn gọn, khoa học. Xử lý khi HS không trả lời được câu hỏi, xử lý các câu trả lời của HS.

Biết kết hợp một số PPDH hiện đại và PPDH truyền thống một cách thích hợp.

Sử dụng tốt các phương tiện DH và thiết bị DH (Thí nghiệm, máy tính, máy chiếu, ...).

Tích hợp giáo dục môi trường và gắn kết nội dung bài học với thực tiễn hợp lý (không sử dụng quá nhiều ví dụ, vì việc này làm mất thời gian và làm cho HS xa rời nội dung chính của bài học).

Trình bày bảng sạch đẹp, khoa học, hợp lý.

Giao tiếp sư phạm và quản lý lớp học tốt.

Nhưng vẫn còn một số hạn chế cần khắc phục như:

Cần đi lại bao quát lớp học.

Cần học cách quan sát và lắng nghe HS tốt hơn.

- *Bước 4: Áp dụng cho thực tiễn giảng dạy*

Khi thực hiện bước này SV đã rèn được một số kỹ năng cơ bản đáp ứng cho công tác giảng dạy như:

- *Mở bài*

- *Tổ chức hoạt động nhóm cho học sinh.*

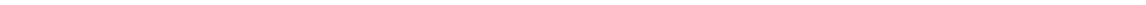
- Sử dụng câu hỏi
- Giải thích
- Trình bày bảng
- Sử dụng các phương tiện DH, đồ dùng trực quan, thí nghiệm hóa học.
- Đảm bảo quy trình các bước lên lớp, tính hợp lý trong phân bố thời gian.
- Đảm bảo tính khoa học, tính logic và nhấn mạnh trọng tâm của bài giảng.
- Năng lực khai thác nội dung bài học.
- Tích hợp tính giáo dục và tính thực tiễn vào nội dung bài giảng.
- Kiểm tra, đánh giá.
- Phối hợp các PPDH.
- Dẫn dắt ngôn ngữ.
- Giao tiếp sư phạm.

3. Kết luận

NCBH là một mô hình bồi dưỡng, phát triển chuyên môn nghiệp vụ cho GV theo định hướng năng lực mang lại nhiều lợi ích cho GV đặc biệt là SV đang trong giai đoạn học tập, rèn luyện nghiệp vụ sư phạm. Thông qua NCBH, SV trở nên vững vàng hơn về chuyên môn, nghiệp vụ, tăng sự chuyên nghiệp trong giảng dạy. Bên cạnh đó, sự phối hợp đồng bộ giữa các thành viên trong nhóm NCBH cũng tạo nên một sức mạnh cộng hưởng làm tăng tính hiệu quả của quá trình DH. Đồng thời NCBH còn tạo không khí làm việc, học tập hợp tác tích cực của giảng viên với SV. Vận dụng mô hình NCBH trong đào tạo GV nói chung và GV Hóa học nói riêng là một định hướng có tính hiệu quả cao, vì vậy cần áp dụng rộng rãi trong giảng dạy các học phần PPDH ở các trường ĐH và nhân rộng dần mô hình này trong sinh hoạt chuyên môn ở các trường phổ thông nhằm nâng cao năng lực vận dụng phương pháp và kỹ thuật DH cho SV ngành sư phạm và GV phổ thông.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Giáo dục và Đào tạo, *Chuẩn đầu ra trình độ đại học khối ngành Sư phạm đào tạo giáo viên trung học phổ thông*, (2012).
2. Nguyễn Mậu Đức, Hoàng Thị Chiên, Trần Trung Ninh, *Phát triển một số năng lực nghiệp vụ sư phạm cho giáo viên thông qua mô hình nghiên cứu bài học*, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, số 1 (2014).
3. Dương Giáng Thiên Hương, *Nâng cao năng lực dạy học của giáo viên tiểu học thông qua hình thức sinh hoạt chuyên môn theo hướng nghiên cứu bài học*, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, số 2, (2015).
4. Nguyễn Văn Hạnh, *Dạy học qua nghiên cứu bài học nhằm phát triển kỹ năng thiết kế bài học cho sinh viên Đại học Sư phạm Kỹ thuật*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Nghiên cứu Giáo dục, Tập 32, số 2, (2016).



NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH PHÂN TÍCH ĐỒNG THỜI SALBUTAMOL, METOPROLOL BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI MAO QUẢN SỬ DỤNG DETECTOR ĐO ĐỘ DẪN KHÔNG TIẾP XÚC (CE-C4D)

CAO VĂN HOÀNG^{*1}, NGUYỄN LÊ MINH DƯƠNG¹, PHẠM THỊ KIỂM²

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

²Trường THPT Phan Đình Phùng, Phú Yên

TÓM TẮT

Việc sử dụng trái phép chất tạo nạc trong chăn nuôi để làm giảm tỷ lệ mỡ/nạc ở động vật gây ra các bệnh nghiêm trọng như đau cơ, rối loạn nhịp tim, cao huyết áp, co thắt phế quản,... Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng một phương pháp đơn giản để xác định đồng thời hai chất tạo nạc: Salbutamol và Metoprolol trong một số loại thức ăn chăn nuôi lợn, thịt lợn và các sản phẩm từ thịt bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc. Điều kiện tối ưu xác định được gồm: mao quản silica đường kính 50 μm ; chiều dài hiệu dụng là 53 cm; dung dịch đệm chứa 10 mmol/L Arginine được điều chỉnh đến pH = 4,0 bằng axit axetic đậm đặc; thời gian phân tách là 12 phút; thế tách là 15 kV.

Keywords: Điện di mao quản, chất tạo nạc, Salbutamol, Metoprolol.

ABSTRACT

Investigation of Simultaneous Analysis of Salbutamol and Metoprolol by Capillary Electrophoresis with Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection

The illegal use of lean substance in livestock to reduce the fat/the lean ratio in animals causes serious diseases such as muscle pain, cardiac arrhythmias, hypertension, bronchospasm, and so on. In this study, we use a simple method for the simultaneous determination of two common substance lean: Salbutamol and Metoprolol in some form of animal feed pigs, pork and meat products by capillary electrophoresis using contactless conductivity detector. The optimum conditions for this study were found as follow: silica capillary 60 cm x 50 μm i.d. (53 cm to detector); buffer containing 10 mmol/L Arginine adjusted to pH = 4,0 with concentrated acetic acid; all of the target analytes can be detected within 12 min; 15 kV applied voltage.

Keywords: Capillary electrophoresis, Substance lean, Salbutamol, Metoprolol.

1. Mở đầu

Salbutamol (Sal) và Metoprolol (Met) là hai hợp chất được ứng dụng rộng rãi trong dược phẩm dùng để điều trị bệnh phổi ở người cũng như gia súc và động vật. Tuy nhiên, hai chất này được một số người sử dụng trái phép để bổ sung trong thực phẩm cho lợn để thúc đẩy tăng trưởng, tiêu giảm tỷ lệ mỡ/nạc, kích thích lợn bụng dài, nở vai, tạo nạc trong thời gian ngắn. Các chất này tồn tại trong thịt với dư lượng lớn, nếu tiêu thụ thức ăn có nguồn gốc từ thịt bị nhiễm các chất này sẽ gây ra những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe người tiêu dùng như các bệnh liên quan đến tim

*Email: caovanhoang@qnu.edu.vn

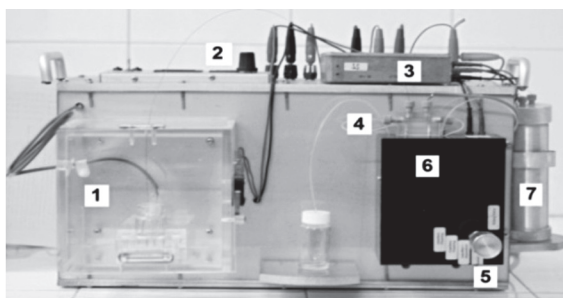
Ngày nhận bài: 25/4/2017; Ngày nhận đăng: 14/5/2017

mạch, hệ thần kinh trung ương [5]. Tại Việt Nam, Salbutamol và Metoprolol được phân tích bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) trong các phòng thí nghiệm với trang bị hiện đại, sử dụng một lượng lớn dung môi hữu cơ tinh khiết, giá thành phân tích cao [2, 3]. Phương pháp điện di mao quản tích hợp detector đo độ dẫn không tiếp xúc kết nối kiểu tụ điện (CE-C4D) là một phương pháp phân tích mới với những ưu điểm như: trang bị nhỏ gọn, có thể tự động hóa và triển khai tại hiện trường, hoạt động tương đối đơn giản, lượng mẫu và hóa chất nhỏ, chi phí phân tích thấp [1, 4], cho thấy tiềm năng ứng dụng kiểm tra nhanh ngay tại các đội quản lý thị trường ở các địa phương. Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu thành công quy trình phân tích đồng thời hai chất Sal và Met ứng dụng vào phân tích các mẫu thức ăn gia súc, mẫu thịt,... bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc.

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị

Hệ thiết bị điện di mao quản sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc (Hình 1) là một hệ bán tự động được chế tạo bởi công ty 3SAnalysis (<http://www.3sanalysis.vn>) phối hợp với nhóm nghiên cứu của giáo sư Peter C.Hauser (Đại học Basel, Thụy Sĩ).



Hình 1. Hệ thiết bị điện di mao quản CE-C⁴D tự chế, bán tự động sử dụng trong nghiên cứu (1: Hộp thể an toàn, 2: Bộ điều khiển thể, 3: Cảm biến đo độ dẫn không tiếp xúc (C⁴D), 4: Bộ phận kết nối bán tự động, 5: Núm điều chỉnh, 6: Bộ phận điều khiển, 7: Bình khí nén)

2.2. Hóa chất

Các hóa chất dùng trong phương pháp đều thuộc loại tinh khiết phân tích. Salbutamol, Metoprolol, axit Acetic, axit Clohydric và Natri hydroxit (Merck), L-Histidine và L- Arginine (Fluka), nước deion.

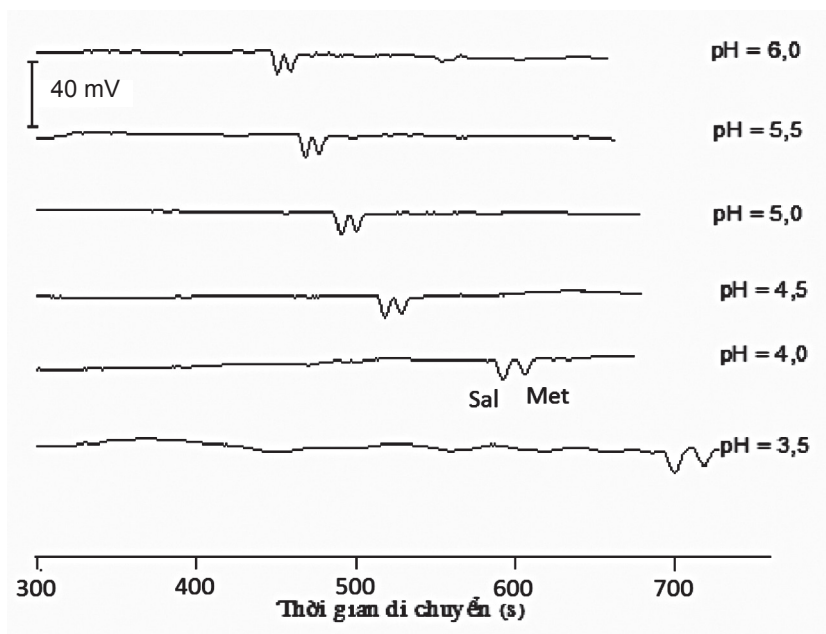
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát, tối ưu điều kiện tách các chất phân tích

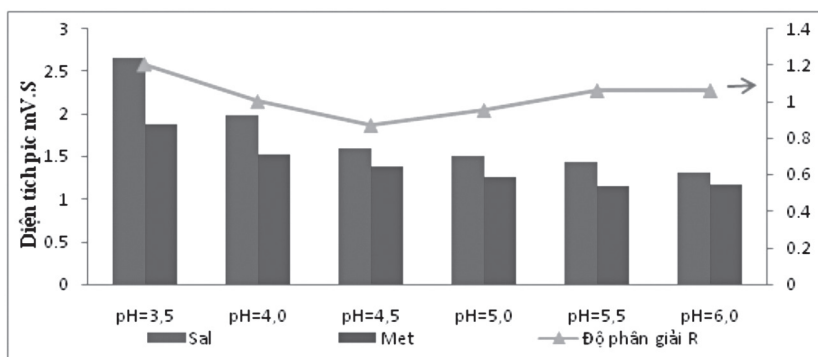
3.1.1. Khảo sát hệ đệm điện di

Thành phần hệ đệm là một yếu tố có ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng xuất hiện và tách chất trong quá trình điện di. Vì vậy, công việc quan trọng là tiến hành khảo sát ảnh hưởng của hệ đệm. Hệ đệm được khảo sát gồm một trong hai hợp phần bazơ thường sử dụng trong phương pháp CE-C4D là Arginine (Arg) (pKa = 9,09) hoặc Histidine (His) (pKa = 8,97), kết hợp với hợp phần axit thông dụng như axit Acetic (Ace). Trong đó, hợp phần bazơ được giữ nguyên nồng độ

10 mM và dùng hợp phần axit để điều chỉnh đến pH mong muốn bằng máy đo pH. Kết quả khảo sát cho thấy hệ đệm Arg-Ace cho đường nền ổn định, tín hiệu pic của các chất phân tích cao hơn và độ phân giải tốt hơn hệ đệm His-Ace. Do đó, hệ đệm này được sử dụng để khảo sát pH và các điều kiện khác. Giá trị pH được thực hiện khảo sát trong khoảng từ 3,5 đến 6,0. Các kết quả được thể hiện trong Hình 2 và Hình 3.



Hình 2. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự phân tách của Sal, Met 50 mg/l trong vùng pH từ 3,5 đến 6,0. Dung dịch đệm điện di: Arg-Ace, thế tách +15 kV, mao quản silica có chiều dài hiệu dụng 46 cm.



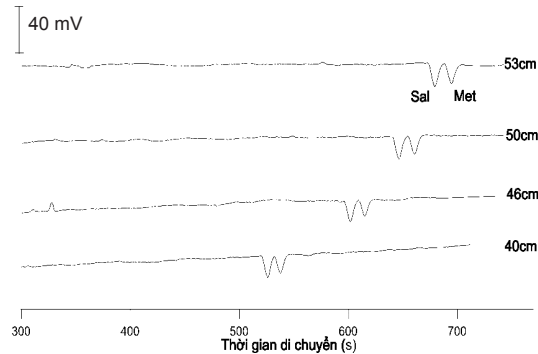
Hình 3. Đồ thị thể hiện mối tương quan giữa tín hiệu diện tích pic, độ phân giải R của 2 pic Sal và Met phụ thuộc vào pH của dung dịch đệm điện di

Kết quả ở Hình 2 và Hình 3 cho thấy, khi tăng pH, tổng thời gian phân tích giảm, nhưng diện tích pic và khả năng phân tách pic của hai chất cũng giảm. Tại giá trị pH = 4,0 cho kết quả tốt nhất về diện tích pic, độ phân giải giữa các pic, tín hiệu nền ổn định và thời gian phân tích hợp lý. Do đó, nó được lựa chọn để thực hiện các khảo sát tiếp theo.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của chiều dài mao quản

Chiều dài mao quản là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến sự khuếch tán của vùng mẫu, dẫn đến ảnh hưởng diện tích pic, độ phân giải pic hay khả năng tách các pic. Vì vậy cần khảo sát lựa chọn chiều dài dây mao quản hợp lý để vừa đảm bảo được tín hiệu đủ lớn, độ nhạy tốt mà chân pic không bị giãn rộng và tránh trường hợp chồng pic. Các giá trị chiều dài được lựa chọn để khảo sát là 40, 46, 50, 53 cm.

Kết quả khảo sát được thể hiện trong Hình 4.

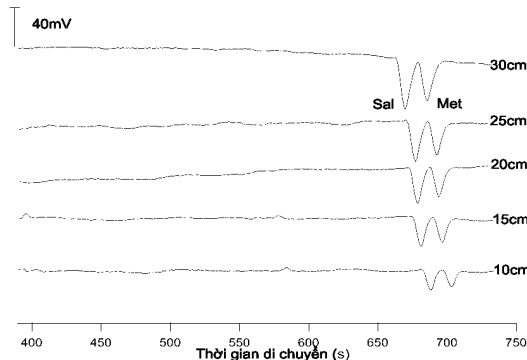


Hình 4. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của chiều dài mao quản đến sự phân tách của Sal, Met 50 mg/l. Dung dịch đệm điện di: Arg-Ace 10 mM, pH = 4,0, thế tách +15 kV

Trong Hình 4 cho thấy khi tăng chiều dài mao quản thì thời gian di chuyển của các chất tăng, đồng thời diện tích pic và độ phân giải cũng bị ảnh hưởng. Có thể thấy khi mao quản có chiều dài hiệu dụng 53 cm cho kết quả tốt về diện tích pic, độ phân giải giữa các chất tốt, tín hiệu nền ổn định, thời gian phân tích hợp lý. Do đó, mao quản có chiều dài hiệu dụng (L_{eff}) 53 cm ($l = 60$ cm) là điều kiện tối ưu.

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của chiều cao bơm mẫu

Chiều cao bơm mẫu là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến độ nhạy, thời gian lưu cũng như diện tích pic. Khi tăng chiều cao bơm mẫu thì lượng mẫu đi vào mao quản nhiều hơn, cho tín hiệu các pic tăng lên tương ứng. Nhưng nếu vùng mẫu nạp vào quá lớn thì làm giảm hiệu suất tách và dễ thuận lợi cho quá trình bơm mẫu cũng như thời gian bơm mẫu thì tiến hành khảo sát chiều cao bơm mẫu ở 5 giá trị 10, 15, 20, 25, 30 cm. Kết quả được thể hiện trong Hình 5.

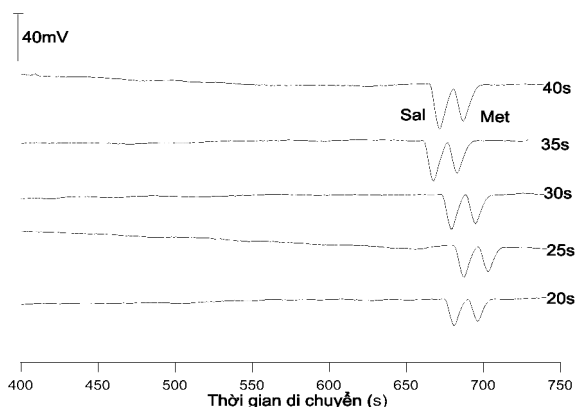


Hình 5. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của chiều cao bơm mẫu đến tín hiệu của Sal, Met 50 mg/l. Dung dịch đệm điện di: Arg-Ace 10 mM, pH = 4,0, $L_{eff} = 53$ cm, thế tách +15 kV.

Dựa vào Hình 5 ta thấy, khi ta tăng chiều cao bơm mẫu thì thời gian di chuyển của các chất phân tích thay đổi không đáng kể, nhưng diện tích pic thì tăng lên rất nhiều. Tại chiều cao 20 cm cho kết quả tốt cả diện tích pic, độ phân giải giữa hai pic, đồng thời tín hiệu nền ổn định nên chiều cao này được lựa chọn tối ưu cho quy trình phân tích.

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu

Giống như khi ta tăng chiều cao bơm mẫu, khi tăng thời gian bơm mẫu thì lượng mẫu đi vào mao quản sẽ tăng lên. Trong phương pháp điện di, lượng mẫu đi vào mao quản phải đủ lớn để đảm bảo cho quá trình điện di có độ nhạy tốt. Nếu vùng mẫu nạp vào quá lớn thì xuất hiện sự phân tán mạnh (mở rộng vùng mẫu) do hiện tượng khuếch tán làm giảm hiệu suất tách. Vì vậy cần khảo sát để chọn thời gian bơm mẫu hợp lý, đảm bảo thu được tín hiệu lớn nhất mà pic không bị giãn rộng, đảm bảo được độ nhạy của phép đo. Việc khảo sát thời gian bơm mẫu được thực hiện với 5 giá trị thời gian bơm mẫu khác nhau là 20, 25, 30, 35 và 40 s. Kết quả được thể hiện trong Hình 6.



Hình 6. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu đến tín hiệu của Sal, Met 50 mg/l.

Dung dịch đệm điện di: Arg-Ace 10 mM, pH = 4,0, $L_{eff} = 53$ cm, thế tách +15 kV.

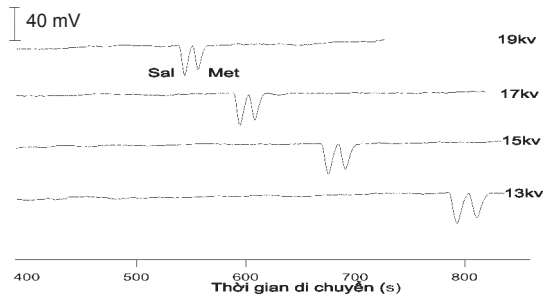
Từ các kết quả khảo sát ở Hình 6 có thể nhận thấy, khi tăng thời gian bơm mẫu từ 20 s - 40 s thì thời gian di chuyển tương đối giữa các chất hầu như không thay đổi hoặc thay đổi rất ít và diện tích pic tăng tương ứng. Điều này là hoàn toàn phù hợp vì khi tăng thời gian bơm mẫu sẽ làm tăng lượng mẫu được bơm vào mao quản, tạo tín hiệu lớn hơn nên diện tích pic tăng. Đây là một yếu tố làm tăng giới hạn phát hiện của chất phân tích. Tuy nhiên, khi thời gian bơm mẫu dài sẽ tạo tín hiệu lớn hơn và làm dịch chuyển đôi chút về thời gian di chuyển của các chất cũng như làm giảm độ phân giải giữa các pic. Khi đó khả năng tách sẽ giảm. Đồng thời trong phân tích mẫu thực, hàm lượng các cation lớn nên khi tăng thời gian bơm mẫu các pic của cation cũng tăng, có thể cản trở pic chất phân tích. Qua khảo sát ta thấy, tại giá trị thời gian bơm mẫu 30 s cho kết quả về độ phân giải, đảm bảo độ nhạy của phép đo. Do đó, giá trị này được dùng làm điều kiện tối ưu trong phân tích.

3.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của thế điện di đặt vào hai đầu mao quản

Quá trình điện di trong mao quản chỉ xảy ra khi có nguồn thế (E) một chiều nhất định đặt vào hai đầu mao quản, nó điều khiển và duy trì sự điện di của các chất. Để cho kết quả tốt và ổn định thì cần phải chọn thế thích hợp nhất và giữ để thế này luôn ổn định trong suốt quá trình phân

tách. Trên cơ sở trang thiết bị sẵn có các điện thế được lựa chọn khảo sát là: 13, 15, 17 và 19 kV. Kết quả khảo sát thể thể hiện trong Hình 7.

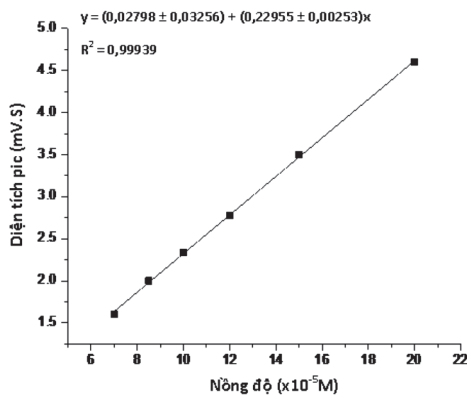
Từ kết quả trên Hình 7 cho thấy, khi tăng thế điện di thì thời gian di chuyển của các chất giảm, đồng thời độ phân giải giữa các pic cũng giảm. Tại giá trị thế áp đặt 15 kV cho kết quả đường nền ổn định, thời gian phân tích hợp lý, độ phân giải tốt. Vì vậy thế 15 kV được lựa chọn làm thế tách tối ưu.



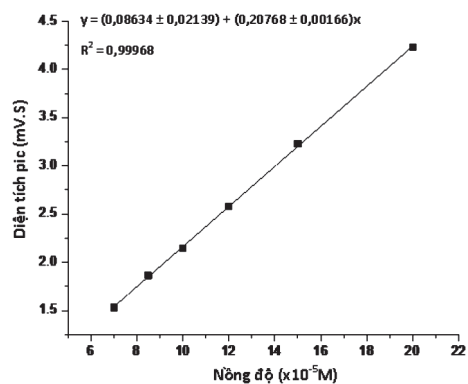
Hình 7. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của thế tách đến tín hiệu của Sal, Met 50 mg/l. Dung dịch đệm điện di: Arg-Ace 10 mM, pH = 4,0, $L_{eff} = 53$ cm.

3.2. Lập đường chuẩn cho Salbutamol và Metoprolol

Đường chuẩn của hai chất salbutamol, metoprolol được thiết lập trên cơ sở điều kiện phân tích tối ưu khảo sát được, trong khoảng tuyến tính từ $7,0 \cdot 10^{-5}$ M đến $3,0 \cdot 10^{-4}$ M.



Hình 8. Đường chuẩn của Salbutamol



Hình 9. Đường chuẩn của metoprolol

Bảng 1. Đường chuẩn, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) cho Sal và Met

Tên chất	Phương trình đường chuẩn ($y = a + bx$)	Hệ số tương quan	LOD (mol/l)	LOQ (mol/l)
Sal	$y = (0,02798 \pm 0,03256) + (0,22955 \pm 0,00253)x$	0,99939	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Met	$y = (0,08634 \pm 0,02139) + (0,20768 \pm 0,00166)x$	0,99968	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$

3.3. Độ lặp lại của phương pháp

Tiến hành đo lặp lại 8 lần tại nồng độ $8,5 \cdot 10^{-5}$ M, cả hai chất đều cho độ lặp lại khá tốt. Cụ thể ở nồng độ $8,5 \cdot 10^{-5}$ M, giá trị $RSD_{Sal} = 1,61\%$; $RSD_{Met} = 1,29\%$. Cả hai chất đều có giá trị độ lệch chuẩn tương đối $RSD < 3\%$. Tức là mức độ dao động của các kết quả thử nghiệm độc lập quanh giá trị trung bình có thể chấp nhận được. Điều đó chứng tỏ phương pháp có độ lặp lại tốt.

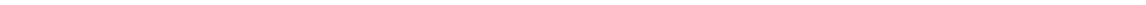
4. Kết luận

Đã nghiên cứu các điều kiện thực nghiệm để xây dựng quy trình phân tích hàm lượng Sal và Met bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc. Các điều kiện thực nghiệm trong quy trình được tóm tắt như sau: Mao quản silica đường kính 50 μm có chiều dài 60 cm, chiều dài hiệu dụng là 53 cm; phương pháp bơm mẫu theo kiểu xi phong ở độ cao 20 cm; dung dịch đệm điện di chứa 10 mM Arginine được điều chỉnh đến pH = 4,0 bằng dung dịch axit acetic đậm đặc; thời gian bơm mẫu là 30s; thế điện đi là 15 kV.

Phương pháp này cho kết quả khoảng tuyến tính tương đối rộng, độ lặp lại tốt, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng thấp. Qua đó cho thấy, quy trình phân tích Salbutamol và Metoprolol bằng phương pháp CE-C⁴D có thể ứng dụng vào việc phân tích nhanh Salbutamol và Metoprolol trong các mẫu như thức ăn gia súc, thịt lợn... ngay tại hiện trường. Do đó, phương pháp này có thể được phát triển như một công cụ hiệu quả để kiểm soát chất lượng thực phẩm, bảo vệ người tiêu dùng, đáp ứng được nhu cầu thực tiễn tại Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Ánh Hoàng, *Nghiên cứu xác định các dạng asen vô cơ trong nước ngầm bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc*, Luận án Tiến sĩ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN, (2010).
2. Nguyễn Thị Thu Thủy, Nguyễn Nhật Xuân Dung, Phạm Thị Ánh, Chu Phạm Ngọc Sơn, *Khảo sát ảnh hưởng của Clenbuterol, Salbutamol trên sự tăng trọng gà, heo và đánh giá sự tồn lưu của chúng trên gà, heo bằng kỹ thuật sắc ký lỏng ghép khối phổ LC-MS/MS*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 16, trang 39-44, (2011).
3. Phạm Xuân Viêt, Tạ Mạnh Hùng, Trần Hoàng, Phùng Thị Vinh, Võ Xuân Minh, Phạm Quốc Bảo, *Định lượng salbutamol trong huyết tương bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao*, Tạp chí Dược học, 11, trang 14-18, (2008).
4. Felix S. Fabiana, Quintino S.M. Maria, Carvalho Z. Alexandre, Coelho H.G. Lúcia, Lago L. do Claudimir, Angnes Lúcio, *Determination of salbutamol in syrups by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection (CE-C4D)*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 40, pp 1288–1292, (2006).
5. Weiyu Wang, Yulian Zhang, Jinyan Wang, Xue Shi, Jiannong Ye (2010), *Determination of β agonists in pig feed, pig urine and pig liver using capillary electrophoresis with electrochemical detection*, Meat Science, 85, pp 302–305, (2010).



NGHIÊN CỨU KHẢO SÁT MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI QUÁ TRÌNH KHỬ MẶN BẰNG CÔNG NGHỆ MÀNG LỌC NANO

TRẦN THỊ THU HIỀN¹, CAO VĂN HOÀNG¹, NGUYỄN THỊ LIỄU¹,
ĐẶNG XUÂN HIỀN², TRẦN ĐỨC THẢO³

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

²Viện KH&CN Môi trường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

³Khoa CNSH&KT Môi trường, Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP. Hồ Chí Minh

TÓM TẮT

Màng NF là một loại màng lọc áp lực có tính chất trung gian giữa màng siêu lọc (UF) và màng lọc thẩm thấu ngược (RO). Màng lọc NF có ưu điểm là dòng cao, áp suất làm việc thấp và có hiệu suất cao trong khử mặn. Bài báo này trình bày về nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố trong xử lý nước lợ (nước nhiễm mặn) dùng màng lọc NF nhằm ứng dụng trong công nghệ xử lý nước nhiễm mặn phục vụ cấp nước cho hồ Phú Hòa ở tỉnh Bình Định.

Từ khóa: Màng lọc Nano, nước lợ, nước nhiễm mặn.

ABSTRACT

Investigation of Key Factors Affecting the Desalination Process by Nanofiltration (NF) Membrane

A NF membrane is a type of pressure driven membrane that has properties in between those of ultrafiltration (UF) and reverse osmosis (RO) membranes. NF membranes have the advantages of providing a high water flux at low operating pressure and maintaining a high salt. Our article studies on influence of some parameters on the performance characteristics to treat brackish drinking (salt water injection) using nanofiltration membrane to apply in salt water injection treatment technology, supplying water for Phu Hoa Lake in Binh Dinh province.

Keyword: Brackish, nanofiltration, salt water injection.

1. Đặt vấn đề

Công nghệ khử mặn được ứng dụng vào nửa cuối thế kỷ 19 đã làm thay đổi cuộc sống cũng như nơi sống của con người. Quá trình khử mặn được sử dụng đầu tiên là vào chiến tranh thế giới thứ hai và nó đã được phát triển trong cuộc chiến tranh này. Vào những năm 60, công nghệ màng bắt đầu xuất hiện và bắt đầu chiếm lĩnh thị trường trong lĩnh vực khử mặn. Chúng thân thiện với môi trường, hiệu suất cao, vận hành đơn giản và giá thành xử lý thấp. Hai công nghệ màng sử dụng phổ biến trong khử mặn là màng thẩm thấu ngược (Reverse Osmosis - RO) và màng lọc nano (Nanofiltration - NF).

Đối với nước biển thì RO là công nghệ màng có nhiều ưu điểm vượt trội, nhưng đối với nước lợ hoặc nước nhiễm mặn có độ mặn không lớn thì NF tỏ ra có nhiều ưu thế hơn với mức độ

*Email: tranthuhien@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 4/5/2017; Ngày nhận đăng: 16/6/2017

tiêu thụ năng lượng thấp, dòng cao, khả năng chống cặn trên bề mặt màng cao. Hiệu quả của RO đã được thực tế kiểm nghiệm, còn NF là công nghệ đang phát triển và trong tương lai xử lý nước có độ mặn thấp (nước lợ hoặc nước nhiễm mặn) thì đây là công nghệ tiềm năng.

Khác với màng RO, NF có cơ chế lọc khác nhau đối với dung dịch điện ly và không điện ly. Khi lọc dung dịch điện ly ngoài cơ chế khuếch tán - hòa tan như RO, NF còn bị ảnh hưởng của hiệu ứng Donnan. Hiệu ứng Donnan hay cân bằng Donnan là tên của một hiện tượng xảy ra do sự phân bố của các phần tử tích điện gần màng bán thấm tích điện làm cho chúng có thể đi qua hoặc cản trở vì sự tích điện của chúng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình khử mặn bằng NF nhằm mục đích đánh giá khả năng khử mặn bằng công nghệ này để ứng dụng cho hồ Phú Hòa ở tỉnh Bình Định.

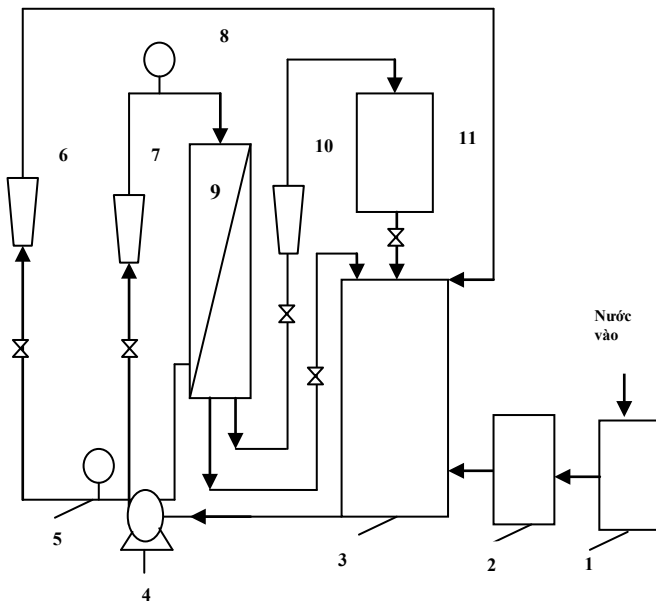
2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Muối NaCl (độ tinh khiết 99,99%), hóa chất điều chỉnh pH (HNO_3 đặc).

2.2. Hệ thống thí nghiệm

Sơ đồ nghiên cứu khử mặn là thiết bị màng lọc nano dạng quán NF270 2540. Dải áp suất làm việc của thiết bị từ 0-16 bar. Có thể mô tả cấu tạo của thiết bị theo sơ đồ sau (Hình1):



1. Thiết bị lọc sơ bộ
2. Thiết bị lọc than hoạt tính
3. Thùng chứa nước cấp cho màng
4. Bơm
5. Đồng hồ đo áp suất ra
6. Bộ phận đo lưu lượng thải
7. Bộ phận đo lưu lượng vào
8. Đồng hồ đo áp suất vào
9. Màng lọc NF
10. Bộ phận đo lưu lượng sản phẩm
11. Thùng chứa nước đã qua màng lọc

Hình 1. Cấu tạo thiết bị lọc NF MP72

2.3. Phương pháp phân tích

Các thông số cần phân tích của nước trước và sau xử lý là TDS (tổng chất rắn hòa tan), độ muối, độ dẫn điện, nhiệt độ và pH được đo bằng máy đo độ dẫn điện và máy đo pH cầm tay. Nồng độ clo (độ clo) được phân tích kiểm chứng lại sau khi quy đổi bằng hệ thức liên hệ theo TCVN 6194 : 1996.

2.4. Phương pháp tính toán kết quả

Nồng độ muối và nồng độ Clo liên hệ với nhau theo hệ thức $S\% = 0,030 + 1,8050 \times Cl\%$.

Trong đó: S%: nồng độ muối

Cl%.: nồng độ clo

Hiệu suất khử mặn của quá trình được tính bằng công thức

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f}$$

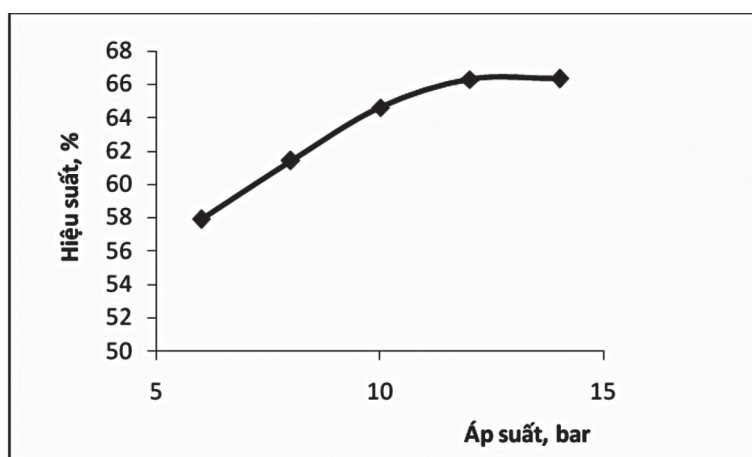
Trong đó: C_f : nồng độ dòng vào

C_p : nồng độ thấm qua màng

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của áp suất tới hiệu suất khử mặn

Để xem xét mối liên hệ giữa nồng độ muối và hiệu suất khử mặn ta dùng nước đầu vào mô phỏng độ mặn của hồ Phú Hòa là 1400 mg/L (tương đương với độ clo là 759 mg/L) với dải áp suất từ 6-14 bar, kết quả thí nghiệm được trình bày ở Hình 2.

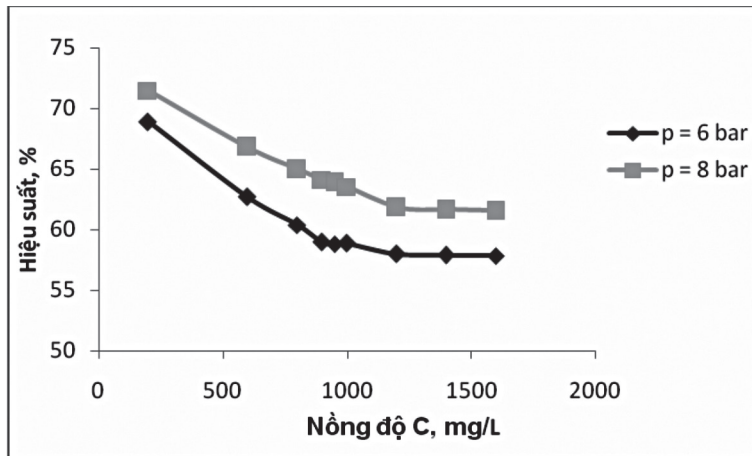


Hình 2. Quan hệ giữa áp suất và hiệu suất khử mặn tại các áp suất nằm trong dải từ 6-14 bar

Từ Hình 2 cho thấy hiệu quả khử mặn tăng theo áp suất dòng. Điều này được giải thích thông qua mối liên hệ giữa dòng trong hệ thống lọc NF với áp suất bên ngoài và áp suất thẩm thấu $J = \Delta P - \Delta \pi / \mu R_m = B_1 (\Delta P - \Delta \pi_a)$. Khi áp suất tăng thì lưu lượng dòng thấm đi qua màng tăng với nồng độ muối không đổi cho nên hiệu quả khử mặn cũng tăng.

Để đạt nồng độ clo sau xử lý theo QCVN 01: 2009/ BYT thì với nước lợ (nước nhiễm mặn) có độ mặn như trên với yêu cầu dòng ra có độ clo nằm trong dải (250-300 mg/L) thì áp suất tối ưu là 6-8 bar.

3.2. Ảnh hưởng nồng độ tới hiệu suất khử mặn

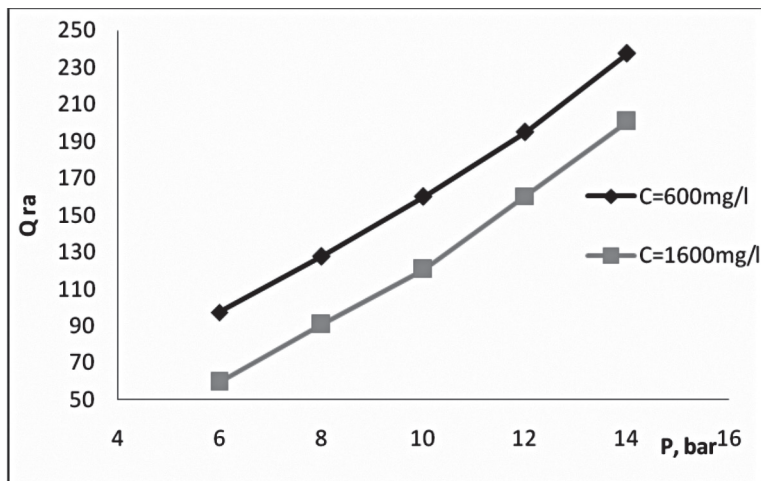


Hình 3. Quan hệ giữa nồng độ muối dòng vào và hiệu suất khử mặn tại các áp suất $p=6$ và 8 bar

Theo hình 3 ta thấy khi cố định áp suất 6 và 8 bar, nồng độ đầu vào tăng trong dải (200 - 1600 mg/L) thì hiệu suất khử mặn giảm xuống. Điều này có thể giải thích thông qua áp suất thẩm thấu. Áp suất thẩm thấu phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch, đối với những dung dịch có nồng độ rất nhỏ thì áp suất thẩm thấu coi như không đáng kể, tuy nhiên khi tăng nồng độ muối đầu vào thì áp suất thẩm thấu tăng, hiệu của áp suất cung cấp và áp suất thẩm thấu giảm nên hiệu suất khử mặn giảm xuống.

3.3. Ảnh hưởng áp suất tới dòng thấm qua màng

Tiến hành quá trình thí nghiệm xem xét mối quan hệ giữa áp suất và lưu lượng dòng nước thấm qua màng ở hai nồng độ muối khác nhau là $C=600$ mg/L và 1600 mg/L tại các áp suất cố định nằm trong dải nghiên cứu (6 - 14 bar). Kết quả của thí nghiệm được trình bày ở Hình 4.

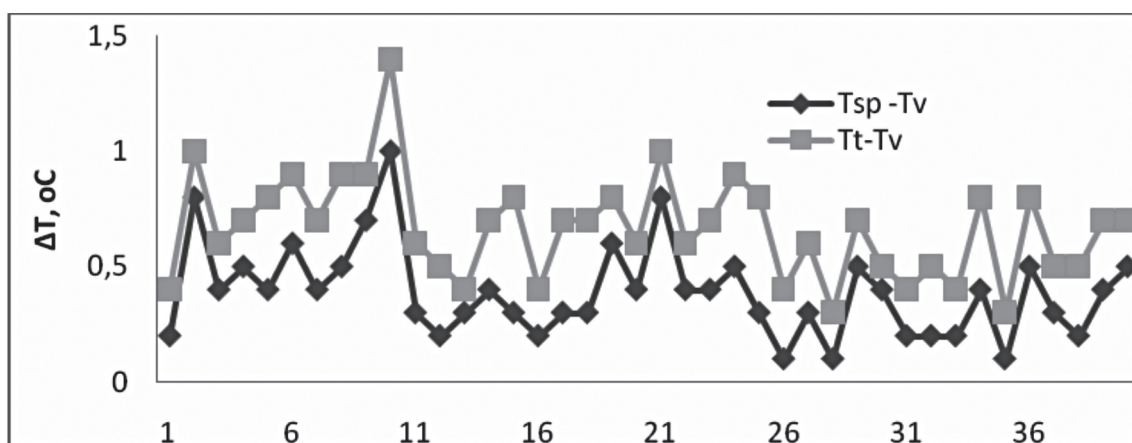


Hình 4. Mối quan hệ giữa áp suất và lưu lượng dòng nước thấm qua màng

Hình vẽ trên cho thấy dòng thấm tăng với sự tăng của áp suất khi nồng độ muối qua màng không đổi, điều này có thể hiểu là do sự tăng của dòng dung môi theo công thức sau: $J_v = L_p (\Delta P - \Delta \pi)$. Dòng thấm đạt giá trị cực tiểu tại nồng độ $C = 1600 \text{ mg/L}$ ($p = 6 \text{ bar}$) với giá trị $70,5 \text{ L/h}$ và cực đại tại nồng độ $C = 600 \text{ mg/L}$ ($p = 14 \text{ bar}$) với giá trị $237,5 \text{ L/h}$. Điều này chứng tỏ dòng thấm qua màng không chỉ phụ thuộc vào áp suất mà còn phụ thuộc vào nồng độ muối hai bên màng, nồng độ muối càng tăng thì lưu lượng dòng thấm càng giảm bởi áp suất thẩm thấu tăng.

3.4. Nhiệt độ của các dòng vào và ra khỏi hệ thống màng NF

Để theo dõi nhiệt độ của các dòng trong hệ thống màng NF và có chế độ vận hành phù hợp ta tiến hành khảo sát nhiệt độ của dòng khi đi qua hệ thống màng NF trong khoảng thời gian làm thí nghiệm.



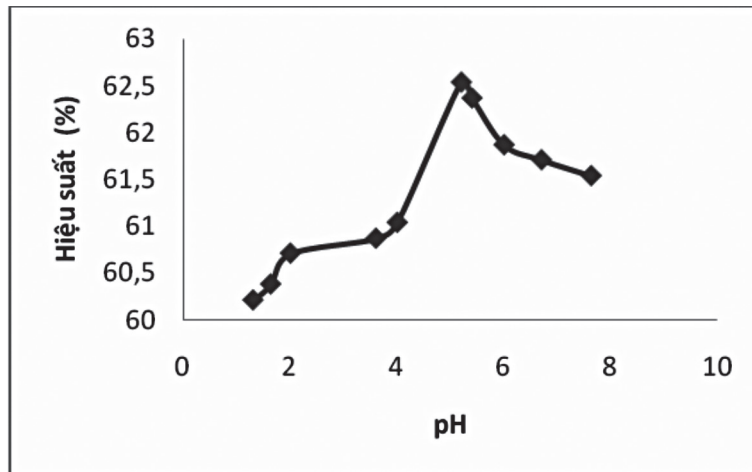
Hình 5. Chênh lệch nhiệt độ của các dòng thấm và dòng thải với dòng vào

Kết quả ở hình 5 chỉ ra nhiệt độ dòng sản phẩm và dòng thải cao hơn dòng vào do trong quá trình vận hành hệ thống nước di chuyển theo một vòng khép kín nên có hiệu ứng ma sát sẽ làm tăng nhiệt độ của nước theo thời gian. Ngoài ra chênh lệch nhiệt độ giữa dòng thải và dòng vào đạt giá trị lớn nhất là 1,4 và nhỏ nhất là 0,4, chênh lệch giữa dòng sản phẩm và dòng vào đạt giá trị lớn nhất là 1 và nhỏ nhất là 0,1.

Dựa vào những kết quả trên có thể thấy đối với một nhà máy xử lý nước lợ (nước nhiễm mặn) bằng công nghệ màng NF thì nơi tiếp nhận dòng thải từ nhà máy sẽ có nhiệt độ cao hơn bình thường khoảng $1,4^\circ\text{C}$ và một phần nước thải này sẽ được tuần hoàn trở lại hệ thống màng lọc cho nên sự chênh lệch nhiệt độ này về cơ bản là không gây ra tác động gì đáng kể đối với môi trường.

3.5. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử mặn

Dựa vào kết quả của những thí nghiệm trước ta tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử mặn tại nồng độ $C = 1400 \text{ mg/L}$, áp suất thực hiện là $P = 8 \text{ bar}$ và nhiệt độ là nhiệt độ phòng (25°C).



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử mặn

Kết quả của thí nghiệm cho thấy khi ta thay đổi dải pH từ 1,3 tới 7,6 thì hiệu suất khử mặn thay đổi và đạt giá trị cao nhất tại pH = 5,2. Sự thay đổi của hiệu suất là kết quả của quy luật biến đổi lưu lượng dòng thấm, dòng thấm tăng theo sự tăng của pH và đạt cực đại tại pH = 5,2, rồi sau đó lưu lượng này giảm dần đến giá trị pH = 7,6. Để giải thích về quy luật này có ba cơ chế như sau: một là do kích thước lỗ cực đại vì sự mở rộng hoặc co của mạng lưới liên kết ngang của màng polyme với sự tăng của pH; hai là ảnh hưởng của của độ nhớt điện nhỏ nhất; ba là động lực thực cao nhất vì áp suất thẩm thấu nhỏ nhất tại bề mặt màng. Trong ba cơ chế trên thì cơ chế thứ nhất được xem là nguyên nhân chính gây nên hiện tượng này [5].

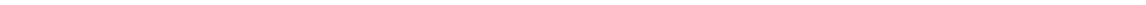
4. Kết luận

Đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất khử mặn của màng NF. Cụ thể: Với nước lợ hoặc nước nhiễm mặn có độ mặn $C=1400$ mg/l và sử dụng màng NF NF270 2540 để đạt được nồng độ clo theo QCVN 01: 2009/ BYT, chúng ta phải tiến hành thí nghiệm ở dải áp suất tối ưu cho màng này là từ 6-8 bar; Khi nồng độ muối càng tăng thì hiệu suất khử mặn giảm; Khi tiến hành khảo sát ta thấy dòng thấm tăng với sự tăng của áp suất khi nồng độ muối qua màng không đổi và dòng thấm này còn phụ thuộc vào nồng độ muối hai bên màng; Ngoài ra sự chênh lệch nhiệt độ của các dòng sau khi qua màng về cơ bản là không gây ra tác động gì đáng kể đối với môi trường; Đối với thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH, khi thay đổi dải pH từ 1,3 tới 7,6 thì hiệu suất khử mặn thay đổi và đạt hiệu suất cao nhất tại pH = 5,2.

Như vậy với nguồn nước được lấy làm thí nghiệm ở trên mô phỏng theo thành phần độ mặn của hồ Phú Hòa ở tỉnh Bình Định thì những kết quả thực nghiệm cho thấy chúng ta hoàn toàn có thể ứng dụng công nghệ này để xử lý nước lợ (nước nhiễm mặn) của hồ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Athony Gordon Fane I, A Schaefer, T David Waite, *Nanofiltration Principles and Applications*, Elsevier science, (2006).
2. A.W. Mohammad, N.Hilal, H. Al-Zoubi Darwish, *Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes*, Journal of Membrane Science, Volume 289, pages 40-50 (2007).
3. Cao Van Chung, Ngo Quoc Buu, Nguyen Hoai Chau, *Influence of surface charge and solution pH on the performance characteristics of a nanofiltration membrane*, Science and technology of Advanced Materials, Volume 6, pages 246 - 250 (2005).
4. Courfia K. Diawara, Sidy M. Lô, Michel Rumeau, Maxime Pontie, Oumar Sarr, *A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water*, Journal of Membrane Science, Volume 219, pages 103-112 (2003).
5. Jian-Jun Qin, Maung Htun Oo, Hasiaowan Lee, Bruno Coniglio, *Effect of feed pH on pearmeat pH and ion rejection under acidic conditions in NF process*, Journal of Membrane Science, Volume 232, pages 153-159 (2004).
6. Jørgen wagner, B.Sc.Chem. Eng, *Membrane filtration handbook*, Osmonic, (2001).
7. Kaushik Nath, *Membrane Separation Process*, Prentice - Hall of India Private Limited,(2008).
8. Mika Manttari, Arto Pihlajamaki, Marianne Nystrom, *Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH*, Journal of Membrane Science, Volume 280, pages 311-320 (2006).
9. N. Hilal, H. Al-Zoubi, A. W. Mohammad N.A. Darwishc, *Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity*, Desalination, volume 184, pages 315 - 326, (2005).
10. Rajindar Singh, *Hybrid membrane systems for water purification*, Elsevier science, (2006).
11. Richard R.W Baker, *Membrane technology and applications*, John Wiley & Sons Ltd, (2004).
12. W.R. Bowen, H. Mukthar, *Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes*, Journal of Membrane Science, Volume 76, pages 263-274 (1996).



NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ ĐỘ BỀN CỦA CLUSTER SILIC Si_nTi_2 ($n = 1-8$) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC TÍNH TOÁN

PHẠM NGỌC THẠCH*, TRƯƠNG THỊ CẨM MAI,
LÊ THỊ THANH LIỄU, NGUYỄN THỊ LỜI
Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ, các cấu trúc hình học và sự ổn định của các cluster Si_nTi_2 ($n = 1-8$) ở mức lý thuyết B3P86 / 6-311 + G (d) đã được chúng tôi nghiên cứu. Khi so sánh với các cấu trúc của các cluster khác, chúng tôi thấy rằng các cluster này được hình thành bằng cách thêm một nguyên tử Si vào cluster Si pha tạp Ti có số nguyên tử nhỏ hơn. Cơ chế tăng trưởng này tương tự như các cluster Si pha tạp một nguyên tử Ti. Phân tích năng lượng liên kết trung bình, sự khác biệt của năng lượng bậc hai và năng lượng phân li cho thấy Si_4Ti_2 bền hơn các cluster khác do cấu trúc hình học nhỏ gọn của nó. Cần phải nghiên cứu thêm về cấu trúc điện tử của nó để giải thích một cách cẩn thận sự ổn định cao này.

Từ khóa: Lý thuyết phiếm hàm mật độ, cluster Si pha tạp Ti, cấu trúc cluster.

ABSTRACT

Investigating the Structures and Stability of Cluster Si_nTi_2 ($n = 1-8$) with Chemical Calculations

Using the density functional theory, we studied geometrical structures and stability of the cluster series Si_nTi_2 ($n=1-8$) at the B3P86/6-311+G(d) level of theory. Upon comparison with structures of other cluster series, we found that these clusters are formed by adding an Si atom on the smaller doubly Ti-doped Si cluster. This growth mechanism is similar to that of the singly Ti-doped Si clusters. The analysis of average binding energy, second-order difference of energy and dissociation energy for the series showed that Si_4Ti_2 is more stable than other clusters due to its compact geometrical structure. More investigation into its electronic structure needs to be carried out in order to explain carefully the enhanced stability.

Keywords: Density functional theory, Ti-doped silicon cluster, cluster structure.

1. Giới thiệu

Trong công cuộc tìm kiếm vật liệu mới để phục vụ tốt hơn cho cuộc sống, khoa học nano đã có những bước phát triển nhanh chóng và đạt được nhiều thành quả to lớn, thúc đẩy và gắn kết chặt chẽ với sự phát triển của các ngành khoa học khác như khoa học máy tính, quang điện tử, sensor, dược học... [1]. Trong các loại vật liệu nano, cluster chiếm vị trí quan trọng vì nó vừa có thể được ứng dụng như một vật liệu nano 0D vừa có thể là đơn vị cấu trúc để tạo nên các vật liệu nano 1D, 2D và 3D [2].

Cluster silic (Si) được quan tâm nghiên cứu nhiều từ cả góc độ khoa học cơ bản và ứng dụng bởi nó là nguyên tố được sử dụng nhiều nhất trong thiết bị điện tử và công nghệ cao. Việc nghiên cứu một cách hệ thống về cluster Si pha tạp một nguyên tử của nguyên tố khác cho thấy

*Email: phamngocthach@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 8/5/2017; Ngày nhận đăng: 28/5/2017

cấu trúc và tính chất cluster pha tạp phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của kim loại chuyển tiếp, một số kim loại có xu hướng thay thế Si trong cluster chủ, một số khác ưu tiên cộng vào bề mặt cluster chủ [3,4]. Gần đây, một số nghiên cứu cho thấy khi pha tạp hai nguyên tử kim loại vào cluster Si thì ảnh hưởng của nguyên tử thứ hai đối với cluster chủ khác so với nguyên tử thứ nhất và có nhiều điều thú vị về liên kết giữa hai nguyên tử kim loại pha tạp [5-8]. Để có hiểu biết sâu hơn về hiệu ứng pha tạp đối với cluster Si, cần có nhiều hơn nữa những nghiên cứu hệ thống và chi tiết về sự pha tạp hai hoặc nhiều hơn nguyên tử kim loại vào cluster Si. Một nghiên cứu gần đây đã cho thấy cluster Si_nTi ($n=1-10$) được tạo thành theo quy luật cộng nguyên tử Si vào cluster pha tạp nhỏ hơn [9]. Tuy nhiên chưa có công trình nào công bố về ảnh hưởng của nguyên tử Ti thứ hai đến cluster Si. Vì thế, trong công trình này, chúng tôi áp dụng phương pháp tính phiếm hàm mật độ để khảo sát cấu trúc và độ bền của dãy cluster Si_nTi_2 với $n = 1-8$.

2. Phương pháp tính

Phương pháp phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory - DFT) đã và đang được sử dụng phổ biến để nghiên cứu dự đoán lý thuyết về cluster nguyên tử và đã cho những kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm [3,4]. Nhiều nghiên cứu về cluster Si pha tạp một nguyên tử kim loại chuyển tiếp cho thấy phương pháp phiếm hàm mật độ lai hóa B3P86 kết hợp với bộ hàm cơ sở tách ba 6-311+G(d) cho kết quả về cấu trúc và độ bền phù hợp tốt với thực nghiệm [9,10]. Vì thế, hình học của các đồng phân của cluster Si_nTi_2 được tối ưu tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Tần số dao động điều hòa cũng được tính ở cùng mức lý thuyết để khẳng định cấu trúc thu được là cực tiểu thực sự trên bề mặt thế năng và tính năng lượng dao động điểm không (Zero point energy, ZPE) của đồng phân. Các tính toán hóa học lượng tử đều được thực hiện trên phần mềm Gaussian 03 (E.01) [11].

Để khảo sát và so sánh độ bền của các cluster trong dãy Si_nTi_2 , chúng tôi tính các thông số năng lượng gồm năng lượng liên kết trung bình BE (Average Binding Energy), biến thiên bậc hai của năng lượng $\Delta^2 E$ (Second-Order Difference of Energy), năng lượng phân li (Dissociation Energy) và giá trị năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) đối với đồng phân bền nhất của từng cluster. Các giá trị năng lượng đều được tính tại mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d) đã hiệu chỉnh năng lượng dao động điểm không ZPE.

3. Kết quả và thảo luận

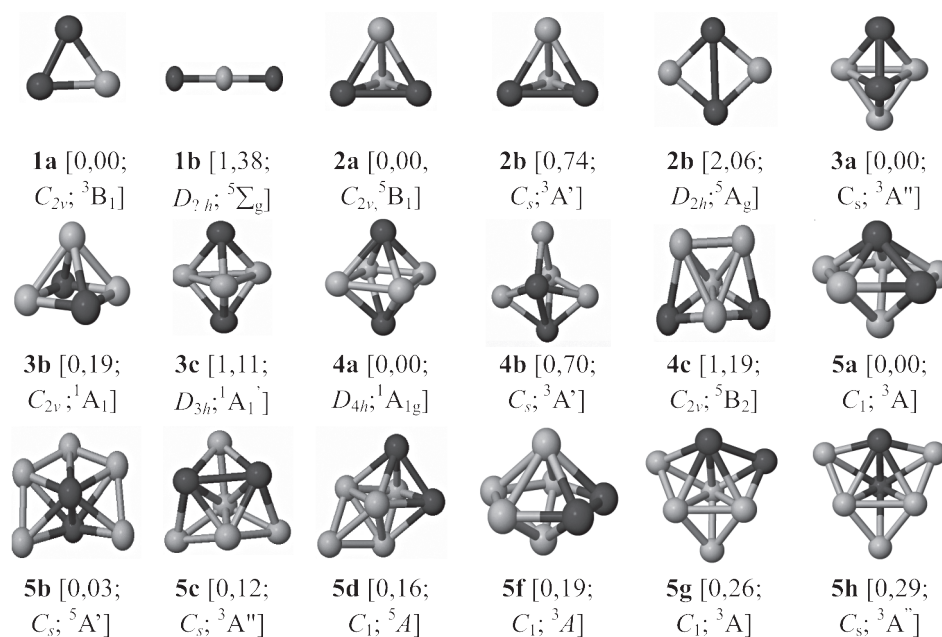
3.1. Đồng phân của cluster Si_nTi_2 ($n=1-8$)

Tối ưu hóa hình học cho nhiều cấu trúc ban đầu của các cluster Si_nTi_2 ($n = 1-8$) chúng tôi thu được một số đồng phân bền, những đồng phân có năng lượng thấp hơn được biểu diễn trong Hình 1 và Hình 2. Để thuận lợi cho việc theo dõi, chúng tôi gọi tên đồng phân cluster Si_nTi_2 là **na**, **nb**, **nc**..., trong đó **n** cho biết số nguyên tử Si trong cluster, còn **a**, **b**, **c**... là kí hiệu cho các đồng phân khác nhau của một cluster được sắp xếp theo chiều giảm dần về độ bền (ứng với chênh lệch năng lượng tăng dần). Vì thế đối với cluster Si_nTi_2 đồng phân **na** là đồng phân có năng lượng thấp nhất. Trong ngoặc vuông sau kí hiệu đồng phân là các thông tin về đồng phân đó gồm: chênh lệch năng lượng (theo eV) của đồng phân so với đồng phân bền nhất **na**, nhóm điểm đối xứng và trạng thái electron.

SiTi₂ có hai đồng phân bền **1a** và **1b** ở một số trạng thái spin khác nhau. Đồng phân **1a** dạng tam giác với đối xứng C_{2v}, bền nhất ở trạng thái triplet ³B₁, còn trạng thái quintet ⁵A₂ có năng lượng cao hơn trạng thái triplet 0,16 eV. Đồng phân thẳng **1b** có đối xứng D_{∞h} chỉ bền ở trạng thái quintet. Đồng phân này có năng lượng cao hơn **1a**-triplet 1,38 eV. Vậy trạng thái cơ bản của SiTi₂ là **1a**-triplet (³B₁), với độ dài liên kết Si-Ti và Ti-Ti lần lượt bằng 2,36 và 2,23 Å. Cấu trúc bền của cluster SiTi₂ giống với các cấu trúc bền của các cluster SiFe₂ [5], SiRh₂ [6].

Đối với Si₂Ti₂, chúng tôi tìm được 2 đồng phân bền gồm **2a** dạng tứ diện và **2b** dạng thoi phẳng. Đồng phân **2a** ở trạng thái quintet ⁵B₁ có năng lượng thấp nhất, là trạng thái cơ bản của cluster Si₂Ti₂. Đồng phân **2a**-quintet có độ dài liên kết Ti-Ti là 2,28 Å, Si-Si là 2,36 Å và Si-Ti là 2,46 Å. Ở trạng thái triplet, đồng phân này có đối xứng thấp hơn là C_s có năng lượng cao hơn **2a** một lượng là 0,74 eV. Đồng phân phẳng **2b** có đối xứng D_{2h} bền nhất ở trạng thái quintet ⁵A_g nhưng có năng lượng tương đối khá cao (2,06 eV).

Với Si₃Ti₂, ba đồng phân có năng lượng thấp nhất đều có dạng lưỡng tam giác. Đồng phân bền nhất **3a** có đối xứng C_s được tạo thành khi cộng thêm một nguyên tử Si vào mặt đáy Si-Si-Ti của **2a**, và bền ở trạng thái triplet tương tự cấu trúc bền khi pha tạp hai nguyên tử Rh vào Si₃ [6]. Độ dài liên kết Ti-Ti là 2,24 Å, Si-Si là 2,42 Å và Si-Ti là 2,43-2,49 Å. Hai đồng phân **3b** (C_{2v}) và **3c** (D_{3h}) không có liên kết Ti-Ti (khoảng cách Ti-Ti tương ứng là 3,24 và 3,92 Å) và đều bền ở trạng thái singlet. Điều này cho thấy liên kết Ti-Ti có thể đóng vào độ bền của cluster Si₃Ti₂.

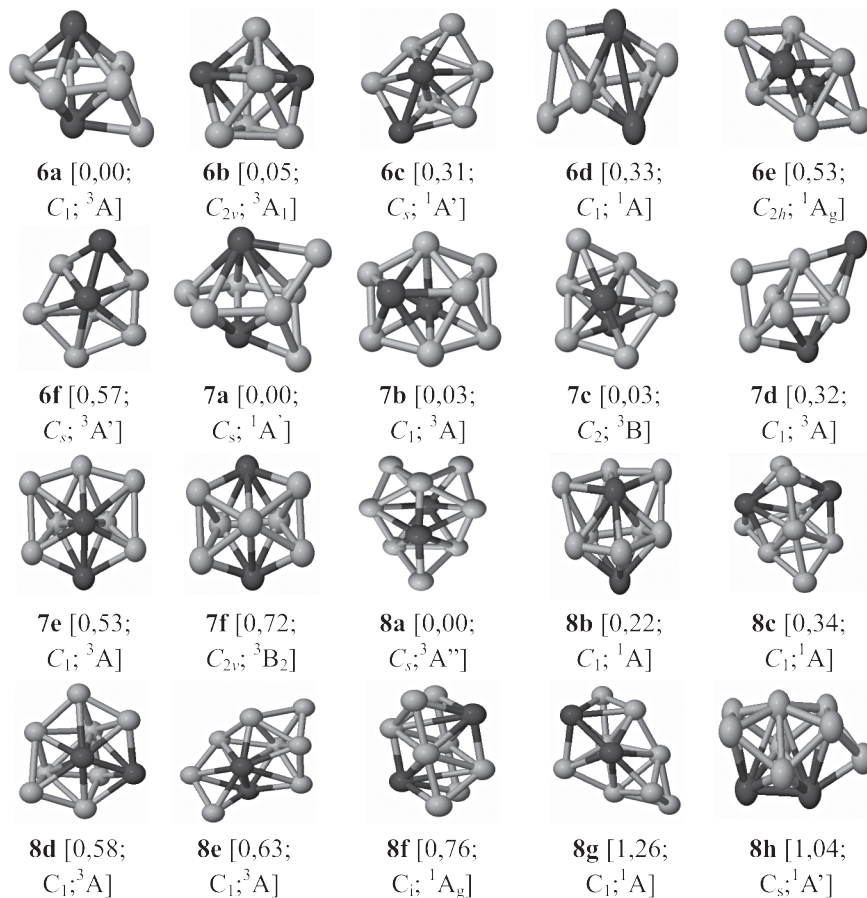


Hình 1. Một số đồng phân bền nhất của cluster Si_nTi₂ (n = 1-5)
(Quả cầu sáng màu là nguyên tử Si, quả cầu sẫm màu là nguyên tử Ti)

Đồng phân bền nhất của Si₄Ti₂ là bát diện đều (**4a**) có đối xứng D_{4h} ở trạng thái singlet ¹A_{1g}. Cấu trúc này có khoảng cách của Ti-Ti là 3,38 Å, của Si-Si là 2,48 Å. Đồng phân **4b** và **4c** là các bát diện lệch. **4b** có đối xứng C_s, và tồn tại ở trạng thái triplet ³A', năng lượng cao hơn so với trạng thái cơ bản **4a**-singlet là 0,70 eV, hai nguyên tử Ti trong đồng phân này tạo liên kết với nhau

(với độ dài liên kết Ti-Ti là 2,58 Å). Đồng phân **4c** ở trạng thái spin cao quintet, kém bền hơn đồng phân bền nhất **4a**-singlet một lượng là 1,19 eV có đối xứng C_{2v} , và hai nguyên tử Ti không liên kết với nhau (khoảng cách Ti-Ti là 4,24 Å).

Cluster Si_5Ti_2 có rất nhiều đồng phân và năng lượng của chúng rất gần nhau, trong Hình 1 biểu diễn 5 đồng phân mà năng lượng tương đối $\leq 0,19$ eV. Đồng phân **5a** ở trạng thái triplet bền nhất có dạng lưỡng tháp ngũ giác với hai nguyên tử Ti liên kết với nhau (độ dài liên kết 2,51 Å) và nằm trên cạnh nổi đỉnh và một điểm trên mặt ngũ giác. Đồng phân **5b** cũng có dạng lưỡng tháp ngũ giác nhưng hai nguyên tử Ti nằm trên một cạnh của ngũ giác, có đối xứng C_s và ở trạng thái quintet, có năng lượng xấp xỉ với đồng phân **5a**-triplet (khác 0,03 eV). Hai đồng phân này cạnh tranh về mặt năng lượng nên rất có thể chúng tồn tại đồng thời. Đồng phân **5c**, **5d**, **5f**, **5g** và **5h** là các dẫn xuất của cấu trúc lưỡng tháp tam giác, tứ giác và ngũ giác. Có thể nói rằng khi tổng số nguyên tử trong cluster là 7 thì cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác được ưu tiên hơn các kiểu cấu trúc khác.



Hình 2. Một số đồng phân bền nhất của cluster Si_nTi_2 ($n = 6-8$)
(Quả cầu sáng màu là nguyên tử Si, quả cầu sẫm màu là nguyên tử Ti)

Đối với cluster Si_6Ti_2 , cấu trúc bền có năng lượng thấp nhất **6a** ở trạng thái triplet. Cấu trúc này có thể được mô tả bằng cách cộng thêm một nguyên tử Si vào đồng phân **5b** của Si_5Ti_2 nhưng 2 nguyên tử Ti không còn liên kết với nhau nữa (khoảng cách Ti-Ti là 3,20 Å. Cộng thêm một nguyên tử Si vào vị trí khác của **5b** thu được đồng phân **6b** với đối xứng cao hơn C_{2v} , và cũng

bền ở trạng thái triplet, có năng lượng chỉ cao hơn **6a**-triplet 0,05 eV. Hai đồng phân **6a**-triplet và **6b** triplet được xem như giả suy biến, và có thể được tồn tại đồng thời. Cấu trúc **6c** đến **6f** có năng lượng tương đối cao so với đồng phân bền nhất, trong khoảng 0,31- 0,57 eV.

Khảo sát bề mặt thế năng của Si_7Ti_2 thu được nhiều đồng phân bền nhất và 6 đồng phân có năng lượng thấp nhất được biểu diễn trong Hình 1. Ba đồng phân **7a**, **7b** và **7c** có năng lượng xấp xỉ nhau (chỉ khác 0,03 eV) và đều được hình thành bằng cách cộng thêm một nguyên tử Si vào các vị trí khác nhau của đồng phân **6a**. Cũng giống như **6a**, trong ba đồng phân **7a**, **7b** và **7c** các nguyên tử Ti không tạo liên kết với nhau (khoảng cách Ti-Ti lần lượt là 3,11; 3,20 và 3,21 Å). Đồng phân **7a** bền ở trạng thái singlet còn **7b** và **7c** bền ở triplet. Các đồng phân **7d**, **7e**, **7f** đều thuộc kiểu lưỡng tháp ngũ giác. Có thể thấy rằng ở kích thước này kiểu cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác chi phối tất cả các đồng phân của cluster pha tạp.

Đối với cluster Si_8Ti_2 , đồng phân **8a** có năng lượng thấp nhất ở trạng thái triplet $^3A''$. Đồng phân này được tạo thành bằng cách cộng thêm một nguyên tử Si vào một mặt của **7b** và khoảng cách Ti-Ti hầu như không đổi (3,20 Å). Đồng phân **8b** được tạo thành bằng cách cộng một nguyên tử Si vào vị trí khác của **7b**, nhưng kém bền hơn đồng phân **8a**-triplet khá nhiều (0,22 eV). Đồng phân **8c**, **8d**, **8g** và **8h** cũng là các dẫn xuất của motif lưỡng tháp ngũ giác. Các đồng phân **8e**, **8f** gồm các đơn vị cấu trúc lưỡng tháp tam giác hoặc bát diện.

Phân tích ảnh hưởng của việc pha tạp 2 nguyên tử Ti tới cấu trúc của cluster Si, chúng tôi nhận thấy, khi $n = 1-3$, cluster Si_nTi_2 bền hơn ở cấu trúc có liên kết Ti-Ti và spin cao. Si_4Ti_2 là cluster có đối xứng cao nhất trong dãy Si_nTi_2 với 2 nguyên tử Ti pha tạp phân bố ở 2 đỉnh đối xứng nhau của khối bát diện. Khi $n = 5-7$, tồn tại 2 hoặc 3 đồng phân có năng lượng rất gần nhau (chênh lệch về năng lượng trong khoảng 0,50 eV) và chúng đều có motif cấu trúc lưỡng tháp ngũ giác. Điều thú vị là cấu trúc **6a** của Si_6Ti_2 được tạo thành bằng cách cộng thêm một nguyên tử Si vào đồng phân **5b** của Si_5Ti_2 , trong khi đó đồng phân **6b** không có mối liên hệ với các đồng phân bền **5a** và **5b** của Si_5Ti_2 . Hơn nữa, cả ba đồng phân bền của Si_7Ti_2 (**7a**, **7b** và **7c**) đều được tạo thành bằng cách cộng thêm một nguyên tử Si vào đồng phân **6a** của Si_6Ti_2 . Đồng phân **8a** bền nhất của Si_8Ti_2 được hình thành bằng cách cộng thêm Si vào đồng phân **7b** của Si_7Ti_2 . Như vậy có thể thấy có mối liên hệ giữa các đồng phân bền của các cluster: **5b** \rightarrow **6a** \rightarrow **7b** \rightarrow **8a**. Vì thế các đồng phân của Si_nTi_2 được chọn biểu diễn trong Hình 1 và 2 là đồng phân **na**, ngoại trừ $n = 5, 7$ đồng phân được chọn là **nb**. Nói chung quy luật chủ đạo trong việc hình thành cấu trúc của Si_nTi_2 là cộng thêm nguyên tử Si vào cluster $\text{Si}_{n-1}\text{Ti}_2$. Khi số nguyên tử Si nhỏ ($n \leq 5$), những cấu trúc có liên kết Ti-Ti bền hơn về năng lượng. Khi số nguyên tử Si tăng lên, hai nguyên tử Ti ưu tiên chiếm các đỉnh tháp và không còn tạo được liên kết với nhau.

Trong khi cluster Si pha tạp một nguyên tử Ti ưu tiên đồng phân spin thấp (singlet) [9] thì cluster Si pha tạp 2 nguyên tử Ti ưu tiên đồng phân có spin cao (triplet, quintet), ngoại trừ Si_4Ti_2 vừa có đối xứng cao, vừa có spin thấp.

3.2. Khảo sát và so sánh một số tính chất của cluster dạng Si_nTi_2 ($n = 1-8$)

3.2.1. Năng lượng liên kết trung bình

Để đánh giá độ bền tương đối của các cluster Si_nTi_2 và Si_{n+2} , chúng tôi tính giá trị năng lượng liên kết trung bình BE của các cluster theo công thức:

$$E_{\text{ktb}}(\text{Si}_n\text{Ti}_2) = [nE(\text{Si}) + 2E(\text{Ti}) - E(\text{Si}_n\text{Ti}_2)]/(n+2)$$

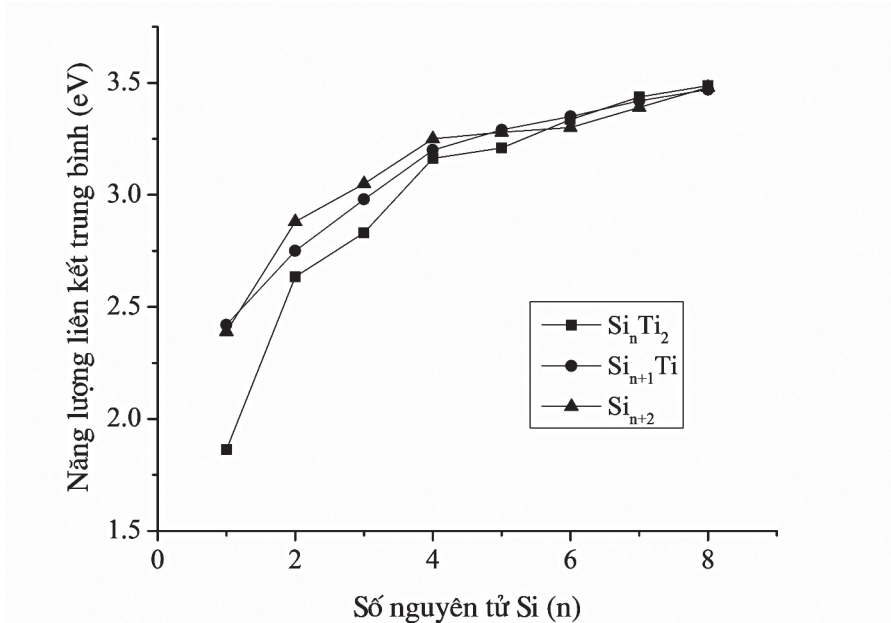
$$E_{\text{ktb}}(\text{Si}_{n+1}\text{Ti}) = [(n+1)E(\text{Si}) + E(\text{Ti}) - E(\text{Si}_{n+1}\text{Ti})]/(n+2)$$

$$E_{\text{ktb}}(\text{Si}_{n+2}) = [(n+2)E(\text{Si}) - E(\text{Si}_{n+2})]/(n+2)$$

$$E(\text{Ti}) = -849,7757 \text{ hartree}$$

$$E(\text{Si}) = -289,6418 \text{ hartree}$$

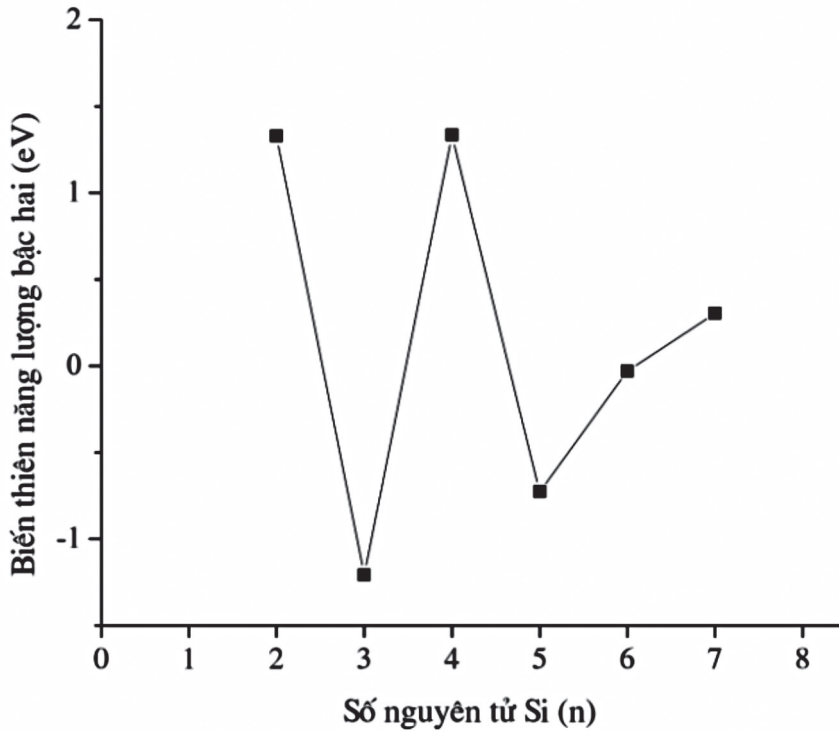
Trong đó $E(A)$ là năng lượng tổng của phân tử A đã được hiệu chỉnh bởi năng lượng điểm không ZPE tính ở mức lý thuyết B3P86/6-311+G(d). Năng lượng của nguyên tử Ti, Si được tính ở trạng thái cơ bản. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng liên kết trung bình của cluster Si_{n+2} và Si_nTi_2 theo kích thước (n) như trong Hình 3.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng liên kết trung bình của các cluster bền nhất dạng Si_nTi_2 , Si_{n+1}Ti và Si_{n+2} vào kích thước cluster (n)

Dựa vào Hình 3 cho thấy năng lượng liên kết trung bình của các cluster Si_{n+2} và Si_nTi_2 đều tăng khi số nguyên tử Si tăng. Đồng thời năng lượng liên kết trung bình của Si_nTi_2 thấp hơn của Si_{n+1}Ti và Si_{n+2} có cùng số nguyên tử trong cluster với $n < 5$, từ $n = 5-8$ thì năng lượng liên kết trung bình của cluster Si_nTi_2 , Si_{n+1}Ti và Si_{n+2} khá gần nhau. Như vậy chứng tỏ khi pha tạp hai nguyên tử Ti vào cluster Si_n và Si_{n+1} với $n < 5$ làm cho độ bền của cluster Si_nTi_2 giảm so với cluster nguyên chất. Khi số nguyên tử trong cluster $(n+2) \geq 7$ việc pha tạp nguyên tử Ti gần như không làm thay đổi độ bền của cluster nguyên chất Si_{n+2} có cùng số lượng nguyên tử.

3.2.2. *Biến thiên năng lượng bậc hai*



Hình 4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng bậc hai của các cluster bền nhất dạng Si_nTi₂ vào kích thước cluster (n)

Biến thiên bậc hai của năng lượng của cluster Si_nTi₂ có giá trị dương cho biết nó bền hơn các cluster lân cận và ngược lại [8].

Cũng dựa vào các giá trị năng lượng của các cluster chúng tôi tính độ lệch bậc hai của năng lượng theo công thức sau:

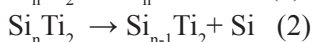
$$\Delta^2 E(n) = E(\text{Si}_{n+1}\text{Ti}_2) + E(\text{Si}_{n-1}\text{Ti}_2) - 2E(\text{Si}_n\text{Ti}_2)$$

Từ các giá trị $\Delta^2 E(n)$, chúng tôi xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng bậc hai của cluster Si_nTi₂ vào kích thước như hình 4.

Dựa vào đồ thị ta thấy cluster Si₄Ti₂ tương đối bền hơn so với các cluster bên cạnh chúng và Si₄Ti₂, Si₇Ti₂ có lẽ cũng vậy.

3.2.3. *Năng lượng phân li*

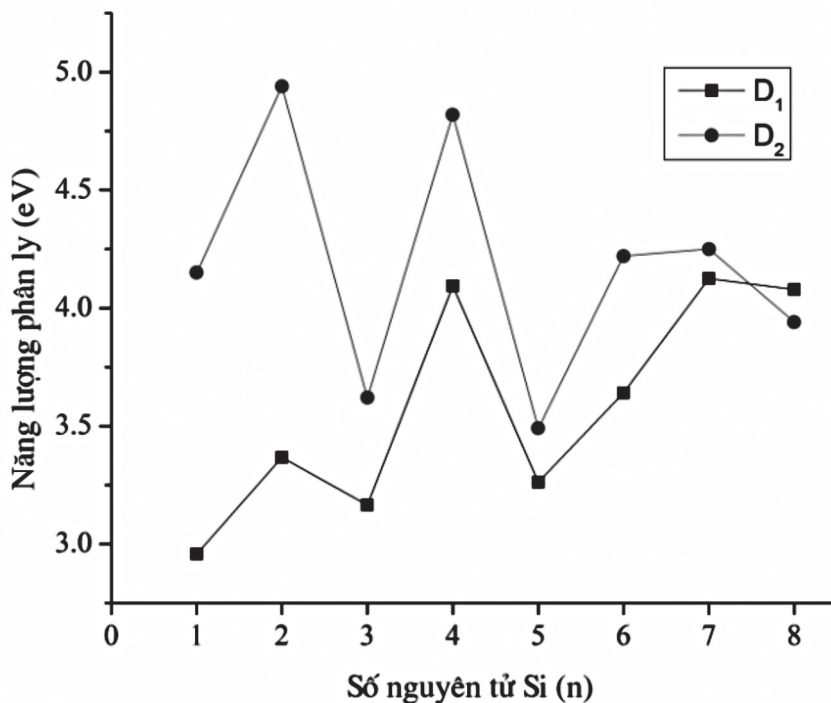
Để hiểu rõ về tách nguyên tử Si hoặc Ti ra khỏi cluster Si_nTi₂, chúng tôi tính năng lượng phân li cho các quá trình phân li sau:



Năng lượng phân li được tính cho các quá trình tương ứng là:

$$D_1(\text{Si}_n\text{Ti}_2) = E(\text{Ti}) + E(\text{Si}_n\text{Ti}) - E(\text{Si}_n\text{Ti}_2)$$

$$D_2(\text{Si}_n\text{Ti}_2) = E(\text{Si}) + E(\text{Si}_{n-1}\text{Ti}_2) - E(\text{Si}_n\text{Ti}_2)$$



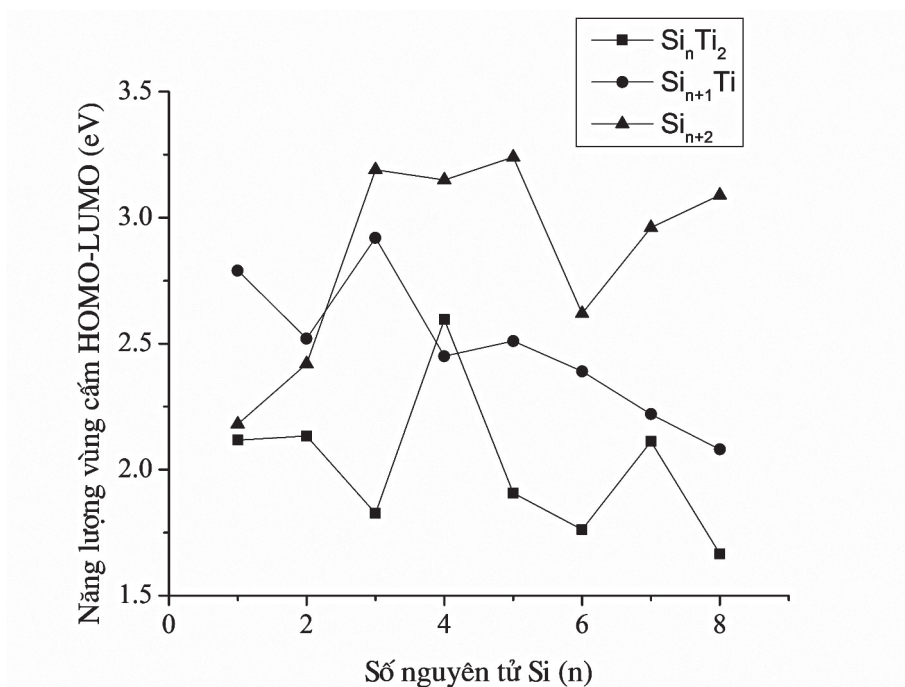
Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc năng lượng phân li D_1 (phân li Ti), D_2 (phân li Si), của cluster Si_nTi_2 vào kích thước (n)

Dễ thấy rằng D_1 chính là năng lượng cần để tách một nguyên tử Ti từ cluster Si_nTi_2 . D_2 chính là năng lượng cần để tách một nguyên tử Si từ cluster Si_nTi_2 . Kết quả năng lượng phân li D_1 , D_2 cho cluster Si_nTi_2 được biểu diễn trên Hình 5.

Kết quả cho thấy năng lượng cần để tách một nguyên tử Ti từ cluster Si_nTi_2 nhỏ hơn năng lượng để tách một nguyên tử Si, hay nói cách khác tách một nguyên Si khỏi cluster dễ dàng hơn tách nguyên tử Si ra khỏi cluster đó. Hiệu mức năng lượng giảm dần khi số nguyên tử Si tăng cũng phù hợp với kết luận đưa ra ở trên khi khảo sát năng lượng liên kết trung bình là sự pha tạp Ti làm giảm độ bền của cluster có kích thước nhỏ.

3.2.4. Năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO

Giá trị năng lượng vùng cấm HOMO - LUMO là tiêu chuẩn định lượng quan trọng để đánh giá thuộc tính electron của cluster. Giá trị này càng cao thì khả năng phản ứng càng thấp và ngược lại. Sự phụ thuộc của giá trị $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ của các cluster Si_nTi_2 , $Si_{n+1}Ti$ và Si_{n+2} vào kích thước cluster được mô tả trong Hình 6.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ của các cluster bền nhất dạng Si_nTi_2 , $Si_{n+1}Ti$ và Si_{n+2} vào kích thước cluster (n)

Kết quả tính toán cho thấy năng lượng vùng cấm HOMO-LUMO của cluster Si_nTi_2 nói chung nhỏ hơn so với cluster $Si_{n+1}Ti$ và nhỏ hơn nữa là Si_{n+2} tương ứng. Điều này cho thấy khi pha tạp nguyên tử Ti vào cluster Si_n đã làm tăng tính kim loại cho cluster này. Giá trị $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ của Si_4Ti_2 chứng tỏ cluster này có độ bền cao.

4. Kết luận

Nghiên cứu lý thuyết dãy cluster Si_nTi_2 ở mức lý thuyết DFT-B3P86/6-311+G(d) đã rút ra được những kết luận sau:

- Hai nguyên tử Ti trong các đồng phân bền nhất của cluster nhỏ ($n \leq 5$) có liên kết với nhau, còn trong các cluster lớn hơn thì chiếm các đỉnh tháp và không còn liên kết với nhau nữa.

- Cấu trúc của cluster Si_nTi_2 ($n=1-8$) được hình thành theo quy luật cộng, tương tự như trường hợp pha tạp một nguyên tử Ti vào cluster Si. Khi tổng số nguyên tử cluster bằng 10, cluster vẫn duy trì motif cấu trúc lưỡng tháp tam giác. Chú ý rằng cần phải xem xét các đồng phân có năng lượng rất gần nhau và cạnh tranh nhau ở trạng thái cơ bản để tìm ra được cơ chế hình thành cấu trúc nhất quán.

- Cluster Si_4Ti_2 có độ bền cao hơn hẳn các cluster khác với cấu trúc bát diện đối xứng cao và trạng thái electron vô đóng $^1A_{1g}$. Đây có thể là một đơn vị cấu trúc thuận lợi cho việc xây dựng vật liệu mới từ cluster.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được hoàn thành nhờ sự giúp đỡ của các đồng nghiệp tại Phòng Thí nghiệm hóa học tính toán và mô phỏng, Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn.

Công trình này được tài trợ bởi Đề tài nghiên cứu khoa học Trường Đại học Quy Nhơn, mã số T2016.542.48

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Bitar, N. M. Ahmad, H. Fessi, A. Elaissari, *Silica-based nanoparticles for biomedical applications*. Drug Discovery Today **17**, 1147-1154 (2012).
2. S. A. Claridge, A. W. Castleman, S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen, P. S. Weiss, *Cluster-Assembled Materials*. ACS Nano **3**, 244-255 (2009).
3. V. T. Ngan, P. Gruene, P. Claes, E. Janssens, A. Fielicke, M. T. Nguyen, P. Lievens, *Disparate Effects of Cu and V on Structures of Exohedral Transition Metal-Doped Silicon Clusters: A Combined Far-Infrared Spectroscopic and Computational Study*. J. Am. Chem. Soc. **132**, 15589-15602 (2010).
4. X. Li, P. Claes, M. Haertelt, P. Lievens, E. Janssens, A. Fielicke, *Structural determination of niobium-doped silicon clusters by far-infrared spectroscopy and theory*. Phys Chem Chem Phys **18**, 6291-6300 (2016).
5. R. Robles, S. N. Khanna, *Stable T_2Si_n ($T = Fe, Co, Ni, 1 \leq n \leq 8$) cluster motifs*. The Journal of Chemical Physics **130**, 164313 (2009).
6. S. Zhang, C. G. Luo, H. Y. Li, C. Lu, G. Q. Li, Z. W. Lu, *First-principle study of silicon cluster doped with rhodium: Rh_2Si_n ($n = 1-11$) clusters*. Materials Chemistry and Physics **160**, 227-236 (2015).
7. E. M. Dore, J. T. Lyon, *The Structures of Silicon Clusters Doped with Two Gold Atoms, Si_nAu_2 ($n = 1-10$)*. Journal of Cluster Science **27**, 1365-1381 (2016).
8. N. M. Tam, M. T. Nguyen, *Theoretical Study of the Si_nMgm Clusters and Their Cations: Toward Silicon Nanowires with Magnesium Linkers*. The Journal of Physical Chemistry C **120**, 15514-15526 (2016).
9. Le Nguyen Ngoc Lan, Phan Dang Cam Tu, Vu Thi Ngan, Nguyen Tien Trung, *A Comparative Study on Structure, Stability and Electronic Properties of Doped Silicon Clusters Si_nX ($X=Sc, Ti; n=1-10$) Using Quantum Chemical Method*, Tạp chí Khoa học và công nghệ, Tập 53-Số 1A, 180-190 (2015).
10. V. T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J. T. Lyon, A. Fielicke, M. T. Nguyen, P. Lievens, *High Magnetic Moments in Manganese-Doped Silicon Clusters*. Chem. Eur. J. **18**, 15788-15793 (2012).
11. M. J. Frisch and et al, *Gaussian 03 (Revision E.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2008).
12. S. H. Wei, Zhi Zeng, J. Q. You, X. H. Yan, and X. G. Gong. *A density-functional study of small titanium clusters*. The Journal of Chemical Physics **113**, 11127 (2000).
13. JuCai Yang, WenGuo Xu, WenSheng Xiao. *The small silicon clusters Si_n ($n = 2-10$) and their anions: structures, thermochemistry, and electron affinities*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **719**, 89-102 (2005).

KHẢO SÁT MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH TÁI SINH DẦU NHỒN THẢI BẰNG AXIT AXETIC

TRẦN KIM NGÂN, NGUYỄN MINH AN, NGUYỄN MINH KHAI, NGUYỄN THÁI NGUYỄN,
DƯƠNG THỊ THI NHÂN, TRẦN THANH TUẤN, TRƯƠNG THANH TÂM*

Khoa Hóa, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi đã sử dụng phương pháp axit để tái sinh dầu nhờn thải. Quy trình tái sinh bao gồm các bước: khử nước; xử lý dầu bằng axit axetic nồng độ $\geq 99,5\%$ với tỉ lệ axit/dầu là 17,5% thể tích; trung hòa axit bằng dung dịch NaOH 45% với tỉ lệ bazơ/dầu là 8,75% thể tích. Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng dầu động cơ xe máy có thể được tái sinh bằng cách sử dụng axit axetic thay cho axit sulfuric như truyền thống.

Từ khóa: Dầu nhờn, tái sinh dầu nhờn, axit axetic.

ABSTRACT

Investigating Some Factors Impacting the Process of Recycling Waste Lubricant Oils with Acetic Acid

In this study, we used acetic acid to recycle waste lubricant oils. The recycling process includes the main steps, namely, dehydrate; treated the oil with acetic acid $\geq 99,5\%$ using an acid/oil ratio of 17,5% in volume; neutralization of the acid by NaOH 45% using a base/oil ratio of 8,75% in volume. This experiment illustrates that the used engine oil is able to be recycled by using acetic acid. This method can be an alternative one compared to the conventional methods using sulfuric acid.

Keywords: Acetic acid, recycling used oil, waste lubricant oils.

1. Mở đầu

Dầu nhờn có tầm quan trọng rất lớn trong việc bôi trơn các chi tiết chuyển động, giảm ma sát, giảm mài mòn và ăn mòn các chi tiết máy, tẩy sạch bề mặt tránh tạo thành các lớp cặn bùn, tản nhiệt làm mát và làm khít các bộ phận cần làm kín [1]. Với tầm quan trọng như vậy và cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các phương tiện giao thông vận tải và các loại động cơ, máy móc dùng trong công nghiệp, nông nghiệp thì lượng dầu nhờn được sử dụng ngày một tăng và do đó lượng dầu nhờn thải cũng tăng tương ứng. Dầu nhờn thải là một chất thải nguy hại cao yêu cầu cần phải quản lý chặt chẽ trong vấn đề lưu trữ, vận chuyển và xả thải. Mặt khác, dầu nhờn thải có thành phần chủ yếu là các hydrocacbon khối lượng phân tử lớn, độ nhớt rất cao và lẫn nhiều tạp chất [2] như các hợp chất không no, andehit, các hợp chất phenol, ancol, các hợp chất có tính axit, sản phẩm không ổn định của các hydrocacbon [3], do đó dầu nhờn thải không thể sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu. Vì vậy, tái sinh dầu nhờn thải cho phép không những tiết kiệm đáng kể nhiên liệu mà còn giải quyết được vấn đề ô nhiễm môi trường - một vấn đề mà cả thế giới quan tâm. Với

*Email: truongthanhtam@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 17/5/2017; Ngày nhận đăng: 12/6/2017

nhiều công trình nghiên cứu về quá trình tái sinh dầu nhờn thải đã được công bố, có thể nhận ra tiềm năng của axit axetic khi sử dụng để tái sinh dầu nhờn thải. Axit axetic với nồng độ $\geq 99,5\%$ hầu như không phản ứng với dầu gốc do đó không làm ảnh hưởng đến cấu trúc ban đầu của dầu, đây là ưu điểm khi so sánh với axit sunfuric. Đồng thời, quá trình tái sinh dầu nhờn theo cách này không phát thải khí độc hại như khí sunfuro vào khí quyển và có ít tác động tiêu cực đến các thiết bị phản ứng hơn so với axit sunfuric [4][5].

Trong nội dung bài báo này, bước đầu nhóm nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tái sinh dầu nhờn thải bằng axit axetic bao gồm: lượng axit tối ưu để xử lý dầu, nhiệt độ xử lý và thời gian khuấy khi xử lý axit; lượng bazơ tối ưu để trung hòa axit, nhiệt độ và thời gian khuấy khi trung hòa axit bằng bazơ. Các yếu tố được khảo sát này sẽ làm cơ sở cho việc khảo sát quá trình làm sạch dầu bằng vật liệu hấp phụ.

2. Thực nghiệm

2.1. Các bước tiến hành thí nghiệm

Dầu nhờn thải sau khi thu gom từ các cửa hàng sửa xe máy tại thành phố Quy Nhơn về được xử lý sơ bộ bằng cách lọc chân không và đun ở 110°C để loại bỏ tạp chất có kích thước lớn và nước lẫn trong dầu. Sau đó dầu đã khử nước được dùng để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tái sinh.

2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tái sinh dầu nhờn thải

Dầu nhờn thải được khảo sát đặc tính qua các yếu tố ảnh hưởng sau:

2.2.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách tạp chất bằng axit axetic

Khảo sát các yếu tố cụ thể như sau: lượng axit axetic $\geq 99,5\%$ (với các tỷ lệ 10 ml; 12,5 ml; 15 ml; 17,5 ml, 20 ml; 22,5 ml trên 100 ml dầu thải đã khử nước), nhiệt độ (30°C , 40°C , 50°C , 60°C và ở mỗi nhiệt độ giữ trong vòng 1 giờ), thời gian khuấy (40 phút, 50 phút, 60 phút, 70 phút, 80 phút).

2.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sử dụng bazơ để trung hòa axit

Khảo sát các yếu tố cụ thể như sau: dung dịch NaOH 45% (với các tỷ lệ 3ml, 5ml, 7ml, 9ml, 11ml, 13ml trên 80ml dầu thải đã xử lý axit), nhiệt độ (50°C , 60°C , 70°C , 80°C , 90°C , 100°C và ở mỗi nhiệt độ giữ trong vòng 30 phút), thời gian khuấy (10 phút, 20 phút, 30 phút, 40 phút, 50 phút).

2.3. Phương pháp xác định hiệu suất đông tụ và độ nhớt động học

2.3.1. Phương pháp xác định hiệu suất đông tụ

100 ml dầu nhờn thải đã được xử lý bằng axit axetic, để nguội, đem cân để xác định khối lượng ban đầu m_o . Sau khi cân, mẫu dầu được li tâm để tách cặn đông tụ, ép khô cặn để thu toàn bộ dầu đã xử lý, lấy lượng dầu thu được còn lại đem cân để xác định khối lượng m_l . Hiệu suất đông tụ H% được xác định bằng công thức sau:

$$H\% = \frac{m_o - m_l}{m_o} \times 100\%$$

2.3.2. Cách xác định độ nhớt động học ở 40°C

Độ nhớt động học (kí hiệu là ν): là tỷ số giữa độ nhớt động lực và mật độ của chất lỏng. Nó là số đo lực cản chảy của một chất lỏng dưới tác dụng của trọng lực.

Trong hệ số đơn vị SI: độ nhớt động học được tính bằng m^2/s hay mm^2/s ($1\text{mm}^2/\text{s} = 1\text{cSt}$).

Trong hệ CGS: độ nhớt động học biểu thị bằng $\text{St} = \text{cm}^2/\text{s}$ nhưng trong thực tế thường dùng đơn vị là centiStoc (cSt) : $1\text{cSt} = 0,01 \text{ St} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$

Tiến hành xác định độ nhớt của mẫu dầu tại 40°C như sau: Lấy mẫu dầu vào một nửa bầu nhớt kế, lắp nhớt kế vào máy đo độ nhớt, sau đó gia nhiệt đến 40°C. Tại nhiệt độ này, ta dùng búp hút cao su bơm để dầu vượt qua vạch trên cùng của nhớt kế, khi dầu chảy xuống đến vạch trên cùng thì bấm đồng hồ, để dầu chảy đến ngay vạch dưới cùng của nhớt kế thì bấm dừng đồng hồ, khi đó ta xác định được khoảng thời gian t (s).

Độ nhớt động học tính theo công thức sau:

$$\nu = C \times t$$

Trong đó:

- ν là độ nhớt động học, tính bằng cSt hay mm^2/s .
- C là hằng số của nhớt kế, mm^2/s^2 .
- t là thời gian chảy, s.

Trong phần thực nghiệm, nhóm chúng tôi đã lựa chọn nhớt kế loại 200 và hằng số của nhớt kế là $0,102 \text{ mm}^2/\text{s}^2$.

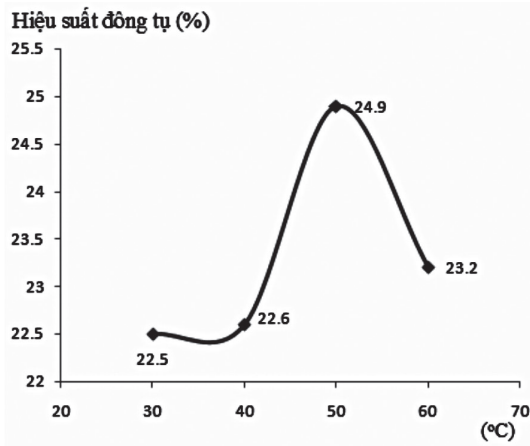
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách tạp chất bằng axit axetic

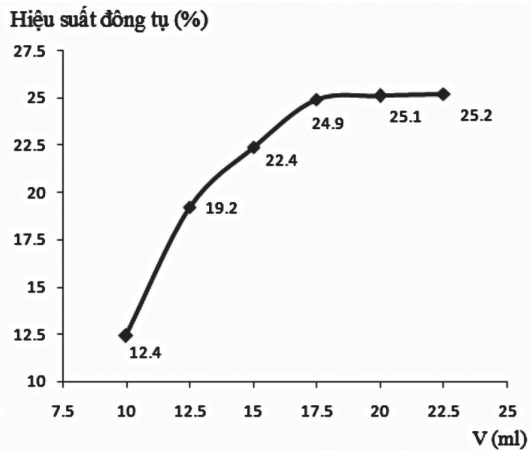
3.1.1. Khảo sát lượng axit axetic để xử lý dầu nhờn thải

Khi tăng lượng axit axetic để xử lý dầu từ 10 ml đến 17,5 ml thì hiệu suất đông tụ tăng nhanh từ 12,4% lên đến 24,9%, hình 1. Điều này được giải thích bởi khả năng tách các chất nhựa, asphalten ra khỏi dầu nhờn khi được khuấy trộn với axit. Nhưng khi tiếp tục tăng lượng axit lên các giá trị 20 ml và 22,5 ml thì hiệu suất đông tụ tăng rất chậm và sự tăng này là không đáng kể bởi theo lý thuyết về hóa keo, hàm lượng axit cho vào cao hơn mức cần thiết thì quá trình keo tụ sẽ giảm và đến một ngưỡng nào đó quá trình keo tụ sẽ không xảy ra. Thật vậy, người ta đưa ra đại lượng ngưỡng keo tụ γ để đánh giá khả năng keo tụ của các chất điện ly cho trước. Ngưỡng keo tụ được biểu thị là số mili đương lượng gam chất điện ly thêm vào một dung dịch điện ly để gây nên sự keo tụ có thể quan sát được. Khi hàm lượng axit chưa đủ hoặc cao thì hoặc là chưa đạt đến hoặc vượt quá ngưỡng keo tụ có thể quan sát được thì sẽ không thấy được quá trình keo tụ xảy ra.

Như vậy, xử lý 100 ml dầu nhờn thải ở 50°C, lượng axit axetic $\geq 99,5\%$ tối ưu là 17,5 ml tương đương với tỉ lệ dầu nhờn thải: axit axetic là 4:0,7, trong khi xử lý với axit sunfuric đặc thì tỉ lệ đó là 4:1 [3]. Như vậy cùng một lượng dầu thải thì dùng axit axetic sẽ ít hơn là dùng axit sulfuric.



Hình 1. Ảnh hưởng của lượng axit dùng để xử lý dầu thải đến hiệu suất đông tụ

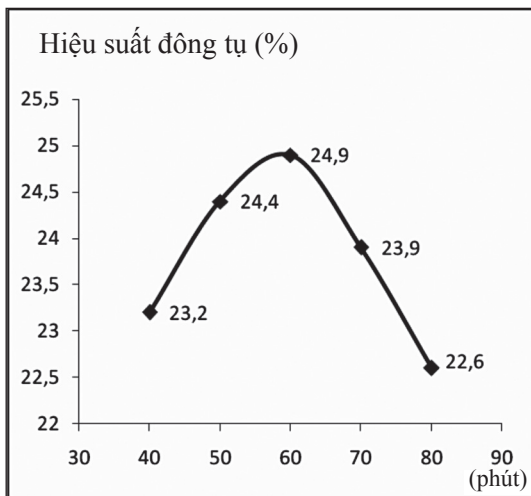


Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất đông tụ

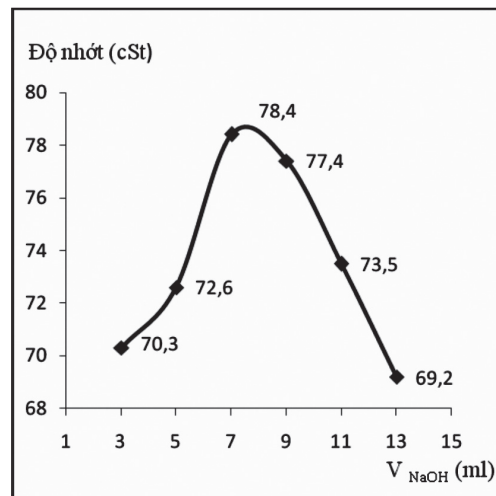
3.1.2. Khảo sát nhiệt độ xử lý dầu khi sử dụng axit axetic

Khi tăng nhiệt độ từ 30°C đến 40°C thì hiệu suất đông tụ tăng chậm từ 22,5% lên 22,6% và đến 50°C thì hiệu suất đông tụ tăng nhanh tới 24,9%, sau đó tiếp tục tăng nhiệt độ lên 60°C thì hiệu suất đông tụ giảm xuống là 23,2%, hình 2. Cùng được xử lý ở lượng axit tối ưu là 17,5 ml, nhưng nếu xử lý ở nhiệt độ thấp thì khả năng làm sạch dầu nhờn thải thấp. Điều này được giải thích bởi khi tiến hành xử lý ở điều kiện nhiệt độ thấp thì độ nhớt của dầu lớn đã ngăn cản sự tiếp xúc của dầu với axit cho nên không xảy ra quá trình đông tụ được, đồng thời sự lắng đọng cặn gudron axit bị kéo dài thêm dẫn đến giảm hiệu suất đông tụ. Còn khi tăng nhiệt độ quá cao - cao hơn nhiệt độ tối ưu thì làm cho độ kết dính của các phân tử giảm nhanh, vì vậy mà làm cho hiệu suất đông tụ dầu giảm.

3.1.3. Khảo sát thời gian khuấy khi sử dụng axit axetic



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian khuấy khi sử dụng axit axetic đến hiệu suất đông tụ



Hình 4. Ảnh hưởng của lượng bazơ đến độ nhớt của dầu sau khi xử lý

Kết quả hình 3 cho thấy khi tăng thời gian khuấy từ 40 phút đến 60 phút thì hiệu suất đồng tụ tăng nhanh từ 23,2% lên 24,9%. Nhưng sau đó, tiếp tục tăng thời gian khuấy lên 70 phút và đến 80 phút thì hiệu suất đồng tụ lại giảm 3,3%, từ 24,9% xuống 22,6%. Điều này được giải thích bởi ban đầu khi thời gian khuấy chưa đủ thì axit chưa tiếp xúc nhiều với dầu thải nên hiệu suất đồng tụ thấp. Thời gian khuấy càng tăng thì quá trình tạo nhũ tăng; tuy nhiên tiếp tục tăng thời gian khuấy, khi đó các tạp chất keo tụ lại bị vỡ ra, cơ hội hòa tan lại vào trong dầu đã làm sạch, đã làm cho hiệu suất đồng tụ giảm xuống. Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất đạt cực đại tại thời gian khuấy là 60 phút.

3.1.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sử dụng bazơ để trung hòa axit

Sau khi xử lý bằng axit axetic, cần phải làm sạch axit dư trong dầu bởi các axit có phân tử lượng nhỏ như axit axetic có khả năng ăn mòn rất lớn khi dầu có lẫn một hàm lượng nước nào đó. Như vậy, việc trung hòa axit axetic dư là cần thiết. Dung dịch NaOH 45% ngoài nhiệm vụ trung hòa axit dư trong dầu sau tái sinh thì nó còn có thể tác dụng với các axit hữu cơ tạo thành những muối natri (xà phòng), những muối này tan trong nước và được tách ra trong quá trình lắng dầu.

3.1.4. Khảo sát lượng dung dịch NaOH cần thiết trong quá trình trung hòa axit

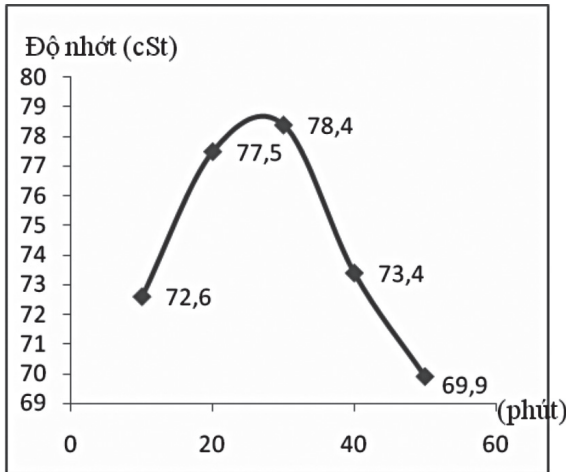
Kết quả trên hình 4 cho thấy, khi tăng lượng NaOH từ 3 ml lên 7 ml thì độ nhớt tăng tương ứng từ 70,3 cSt lên 78,4 cSt. Tiếp tục tăng lượng bazơ lên thì độ nhớt lại có xu hướng giảm và tăng dung dịch NaOH lên đến 13 ml thì độ nhớt giảm mạnh xuống còn 69,2 cSt. Như vậy giá trị tối ưu nhận được khi trung hòa axit là 7 ml dung dịch NaOH 45%.

3.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian khuấy

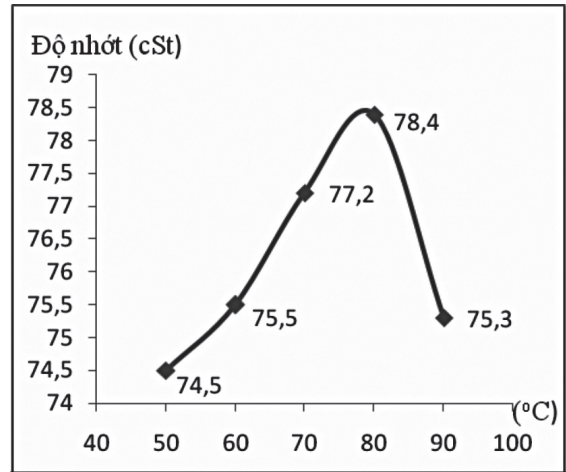
Khi tăng thời gian khuấy lên thì thời gian dung dịch bazơ tác dụng với các axit hữu cơ tạo thành muối natri cũng tăng lên, những muối này tan trong nước và được tách ra trong quá trình lắng dầu đã góp phần loại bỏ axit ra khỏi dầu và làm sạch dầu. Từ đồ thị hình 5 ta nhận thấy rằng khi tăng thời gian khuấy lên từ 10 phút lên 20 phút, 30 phút thì độ nhớt tăng từ 72,6 cSt lên 77,5 cSt và 78,4 cSt. Nhưng khi tăng thời gian khuấy lên 40 phút ta thấy độ nhớt giảm mạnh còn 73,4 cSt và xuống 69,9 cSt ở thời gian 50 phút tương ứng giảm khoảng 8,6 cSt. Ở thời gian khuấy 50 phút độ nhớt còn thấp hơn độ nhớt ở thời gian khuấy ban đầu, do đó chúng tôi chọn thời gian khuấy khi xử lý bazơ ở 30 phút là tối ưu.

3.1.6. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Từ đồ thị hình 6 ta nhận xét thấy độ nhớt cao nhất khi dầu được xử lý bazơ ở 80 °C. Khi tăng nhiệt độ từ 50 °C lên 80 °C độ nhớt cũng tăng tương ứng từ 74,5 cSt lên 78,4 cSt. Nhưng khi tăng lên 90°C thì độ nhớt giảm mạnh xuống còn 75,3 cSt, giảm khá nhiều khi tăng thêm 10°C. Khi tăng nhiệt độ các chất được cung cấp năng lượng làm va chạm hiệu quả tăng lên làm cho lượng bazơ tác dụng với axit hữu cơ còn tồn tại trong dầu tăng cao. Tuy nhiên khi tăng lên quá cao vượt quá mức nhiệt độ tối ưu thì khả năng tạo nhũ thấp nhưng khả năng thủy phân của xà phòng trong nước lại tăng lên. Do đó, chúng tôi lựa chọn mức nhiệt độ là 80°C là tối ưu để trung hòa axit bằng bazơ.



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian khuấy đến độ nhớt của sản phẩm

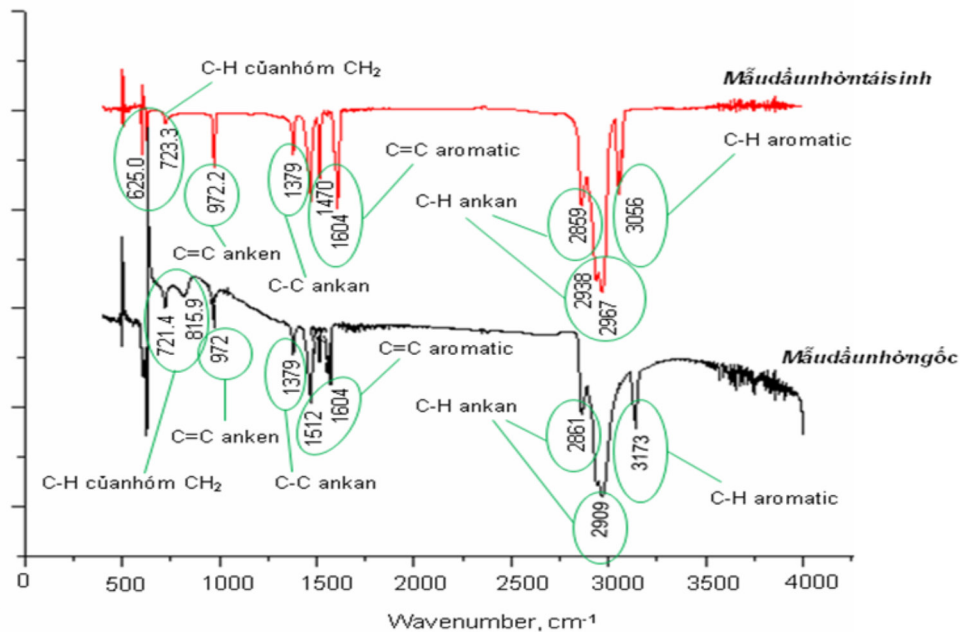


Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý bazơ đến độ nhớt của sản phẩm

3.1.7. Kết quả đo IR của mẫu dầu gốc và mẫu dầu tái sinh

Sau khi xử lý axit và trung hòa axit bằng bazơ, hấp phụ là bước xử lý cần thiết để cải thiện màu sắc, mùi và độ trong của dầu. Nhóm chúng tôi đã tiến hành hấp phụ dầu bằng bentonit hoạt hóa với tỉ lệ khối lượng là 5:1.

Kết quả đo IR của hai mẫu dầu: dầu gốc và dầu tái sinh đã qua hấp phụ bằng bentonit như sau:



Hình 7. Phổ IR của mẫu dầu nhờn gốc và của mẫu dầu tái sinh

Kết quả sau khi hấp phụ cho thấy các gốc hydrocacbon có trong mẫu dầu tái sinh không khác nhiều so với mẫu dầu gốc - đều có mặt của các hydrocacbon ankan, anken, và hydrocacbon thơm (aromatic). Điều này có thể thấy rằng mẫu dầu sau khi tái sinh có thể sử dụng cho mục đích làm dầu gốc và để đảm bảo sử dụng cho mục đích thương mại thì cần phải thêm phụ gia theo từng ứng dụng khác nhau.

4. Kết luận

Đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tái sinh dầu nhờn thải và thu được kết quả tối ưu như sau:

- Xử lý dầu nhờn thải bằng axit axetic $\geq 99,5\%$: lượng axit cần dùng là 17,5 ml/100 ml dầu thải, nhiệt độ là 50°C, thời gian khuấy là 60 phút.

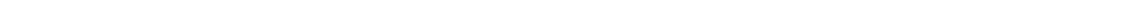
- Trung hòa axit bằng dung dịch NaOH 45%: lượng bazơ là 7 ml/80 ml dầu thải, nhiệt độ là 80°C, thời gian khuấy là 30 phút.

Tái sinh dầu thải sử dụng axit axetic đã khắc phục được những hạn chế khi sử dụng axit sunfuric như trước đây như tỷ lệ dầu nhờn/axit ít hơn, ít ô nhiễm môi trường không khí hơn.

Kết quả đặc trưng IR cho thấy, mẫu dầu sau khi tái sinh có thành phần hydrocacbon tương đương với mẫu dầu gốc sử dụng để sản xuất dầu nhờn thương phẩm. Tuy nhiên, để có thể sử dụng được dầu tái sinh này thì cần phải đặc trưng một số chỉ tiêu về tính chất của dầu nhờn. Những số liệu này sẽ được công bố ở bài báo tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đinh Thị Ngo, Nguyễn Khánh Diệu Hồng, *Hóa học dầu mỏ và khí*, Nxb Khoa học & Kỹ thuật, Hà Nội, (2010).
2. Phạm Thế Trinh, *Nghiên cứu quy trình công nghệ tái sử dụng xúc tác thải FCC thành xúc tác cho quá trình cracking dầu nhờn thải để sản xuất nhiên liệu*, Đề tài cấp Bộ, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam, (2010).
3. Eman A. Emam, Abeer M. Shoaib, *Re-refining of Used Lube Oil, II- by Solvent/Clay and Acid/Clay-Percolation Processes*, *ARPN Journal of Science and Technology*, Vol.2, No.11, 1034-1041, (2012).
4. Ihsan Hamawand, Talal Yusafand Sardasht Rafat, *Recycling of Waste Engine Oils Using a New Washing Agent*, *Energies*, ISSN 1996-1073, pp. 1023-1049, (2013).
5. R. Abu-Elella, M.E. Ossman, R. Farouq, M. Abd-Elfatah, *Used motor oil treatment: Turning waste oil into valuable products*, *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 7, pp. 57-67, (2015).



ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG NANO BẠC ĐIỆN HÓA, HÓA HỌC PHÒNG NGỪA VÀ CHỮA BỆNH TIÊU CHẢY CHO HEO CON

NGUYỄN ĐỨC HÙNG^{1,*}, TRẦN BẢO LỘC², TRẦN THỊ NGỌC DUNG²

¹Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Dung dịch nano bạc (AgPNs) có khả năng diệt được nhiều chủng khuẩn rất tốt, đặc biệt các khuẩn gây nên bệnh tiêu chảy là bệnh phổ biến cho người và gia cầm, gia súc. Chăn nuôi heo thường phải đối đầu với bệnh tiêu chảy, đặc biệt là đối với heo sữa. Việc nghiên cứu sử dụng AgPNs để diệt khuẩn tiêu chảy cho chăn nuôi heo để thay các chất kháng sinh đang hạn chế hoặc cấm sử dụng là nhu cầu cấp thiết và có ý nghĩa thực tiễn. Để phòng ngừa bệnh tiêu chảy, tồn tại và phát tán trong chuồng trại nuôi heo có thể sử dụng dung dịch AgPNs được điều chế bằng phương pháp hóa học với nồng độ: 80 ppm. Đối với heo con bị bệnh tiêu chảy có thể cho uống dung dịch AgPNs được điều chế bằng phương pháp điện hóa dòng DC cao áp với nồng độ 10 ppm.

Từ khóa: AgPNs hóa học, AgPNs DC cao áp, heo sữa, bệnh tiêu chảy.

ABSTRACT

Preparation and Application of Electrolytic and Chemical Silver Nanoparticles in Treating and Preventing Cholera in Piglets

Silver nanoparticles (AgPNs) are highly capable of killing many bacteria strains, especially those that cause cholera common in humans, poultry, and cattle. Pig farming is often confronted with cholera, especially for dairy pigs. Research using AgPNs to kill cholera for pig farming to replace the limited or prohibited use of antibiotics is in acute demand and is of practical values. In order to prevent cholera for piglets existing and spreading widely in pig farms, a AgPNs solution of 80 ppm prepared by a chemical method can be used for antiseptic. Piglets with cholera can be fed with a AgPNs solution of 10 ppm prepared by the high-voltage DC electrolytic method.

Keywords: Chemical AgPNs, high voltage AgPNs, piglets, diarrhea

1. Đặt vấn đề

Nano bạc nano (AgPNs) được nghiên cứu tại rất nhiều quốc gia [1] trong những năm gần đây do khả năng diệt hơn 650 chủng loại vi sinh vật như: vi khuẩn, vi trùng, siêu vi trùng, mốc, nấm [2] để ứng dụng bảo vệ môi trường [3] cũng như sức khỏe của con người [4] và vật nuôi [5]. Các nghiên cứu được tập trung tìm các phương pháp chế tạo AgPNs, các đặc tính và cơ chế diệt khuẩn, những phương pháp ứng dụng để xử lý ô nhiễm môi trường [6] cũng như phòng và chữa bệnh cho vật nuôi [7] và cho người [8]. Mỗi một phương pháp điều chế AgPNs đều có những ưu điểm và hạn chế nên cũng sẽ có những đối tượng ứng dụng thích hợp khác nhau. Các phương

*Email: nguyenduchung1946@gmail.com

Ngày nhận bài: 9/6/2017; Ngày nhận đăng: 12/7/2017

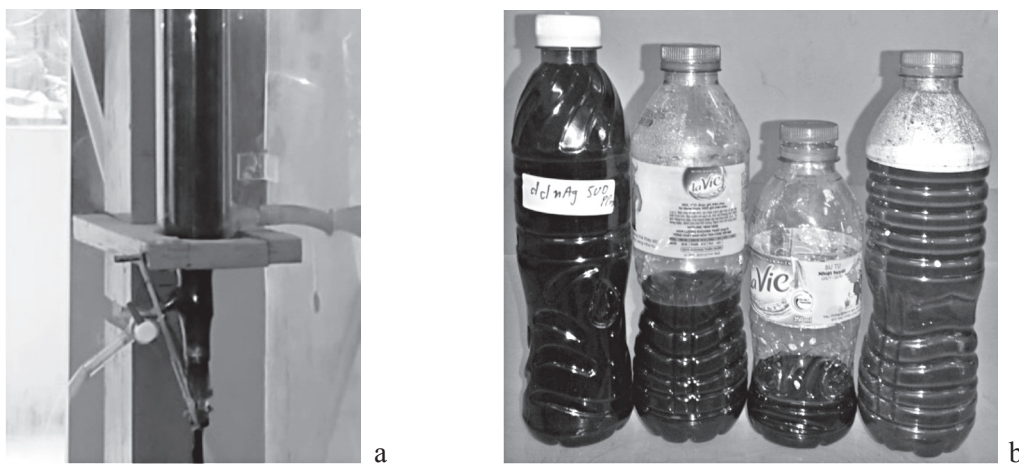
pháp điều chế AgPNs từ muối AgNO_3 bằng cách khử do các tác nhân: hóa chất [9-10], chất chiết thực vật [11-12], kết hợp với các hiệu ứng vật lý [13-14]... đều còn các hóa chất dạng ion, phân tử hoặc hợp chất hóa học [15-16] trong sản phẩm nên chỉ thích hợp để xử lý môi trường. Để ứng dụng phòng và chữa bệnh cho gia súc và cho người cần phải có các sản phẩm AgPNs tinh khiết, không còn các ion của các chất phản ứng như Na^+ , NO_3^- hoặc các hợp chất hóa học không xác định. Phương pháp điều chế AgPNs bằng dòng DC cao áp chỉ sử dụng anốt bạc và nước cất nên sản phẩm chỉ có AgPNs rất tinh khiết [17-18] sẽ thích hợp cho sử dụng để phòng và chữa bệnh cho gia súc và người. Nhằm chế tạo AgPNs tinh khiết bằng dòng DC tinh khiết kết hợp với AgPNs hóa học để diệt khuẩn gây bệnh tiêu chảy phòng và chữa bệnh tiêu chảy cho chăn nuôi heo là mục đích của bài báo này.

2. Phương pháp nghiên cứu

Thiết bị để điều chế dung dịch AgPNs bằng dòng DC cao áp như [17, 18] nhưng chú ý điều khiển chế độ công nghệ kết hợp với quá trình plasma catốt để có thể tạo ra khí khử nhiều hơn và nhờ đó thu được nồng độ AgPNs cao hơn. Quá trình phản ứng được quay video để kiểm tra lại sự biến đổi màu và thời gian phản ứng. Khoảng cách giữa hai điện cực anốt và catốt là 500 mm, thể tích nước cất là 350 mL, đường kính anốt bạc hòa tan là 5 mm với thời gian 60 phút và nhiệt độ của dung dịch và nước làm mát trước và sau phản ứng được xác định. Các thông số của phản ứng như điện áp, dòng và thời gian. Nồng độ AgPNs của dung dịch thu được sẽ xác định bằng hao hụt trọng lượng anốt bạc bị hòa tan theo công thức: $c_{AgPNs}^{\Delta m} = \frac{m_1 - m_2}{V}$, (mg/L hoặc ppm) đồng thời tính theo định luật Faraday qua dòng hòa tan trung bình của phản ứng điện hóa theo công thức: $c_{AgPNs}^{Far.} = \frac{kIt}{V}$, (mg/L hoặc ppm). Nồng độ của AgPNs cũng sẽ được xác định bằng phương pháp AAS với thiết bị 3300 của hãng Perkinelmer của Mỹ tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Các đặc tính đặc thù của sản phẩm sẽ được xác định là UV-Vis, độ dẫn điện, thế zeta, hình dáng và kích thước hạt TEM. Đặc tính UV-Vis được xác định bằng với thiết bị Shimadzu UV 1800 tại Khoa Hóa, Đại học Quy Nhơn; thế Zeta được xác định bằng thiết bị của Pháp tại ĐH KHTN, ĐHQG Hà Nội; độ dẫn điện được xác định bằng thiết bị HI 8733 của hãng Hanna, Singapore tại Viện HH-VL QS và TEM được chụp bằng thiết bị JEM - 1010 của hãng JEOL tại Viện Paster Hà Nội. Khả năng diệt khuẩn gây tiêu chảy của trại nuôi heo cũng như phân của heo sữa trong quá trình điều trị được xác định theo TCVN 6187 - 2: 1996 tại Trung tâm Kiểm định Bình Định, Quy Nhơn. Để diệt khuẩn gây tiêu chảy môi trường sử dụng AgPNs hóa học 500 ppm pha loãng thành dung dịch 60 ppm, 80 ppm, 100 ppm và phun vào môi trường chuồng nuôi heo với liều lượng 1 L/10 m² diện tích sàn, sau 24h lấy mẫu trên sàn để phân tích. Với heo sữa bị bệnh tiêu chảy, lô 1 sử dụng dung dịch AgPNs DC cao áp có nồng độ 10 ppm cho heo uống 20 mL/lần, ngày 2 lần sáng và chiều, bù điện giải, tăng cường vitamin cho heo bằng thuốc Dizavit-plus liều lượng 1g/10 kg trọng lượng/lần. Lô 2, sử dụng Lincoseptin 1 mL/5 kg trọng lượng heo, tiêm 1 lần/ngày với mục đích diệt khuẩn. Dùng song song với thuốc trợ lực bằng cách tiêm thêm Calci-Mg-B6 liều lượng 5 mL/con/ngày. Khuẩn gây tiêu chảy được xác định trước và sau khi uống hàng ngày.

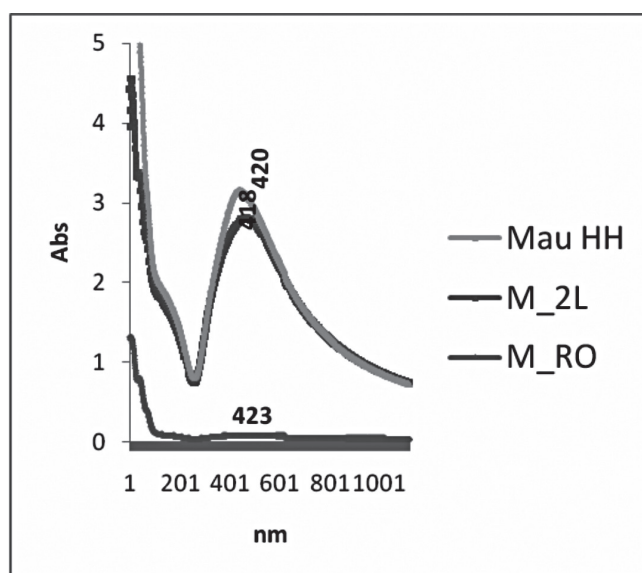
3. Kết quả và biện luận

Hình 1 trình bày sự xuất hiện plasma điện hóa trên cực catốt và sự biến đổi màu của sản phẩm AgPNs. Do nhiệt độ của nước làm mát và nước cất trong bình phản ứng điện hóa cao áp đã biến đổi tương ứng từ 25°C đến 43°C và đến 60°C. Kiểm tra lại trên video xác định thời gian xuất hiện plasma catốt là 15 phút khi nhiệt độ của dung dịch tại điện cực đủ lớn. Từ hình 1 có thể nhận thấy màu của sản phẩm DC cao áp cũng giống như màu của sản phẩm điều chế bằng phương pháp hóa học.



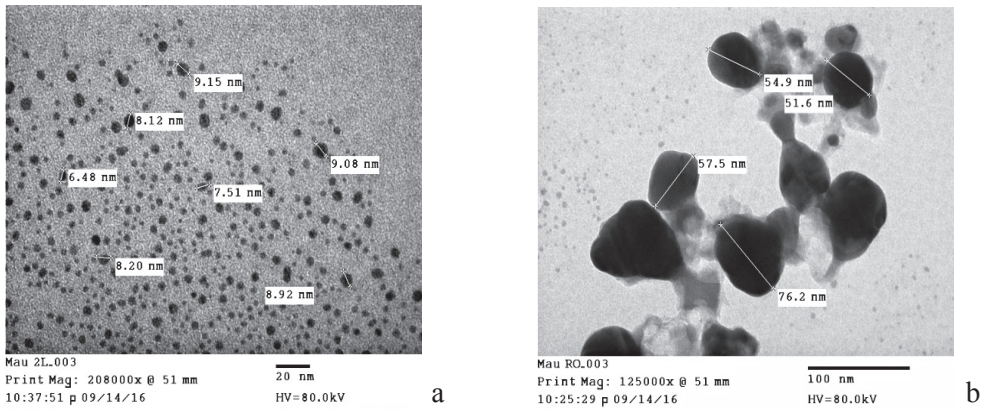
Hình 1. Sự xuất hiện plasma catốt (a) và màu của AgPNs so với phương pháp hóa học trái (b)

Hình 2 trình bày phổ UV-Vis đặc trưng của AgPNs được điều chế bằng dòng DC cao áp. Từ hình 2 có thể nhận thấy bước sóng phổ UV-Vis của AgPNs DC cũng có giá trị vùng 420 nm như các phổ đặc trưng của các dung dịch AgPNs được điều chế bằng các phương pháp khác nhau.



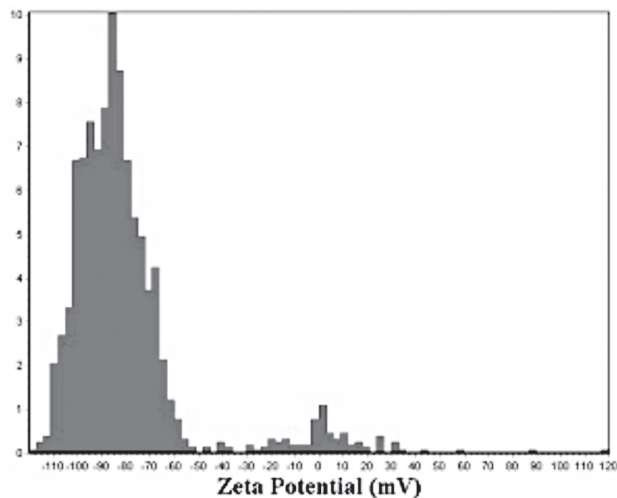
Hình 2. Phổ UV-Vis của dung dịch AgPNs được điều chế bằng DC cao áp với nước cất 2 lần và RO

Hình 3 trình bày hình dáng và kích thước của AgPNs được điều chế bằng dòng DC cao áp cũng cho thấy hình dáng hạt nano chủ yếu là hình cầu với kích thước nhỏ hơn 10 nm và hình gần cầu nhưng kích thước lớn hơn đến 76,2 nm khi môi trường điện ly là nước RO.



Hình 3. Ảnh TEM của AgPNs được điều chế bằng DC cao áp: a) nước cất 2 lần, b) nước RO

Hình 4 trình bày phổ đo thế zeta của các hạt keo từ dung dịch AgPNs được điều chế bằng dòng DC cao áp cho thấy giá trị thế zeta trung bình là -80,33 mV chứng tỏ dung dịch AgPNs rất bền với thời gian. Hình 4 cũng cho thấy kích thước các hạt keo được phân bố khá rộng, nhưng tập trung nhất trong vùng giá trị âm từ - (60 ÷ 110) mV.



Hình 4. Phân bố thế zeta của dung dịch AgPNs điều chế bằng DC cao áp

Độ dẫn điện của AgPNs được điều chế bằng dòng DC cao áp với nước cất và nước RO so sánh với dung dịch hóa học được trình bày tại bảng 1.

Bảng 1. Giá trị độ dẫn điện, μS , của nước RO và các sản phẩm AgPNs DC và hóa học

Lần đo	Nước cất 2 lần	Nước RO	DC với NC 2L	DC với nước RO	HH, 500 ppm
1	7,5	21,0	50,5	97,4	682
2	6,4	21,3	52,4	100,4	689
3	6,2	21,0	53,4	101,1	683
4	6,2	21,0	54,0	101,2	683
TB	7,0	21,1	52,6	100,0	684

Từ bảng 1 có thể nhận thấy giá trị nước cất 2 lần mua ngoài thị trường có giá trị khá lớn, có thể đã để lâu do vậy giá trị độ dẫn điện của sản phẩm có giá trị đến 52,6 μS song vẫn nhỏ hơn so với giá trị được điều chế từ nước RO và rất nhỏ so với sản phẩm AgPNs được điều chế bằng phương pháp hóa học. Điều đó cũng chứng tỏ AgPNs được điều chế bằng dòng DC cao áp có plasma catốt không có các ion Na^+ hoặc NO_3^- ,... như sản phẩm hóa học.

Nồng độ của các dung dịch AgPNs được điều chế bằng dòng DC cao áp với các loại nước khác nhau xác định theo các phương pháp khác nhau được trình bày tại bảng 2.

Bảng 2. Nồng độ của AgPNs DC cao áp được xác định theo các phương pháp khác nhau

Nước phản ứng	Tính theo Faraday	Theo hao hụt lượng anốt	Theo AAS
RO	592,9 mg/L	134,3 mg/L	36,25 mg/L
Nước cất 2 lần	831,4 mg/L	491,4 mg/L	91,25 mg/L

Từ kết quả bảng 2 có thể nhận thấy nồng độ tính theo Faraday có giá trị lớn nhất vì bên cạnh phản ứng điện hóa hòa tan anốt bạc còn có các phản ứng khác như điện lý nước thoát khí. Nồng độ xác định theo AAS có giá trị nhỏ nhất vì trong quá trình phản ứng, lượng AgPNs bám cũng đã bám vào thiết bị. Xu hướng này cũng phù hợp với tài liệu đã công bố [16-17].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành theo dõi sự biến động số lượng vi khuẩn E.coli và coliforms trong mẫu nước thải tại khu vực có phun AgNPs và không phun AgNPs. Kết quả thử nghiệm khả năng diệt khuẩn gây tiêu chảy của môi trường chuồng heo được trình bày tại bảng 3.

Bảng 3. Khả năng diệt khuẩn của AgPNs trong môi trường trại nuôi heo

Nồng độ	Chỉ tiêu (MPN/100 mL)	Khu vực không phun AgPNs	Phun AgPNs		Giới hạn TC	Ghi chú
			Trước	Sau		
60, ppm	E. coli	$2,4 \times 10^7$	$4,6 \times 10^7$	$2,4 \times 10^4$	5×10^2	Không đạt
	Coliform	$4,6 \times 10^7$	$4,6 \times 10^7$	$4,6 \times 10^5$	5×10^3	Không đạt
80, ppm	E. coli	$1,5 \times 10^7$	$1,1 \times 10^7$	$2,4 \times 10^2$	5×10^2	Đạt
	Coliform	$2,1 \times 10^7$	$2,4 \times 10^9$	$4,6 \times 10^3$	5×10^3	Đạt
100, ppm	E. coli	$9,3 \times 10^6$	$4,6 \times 10^7$	$1,5 \times 10^2$	5×10^2	Đạt
	Coliform	$2,4 \times 10^7$	$1,5 \times 10^9$	$2,4 \times 10^3$	5×10^3	Đạt

Từ kết quả bảng 3 có thể nhận thấy khi phun từ nồng độ 80 ppm AgPNs dung dịch hóa học, lượng khuẩn coliform đã giảm từ $1,1 \times 10^7$ xuống còn $2,4 \times 10^2$ đạt tiêu chuẩn quy định, còn khuẩn E. coli giảm từ $2,4 \times 10^9$ xuống còn $4,6 \times 10^3$ dưới giá trị quy định của tiêu chuẩn VN.

Bảng 4 trình bày kết quả xác định vi khuẩn E. coli từ các mẫu phân heo bị bệnh cho thấy tất cả các mẫu đều dương tính với vi khuẩn E. coli.

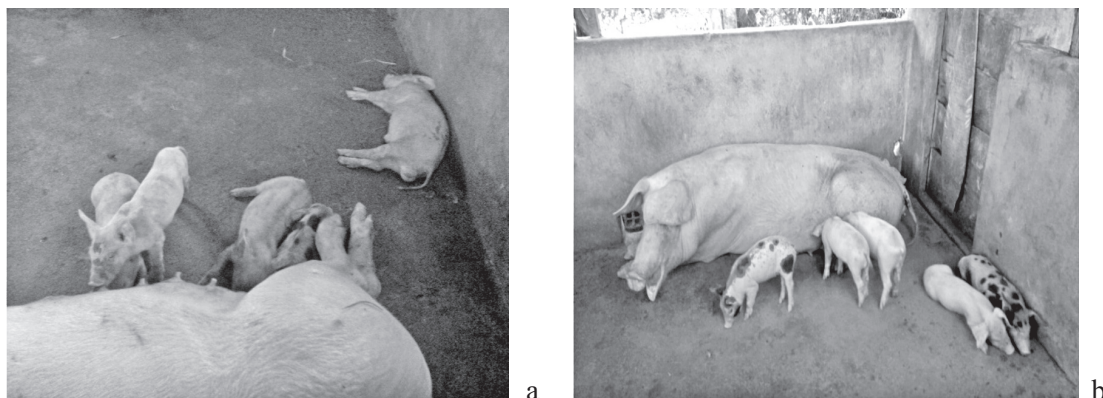
Bảng 4. Khả năng diệt khuẩn của AgPNs trong quá trình điều trị heo sữa

Số lô	Số mẫu phân kiểm tra	Kết quả phân lập E. coli	
		Số mẫu dương tính	Tỷ lệ (%)
Lô 1	04	04	100
Lô 2	03	03	100

Bảng 5 trình bày kết quả điều trị bệnh tiêu chảy cho heo sữa cho thấy quá trình giảm khuẩn gây tiêu chảy theo thời gian uống dung dịch AgPNs nồng độ $5 \div 10$ ppm và hình 5 ảnh heo sữa trước và sau khi điều trị.

Bảng 5. Khả năng diệt khuẩn của AgPNs trong quá trình điều trị heo sữa

Lô	Chỉ tiêu (CFU/g)	Thời gian				
		Ban đầu	Ngày thứ 1	Ngày thứ 3	Ngày thứ 5	Ngày thứ 7
Lô 1 (Sử dụng nano bạc)	E. coli	$3,5 \times 10^{10}$	$3,6 \times 10^9$	$9,6 \times 10^8$	$3,2 \times 10^8$	$3,0 \times 10^7$
	Tổng số VSV hiếu khí	$5,6 \times 10^{10}$	$7,5 \times 10^9$	$3,2 \times 10^9$	$5,4 \times 10^8$	$4,4 \times 10^7$
Lô 2 (tiêm KS Lincoseptin)	E. coli	$3,0 \times 10^{10}$	$9,6 \times 10^8$	$3,0 \times 10^8$	$3,0 \times 10^7$	-
	Tổng số VSV hiếu khí	$5,4 \times 10^{10}$	$5,6 \times 10^9$	$5,4 \times 10^8$	$4,2 \times 10^7$	-



Hình 5. Heo sữa đang bị bệnh tả (a) và sau thời gian điều trị (b)

4. Kết luận

Nano bạc được điều chế bằng dòng DC cao áp điều khiển xuất hiện plasma catốt cho sản phẩm chỉ có AgPNs và nước cất nên không có lẫn các ion và hóa chất của các chất phản ứng. Các đặc trưng của AgPNs DC cao áp có giá trị sóng phổ UV-Vis là $(418\div 423)$ nm và độ dẫn điện nhỏ: $(50,4\div 55,0)$ μ S với hình cầu, kích thước nhỏ hơn 10 nm và giá trị thế zeta trung bình của hệ keo bền là: -80,33 mV.

Nồng độ AgPNs tính được theo các phương pháp hao hụt trọng lượng anốt, tính từ dòng trung bình theo định luật Faraday và xác định bằng phổ AAS là khác nhau do có các phản ứng điện hóa đồng thời và do AgPNs dễ bám dính vào thiết bị phản ứng. Với giá trị 91,25 mg/L tính theo AAS chứng tỏ AgPNs được điều chế theo dòng DC cao áp có plasma catốt đủ lớn có giá trị thực tiễn.

Ứng dụng diệt khuẩn gây tiêu chảy chuồng trại nuôi lợn bằng AgPNs được điều chế bằng phương pháp hóa học với nồng độ 80 mg/L cho diện tích mặt sàn 10 m². Heo sữa bị bệnh tả gây tiêu chảy có thể uống trực tiếp AgPNs tinh khiết được điều chế bằng dòng DC cao áp với liều lượng 20 mL/lần, sáng và chiều với nồng độ dung dịch 10 ppm. Lượng khuẩn gây tiêu chảy giảm hàng ngày và heo khỏi bệnh trong thời gian điều trị: 07 ngày. Kết quả này có thể cho phép không phải sử dụng kháng sinh trong điều trị bệnh tiêu chảy cho heo sữa.

Lời cảm ơn. Tác giả chân thành cảm ơn ông Vũ Duy Nhân, trưởng phòng Hóa Sinh, Viện Hóa học Vật liệu về những đóng góp chuyên môn Sinh hóa và gia đình các ông Nguyễn Xuân Quang, Nhơn Mỹ cũng như trại heo của ông Nguyễn Văn Chương, Nhơn Hậu, An Nhơn, Bình Định đã tạo điều kiện trang trại và heo sữa cho thử nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Natalia L. Pacioni, Claudio D. Borsarelli, Valentina Rey, Alicia V. Veglia, *Synthetic Routes for Preparation of Silver Nanoparticles*, (E.I. Alarcon: *Silver Nanoparticle Applications*, Engineering Materials), Springer International Publishing Switzerland, pp. 13-46, (2015).
2. Sang Woo Kim et al., *Antifungal effects of silver nanoparticles against various plant pathogenic fungi*, Mycobiology, 40 (1), 53-58, (2012).

3. Tran Hong Con, Dong Kim Loan, Pham Phuong Thao, *Preparation of nanodimensional silver metal and application for drinking water treatment*, Journal of Science and Technology, T. 47, No. 2, (83 - 90), (2009).
4. Ngo Quoc Buu, Nguyen Hoai Chau, Tran Thi Ngoc Dung, Nguyen Gia Tien, *Studies on manufacturing of topical wound dressings based on nanosilver produced by aqueous molecular solution method*, Journal of Experimental Nanoscience, Vol. 6, No. 4, pp. 409-421, (2011).
5. Meeri Visnapuu, Urmas Joost, Katre Juganson, Kai Künnis-Beres, Anne Kahru, Kambola Kisand, Angele Ivask, *Dissolution of Silver Nanowires and Nanospheres Dictates Their Toxicity to Escherichia coli*, BioMed Research International, Hindawi Publishing Corporation, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/819252>, (2013).
6. DV Quang, PB Sarawade, SJ Jeon, SH Kim, JK Kim, YG Chai, HT Kim, (2013), *Effective water disinfection using silver nanoparticle containing silica beads*, Applied Surface Science 266, 280-287.
7. Nguyễn Thị Minh Trang, Nguyễn Quỳnh Nga, Nguyễn Thị Kim Quyên, *Tình hình nhiễm và sự nhạy cảm kháng sinh của vi khuẩn E. Coli gây bệnh tiêu chảy trên heo con từ 1 - 60 ngày tuổi tại tỉnh Trà Vinh*, Tạp chí Khoa học Công nghệ Thú Y, Số 01, 46-53, (2011).
8. Karla Chaloupka, Yogeshkumar Malam, Alexander M. Seifalian, *Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications*, Trends in Biotechnology Vol.28 No.11, 580-588, (2010).
9. Ratyakshi, R.P. Chauhan, *Colloidal Synthesis of Silver Nano Particles*, Asian Journal of Chemistry Vol. 21, No. 10, 113-116, (2009).
10. Tran Thi Ngoc Dung, Ngo Quoc Buu, Dang Viet Quang, Huynh Thi Ha, Le Anh Bang, Nguyen Hoai Chau, Nguyen Thi Ly, Nguyen Vu Trung, *Synthesis of nanosilver particles by reverse micelle method and study of their bactericidal properties*, Journal of Physics, Conference Series, 187, (1), 012054, doi:10.1088/1742-6596/187/1/012054, pp. 1-8, (2009).
11. Devendra Jain, Sumita Kachhwaha, Rohit Jain, Garima Srivastava, S.L. Kothari, *Novel microbial route to synthesize silver nanoparticles using spore crystal mixture of Bacillus thuringiensis*, Indian Journal of Experimental Biology, Vol. 48, November, pp. 1152-1156, (2010).
12. Alireza Ebrahimezhad, Mahboobeh Bagheri, Seyedeh-Masoumeh Taghizadeh, Aydin Berenjian and Younes Ghasemi, *Biomimetic synthesis of silver nanoparticles using microalgal secretory carbohydrates as a novel anticancer and antimicrobial*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 7, 015018, 1-8, (2016).
13. Natalia L. Pacioni, Claudio D. Borsarelli, Valentina Rey, Alicia V. Veglia, *Synthetic Route for Preparation of Silver Nanoparticles*, Springer International Publishing Switzerland, DOI 10.1007/987-3-319-11262-6_2, (2015).
14. Nguyễn Đức Hùng, Mai Văn Phước, Nguyễn Minh Thùy, *Độ dẫn điện của dung dịch nano bạc*, Tạp chí Nghiên cứu KH&CN Quân sự, Số 17, 02, 96-101, (2012).
15. Rashid A. Khaydarov, Renat R. Khaydarov, Olga Gapurova, Yuri Estrin, Thomas Scheper, *Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles*, J. Nanopart Res. 11, 1193-1200, DOI 10.1007/s11051-008-9513-x, (2009).
16. Nguyen Minh Thuy, Nguyen Duc Hung, Mai Van Phuoc, Nguyen Nhi Tru, *Characterization of particles size distribution for nano silver solution prepared by high DC voltage electrochemical technique*, Vietnam journal of chemistry, Vol. 52(5), 543-547, (2014).
17. Nguyen Duc Hung, Mai Van Phuoc, Nguyen Minh Thuy, Nguyen Nhi Tru, *Preparation of Nanosilver Colloidal Solution by Anodic Dissolution under High DC Voltage*, Electrochemistry, 81(6), 454-459, (2013).

HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU ZnO PHA TẠP CACBON HOẠT TÍNH

NGUYỄN NGỌC KHOA TRƯỜNG*, NGUYỄN VĂN NGHĨA,
LÝ THỊ KIM CÚC, NGUYỄN TU
Khoa Vật lý, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Vật liệu Kẽm Oxit pha tạp cacbon hoạt tính được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Tính chất của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (Uv-Vis), phổ hồng ngoại (FT IR) và phổ huỳnh quang (PL). Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng cacbon độ rộng vùng cấm của vật liệu ZnO giảm. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được khảo sát qua quá trình phân hủy xanh metylen.

Từ khóa: ZnO, Pha tạp cacbon, quang xúc tác.

ABSTRACT

The Photocatalytic Activity of Activated Carbon Doped ZnO

In the present study, Zinc oxide (ZnO) was doped with activated carbon by hydrothermal method. The powder was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis spectroscopy, IR and photoluminescence spectra. The results showed that the amount of doped carbon decreases the energy band gap of ZnO. The fabricated samples were used in the photocatalytic degradation of methylene blue (MB).

Keywords: ZnO, doping C, photocatalytic..

1. Mở đầu

Trong số rất nhiều các chất và hợp chất bán dẫn, kẽm ôxít (ZnO) được biết đến là một chất bán dẫn đặc biệt với cấu trúc vùng năng lượng của điện tử thẳng, nghĩa là vùng năng lượng dẫn thấp nhất và vùng năng lượng hóa trị cao nhất đều xảy ra xung quanh tâm vùng Brillouin, do đó các quá trình chuyển quang thẳng được ưu tiên xảy ra và độ rộng vùng cấm lớn, $E_g \sim 3.3$ eV ở nhiệt độ phòng (300 K). Thêm nữa, với năng lượng liên kết exciton lên tới 60 eV, vật liệu này có tiềm năng rất lớn trong việc phát triển các loại linh kiện phát quang cường độ cao và hiệu năng cao nhờ các quá trình chuyển quang (tái hợp điện tử-lỗ trống) diễn ra ngay tại biên của các vùng dẫn và hóa trị. So với các chất bán dẫn vùng cấm rộng khác, ví dụ GaN ($E_g \sim 3.4$ eV ở 300 K) - loại vật liệu ZnO được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các loại linh kiện phát ánh sáng trắng, hay ánh sáng trong vùng xanh-tử ngoại và xanh lá cây. Bên cạnh đó vật liệu ZnO có nhiều ưu điểm nổi bật hơn hẳn, chẳng hạn như dễ dàng được tổng hợp nhờ những công nghệ đơn giản và cấu trúc tinh thể thường có chất lượng rất tốt, do đó có thể góp phần làm giảm giá thành của các sản phẩm linh kiện làm từ vật liệu này.

*Email: nguyenngockhoatrung@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 13/3/2017; Ngày nhận đăng: 12/5/2017

Ngày nay người ta có thể chế tạo vật liệu ZnO cấu trúc nano ở phạm vi lớn với giá thành thấp bằng phương pháp tạo phản ứng thông qua các dung dịch như sol-gen, lắng đọng pha hơi, hóa ướt, phản ứng pha khí, thủy nhiệt,... Do sự phát triển tinh thể có những hướng ưu tiên nên ZnO có dạng thù hình rất phong phú như dạng dây nano (nanowire), đai nano (nanobelt), dạng đầu bút chì (pencil-like), dạng tấm (sheet-like), dạng tháp đôi (Twinned pyramidal-like) [1] ... Việc hình thành các dạng này phụ thuộc nhiều vào các điều kiện công nghệ. Trong các phương pháp chế tạo vật liệu ZnO đã nêu ở trên, phương pháp thủy nhiệt rất được quan tâm vì tính đơn giản về thiết bị, nhiệt độ kết tinh thấp, sản phẩm có tính đồng nhất, thân thiện với môi trường và độ an toàn cao [2]. Kết quả nghiên cứu của nhiều tác giả cho thấy vi cấu trúc và tính chất vật lý của vật liệu ZnO chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt phụ thuộc vào các yếu tố như nguồn Zn ban đầu, nồng độ dung dịch, độ pH của dung dịch, nhiệt độ và thời gian phản ứng (thủy nhiệt), nhiệt độ và thời gian nung mẫu.

Các bon được xem là nguyên tố pha tạp đầy hứa hẹn cho khả năng điều khiển cả tính chất từ và tính dẫn loại p của ZnO [3]. Nhiều công bố trong những năm gần đây cho thấy ZnO pha tạp C có từ tính ngay tại nhiệt độ phòng và đồng thời có thể tạo ra bán dẫn loại p trên cơ sở ZnO:C[4]. Xét về mặt quang học, đã có nhiều công bố cho thấy C pha tạp sẽ làm tăng quá trình hấp thụ và giảm quá trình phát xạ của ZnO. Kết quả đo phổ huỳnh quang của cấu trúc dị thể ZnO-C chỉ ra rằng, cường độ huỳnh quang của mẫu ZnO-C giảm so với mẫu ZnO. Khi pha tạp C hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO tăng mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến. Zang và cộng sự [5] đã so sánh hoạt tính quang xúc tác vật liệu ZnO:C với các vật liệu ZnO/g-C₃N₄ TiO₂ nano thương mại P25 khi kích thích trong vùng ánh sáng khả kiến; Kết quả vật liệu ZnO:C có hoạt tính cao nhất so với các vật liệu còn lại. Chen và cộng sự [6] đã khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO pha tạp C hoạt tính khi cho phân hủy Rhodamine B dưới bức xạ 365 nm đã cho kết quả tốt hơn so với vật liệu ZnO và C hoạt tính. Tuy nhiên các phương pháp chế tạo vật liệu tương đối phức tạp như lắng đọng xung laser [7], phương pháp cấy ion, CVD [8]...

Trong bài báo này, vật liệu ZnO pha tạp Cacbon được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ nguồn vật liệu ban đầu là ZnO cấu trúc nano và Cacbon hoạt tính. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được khảo sát qua quá trình phân hủy thuốc nhuộm Xanh metylen dưới kích thích của ánh sáng khả kiến.

2. Thực nghiệm

2.1. Chế tạo vật liệu

Hòa tan 0,03 mol Kẽm axetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Sigma Aldrich) vào 20 ml nước cất rồi khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 30 phút (gọi là dung dịch M1). Dung dịch M2 được chế tạo khi hòa tan 0,06 mol Natrihidroxit vào 40 ml rượu etylic. Nhỏ giọt từ từ dung dịch M2 vào dung dịch M1 đang được khuấy trên máy khuấy từ. Tiếp tục khuấy từ hỗn hợp này trong 8 giờ. Cho hỗn hợp vào bình Teflon, tiến hành thủy nhiệt trong khoảng thời gian 14 giờ ở nhiệt độ thủy nhiệt là 140°C. Sau quá trình thủy nhiệt, bình phản ứng được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm rắn được rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi độ pH bằng 7 và sấy ở 80°C trong 8 giờ, sản phẩm cuối cùng được nung ở nhiệt độ 500°C trong 1 giờ ta thu được vật liệu ZnO có cấu trúc nano kí hiệu là mẫu S0.

Hỗn hợp ZnO nano và lượng C thích hợp được trộn đều trong nước cất bằng máy siêu âm trong 1 giờ. Hỗn hợp được cho vào bình Teflon, thủy nhiệt ở 100°C trong vòng 9 giờ. Sản phẩm sau quá trình thủy nhiệt được lọc và sấy ở 110°C trong 8 giờ. Chúng tôi tiến hành pha tạp Cacbon theo các tỉ lệ 2%, 4% và 6%, các mẫu lần lượt được kí hiệu là mẫu S1, S2 và S3.

2.2. Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc của mẫu được đo bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD–Siemen D-5005) với tia bức xạ là Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$); Ảnh hiển vi quét (SEM) của vật liệu được đo trên máy Hitachi S4800, Japan; Phổ hồng ngoại được chụp bằng máy IRAffinity - 1S, SHIMADZU quét phổ trong khoảng 400 đến 4000 cm^{-1} ; Phổ UV-Vis được đo bằng máy Carry 5000; phổ huỳnh quang (PL) được đo trên thiết bị Nanolog, Horiba Jobin Yvon, nguồn kích thích là đèn Xenon công suất 450W có bước sóng từ 250 nm đến 800 nm.

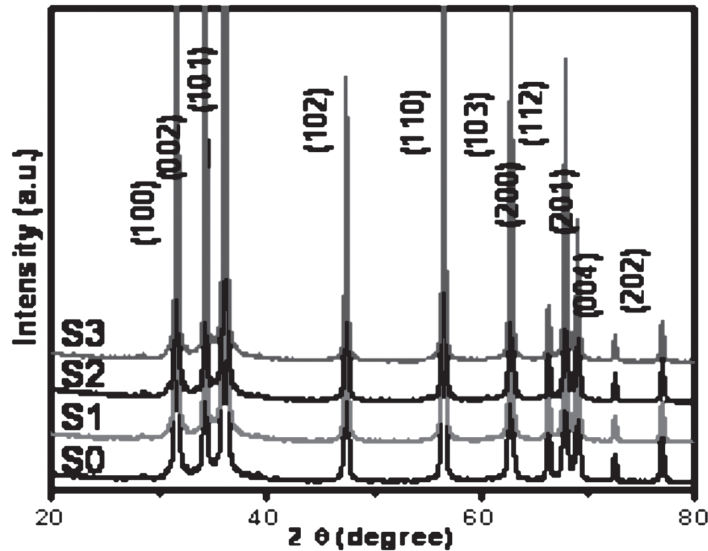
2.3. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

50 mg vật liệu xúc tác được phân tán trong 50 ml dung dịch xanh metylen (MB) nồng độ 10 mg/lít bằng máy siêu âm trong bóng tối trong thời gian 30 phút để cân bằng với quá trình hấp phụ và giải hấp phụ của vật liệu. Hỗn hợp sau đó được chiếu xạ bằng đèn sợi đốt (Osram, 12V - 30W) và khuấy đều bằng máy khuấy từ. Cốc đựng dung dịch được trong bể có hệ thống hồi lưu nước để không làm tăng nhiệt độ của dung dịch. Sau 30 phút ta lấy ra khỏi cốc 10 ml dung dịch, tiến hành li tâm để tách phần vật liệu xúc tác, phần dung dịch còn lại được đo phổ hấp thụ để đánh giá nồng độ MB còn lại.

Để khảo sát quá trình động học xúc tác, chúng tôi lập đường chuẩn sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ MB ở các nồng độ 2 mg/lít, 4 mg/lít, 6 mg/lít, 8mg/lít, 10 mg/lít. Đo độ hấp thụ của các mẫu MB dưới ánh sáng kích thích ở các thời gian khác nhau. Từ độ hấp thụ dựa vào đường chuẩn tìm được nồng độ còn lại của MB ở mỗi mẫu. Vẽ đồ thị sự phụ thuộc của $\ln(C_0/C)$ vào thời gian t để khảo sát động học. Độ hấp thụ của dung dịch MB được đo trên máy UV-Vis Jenway 6800.

3. Kết quả và thảo luận

Từ phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu ZnO với hàm lượng C pha tạp thay đổi được thể hiện ở Hình 3.1, quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ ở các góc tán xạ 2θ là 32°, 34.5° và 36.5° tương ứng với các mặt phẳng mạng (100), (002) và (101). Đây là các đỉnh đặc trưng của pha ZnO cấu trúc kiểu Wurzite (theo thẻ JCPD No.04-0783). Cường độ các đỉnh nhiễu xạ mạnh và độ rộng của chúng hẹp cho thấy mẫu chế tạo có cấu trúc tinh thể rất tốt. Kết quả này phù hợp với kết quả của Xinyu Zang [5]. Các hằng số mạng ứng với các mặt tương ứng cho thấy rằng hằng số mạng a và c tăng rất ít theo sự tăng của hàm lượng C. Kết quả này có thể giải thích rằng là do bán kính ion C^{4+} (0.26 nm) và ion O^{2-} (0.14 nm) chính vì vậy mà thông số mạng thay đổi [10].



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu

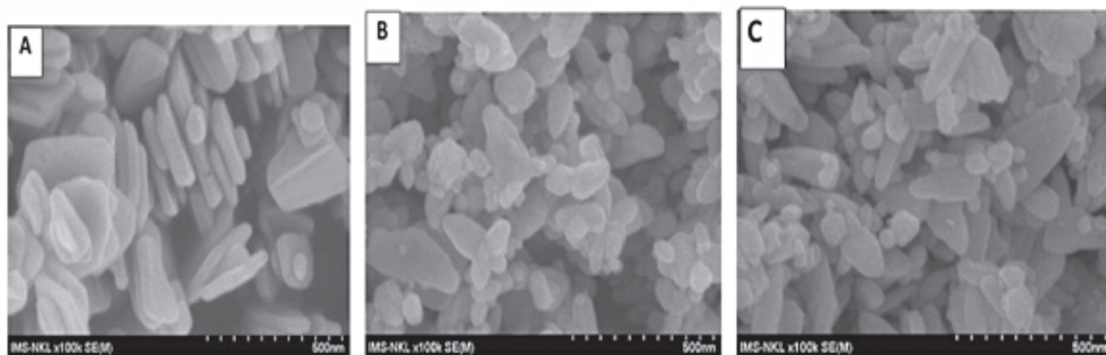
Hình 3.2 là ảnh SEM các mẫu. Mẫu S0 (Hình a) cho thấy mẫu ZnO không pha tạp có cấu trúc nano dạng tấm (nanosheet) với chiều dày từ 40 nm đến 50 nm. Các mẫu S1 (Hình B) và S3 (Hình C) có cấu trúc nano dạng hạt (nanoparticle) với biên hạt rõ ràng.

Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu ZnO pha tạp C được minh họa bằng Hình 3.3. Các mẫu cho thấy sự hấp thụ mạnh trong vùng ánh sáng tử ngoại có bước sóng khoảng 380 nm, đây là vùng bước sóng tương ứng với độ rộng vùng cấm của vật liệu nano ZnO. Bên cạnh đó, khi lượng pha tạp C của các mẫu ZnO tăng lên thì phổ hấp thụ có sự chuyển về vùng ánh sáng khả kiến. Từ phổ hấp thụ UV-Vis, chúng tôi xác định độ rộng vùng cấm của các vật liệu theo công thức:

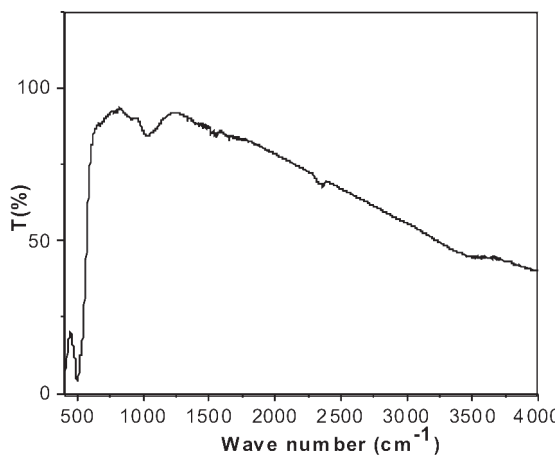
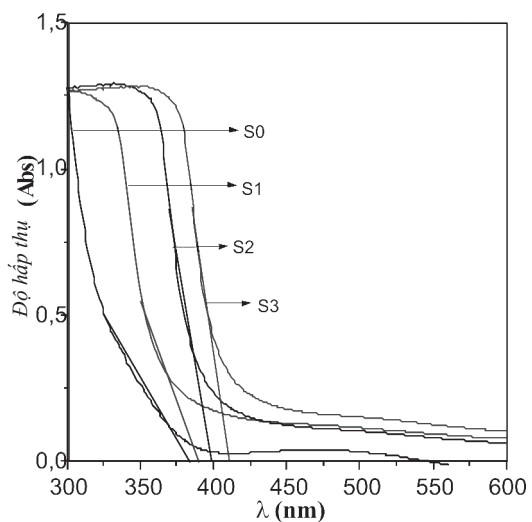
$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Độ rộng vùng cấm của các mẫu S0, S1, S2 và S3 lần lượt là 3,34 eV, 3,22 eV, 3,10 eV và 3,03 eV.

Phổ hồng ngoại của mẫu S3 được trình bày ở hình 3.4. Hai đỉnh ứng với hai tần số 3400 cm^{-1} và 1650 cm^{-1} là dao động của nhóm hydroxyl (OH) trên bề mặt của vật liệu. Tại tần số 400 cm^{-1} - 500 cm^{-1} vật liệu hấp thụ mạnh được cho là mode dao động của liên kết Zn-O. Khoảng tần số từ 970 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} là mode dao động của liên kết C - O - C. Không thấy có đỉnh ứng với liên kết C - C của cacbon hoạt tính [8]



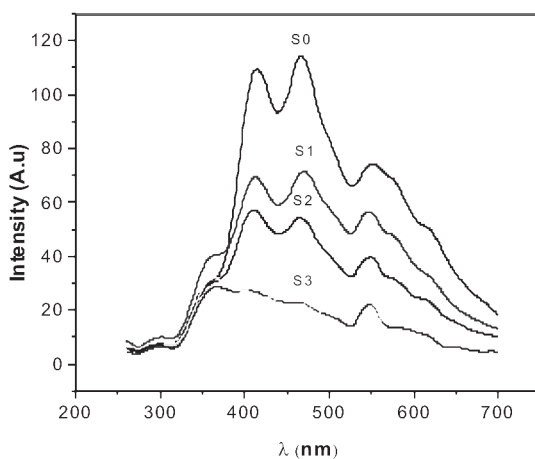
Hình 3.2. Ảnh SEM của các mẫu ZnO pha tạp C



Hình 3.3. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu ZnO

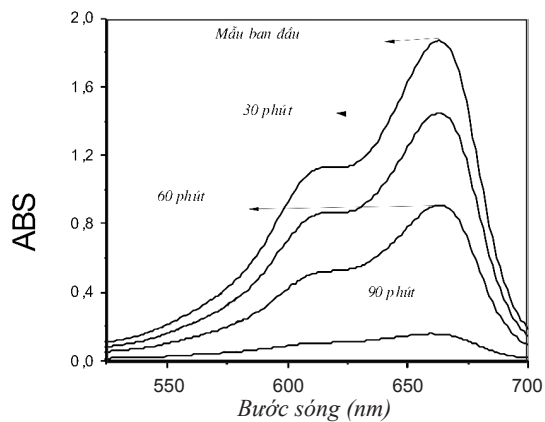
Hình 3.4. Phổ hấp thụ hồng ngoại của mẫu S3

Pha tạp C

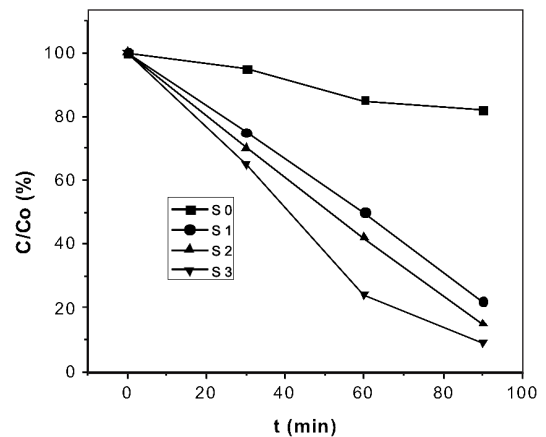


Hình 3.5. Phổ PL của các mẫu vật liệu

Phổ huỳnh quang (PL) của các mẫu S0, S1, S2, S3 được trình bày ở hình 3.5. Phổ PL của ZnO ở nhiệt độ phòng gồm hai vùng rõ rệt bao gồm vùng phát xạ UV tập trung và vùng mở rộng với bước sóng nằm trong vùng khả kiến. Vùng phát xạ UV được xem là vùng phát xạ exciton tự do ứng với chuyển dời vùng - vùng. Vùng phát xạ mở rộng có bước sóng trong khoảng từ 420 đến 700 nm gắn với chỗ nút oxy (V_O) thay đổi mạnh khi kích thước của vật liệu giảm. Ta có thể thấy việc pha tạp C làm giảm cường độ phát quang của vật liệu nền trong vùng khả kiến và làm tăng nhẹ cường độ trong vùng tử ngoại. Điều này có thể được giải thích như sau: khi nhận được năng lượng kích thích, điện tử chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, trong quá trình chuyển điện tử từ vùng dẫn về vùng hóa trị để sinh photon, có một số điện tử bị hấp thụ bởi tạp chất C, kết quả làm cho cường độ của phổ huỳnh quang ZnO giảm xuống.



Hình 3.6. Quá trình phân hủy MB của mẫu S3



Hình 3.7. Quá trình phân hủy MB của các mẫu S0, S1, S2, S3

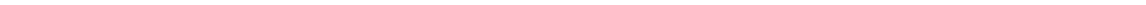
Hình 3.6 và 3.7 trình bày phổ UV-Vis của MB ban đầu và sau khi chiếu xạ bằng đèn sợi đốt với thời gian lần lượt là 30, 60, 90 và 120 phút trên xúc tác là mẫu S3 (Hình 3.6) và quá trình phân hủy MB của các mẫu ZnO pha tạp C với các hàm lượng pha tạp khác nhau (Hình 3.7). Từ Hình 3.6 nhận thấy độ hấp thụ ở bước sóng 663 nm của MB giảm dần theo thời gian chiếu xạ. Khi tăng lượng pha tạp C hoạt tính xúc tác của ZnO được tăng lên (Hình 3.7).

4. Kết luận

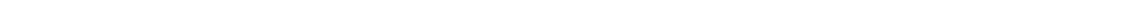
Đã chế tạo thành công vật liệu ZnO pha tạp bằng phương pháp thủy nhiệt. Việc pha tạp C không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu nền ZnO, phổ IR cho thấy xuất hiện liên kết C – O – C. Khi tăng hàm lượng pha tạp độ rộng vùng cấm của vật liệu nền giảm đi và hoạt tính quang xúc tác của vật liệu tăng dần. Điều này mở ra hướng ứng dụng cho vật liệu ZnO trong lĩnh vực xúc tác quang.

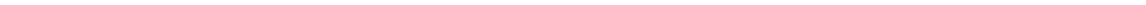
TÀI LIỆU THAM KHẢO

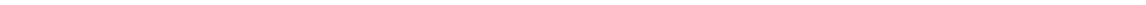
1. Ahn, C. H., Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, *A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods*, Journal of Applied Physics, 105, 013502, (2009).
2. Chen, J. T., J. Wang, R. F. Zhuo, D. Yan, J. J. Feng, F. Zhang, and P. X. Yan *The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process*, Applied Surface Science, 255, 3959-3964, (2009).
3. Akbar, S., S. K. Hasanain, M. Abbas, S. Ozcan, B. Ali, and S. I. Shah, *Defect induced ferromagnetism in carbon-doped ZnO thin films*, Solid State Communications, 151, 17-20, (2011).
4. Alvi, N. H., K. Hasan, O. Nur, and M. Willander, *The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes*, 1-7, (2011).
5. X. Zhang, J. Qin, R. Hao, L. Wang, Xi Shen, R. Yu, S. Limpanart, M. Ma, and R. Liu, *Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications*, J. Phys. Chem. C, 119, 20544-20554, (2015).
6. Jing Chen, Xinlan Wen, Xiaobao Shi and Rongkan Pan, *Synthesis of Zinc Oxide/Activated Carbon Nano-Composites and Photodegradation of Rhodamine B*, Env. Eng. Science, 29, 6, 392-398, (2012).
7. Al Asmar, R., J. P. Atanas, M. Ajaka, Y. Zaatar, G. Ferblantier, J. L. Sauvajol, J. Jabbour, S. Juillaget, and a. Foucaran, *Characterization and Raman investigations on high-quality ZnO thin films fabricated by reactive electron beam evaporation technique*, Journal of Crystal Growth, 279, 394-402, (2005).
8. Borseth, T. M., B. G. Svensson, a. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, and M. Willander, *Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO*, Applied Physics Letters, 89, 262112, (2006).
9. A. S. Alshammari, Lina Chi, X. Chen, A. Bagabas, D. Kramer, A. Alromaeh and Z. Jiang, *Visible-light photocatalysis on C-doped ZnO derived from polymer-assisted pyrolysis*, RSC Adv., 5, 27690-27698, (2015).
10. A. Arunkumar, T. Chandrasekaran, K. Riaz ahamed, *ZnO doped with activated carbon for Photocatalytic degradation of Methylene Blue and Malachite Green on UV-visible light*, Int J Nano Corr Sci and Engg, 2(5), 300-307, (2015).

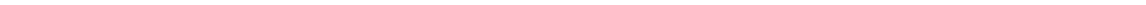


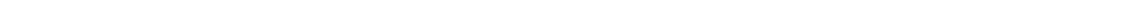
FILE 10

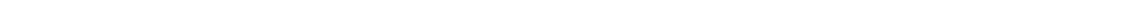












DAY HỌC PHÁT HIỆN: KHÁI NIỆM, ĐẶC TRƯNG VÀ ÁP DỤNG TRONG DAY HỌC KHÁI NIỆM GIỚI HẠN DÃY SỐ

HỒ THỊ MINH PHƯƠNG*
Khoa Toán, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Day học phát hiện là một trong những phương pháp dạy học tích cực dựa trên lý thuyết kiến tạo, mang lại hiệu quả cao trong việc hình thành tri thức của học sinh, và dễ vận dụng vào giảng dạy Toán ở trung học phổ thông. Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu khái niệm, các đặc trưng của phương pháp dạy học phát hiện; trình bày mô hình dạy học năm bước (mô hình 5E) của Nghiên cứu Chương trình Khoa học Sinh học (Biology Sciences Curriculum Study) trong dạy học phát hiện, và áp dụng cụ thể vào việc dạy học khái niệm dãy số có giới hạn 0 trong sách Đại số và Giải tích nâng cao lớp 11.

Từ khóa: Dạy học phát hiện, lý thuyết kiến tạo, giới hạn dãy số, Nghiên cứu Chương trình Khoa học Sinh học, mô hình dạy học 5 bước, mô hình 5E.

ABSTRACT

Discovery Learning: Concept, Characteristics and Applications in Teaching the Concept *Limit of Number Sequences*

Discovery learning is an active learning method based on constructivism which has a high effect on forming knowledge for students, and it is easy to apply in teaching mathematics at high school. In this paper we study the concept and characteristics of discovery learning; introduce the Biology Sciences Curriculum Study five-step instructional model (5E model) for discovery learning; and apply in more details this model in teaching the concept number sequences have limit 0 in the textbook Algebra and Analysis (advanced) 11.

Keywords: Discovery learning, constructivism, limit of number sequence, Biology Sciences Curriculum Study, the five-step instructional model, 5E model.

1. Giới thiệu

Lý thuyết kiến tạo (constructivism) được đề xuất vào đầu thế kỷ 20 bởi Jean Piaget (1896 - 1980), nhà tâm lý học và triết học người Thụy Sĩ. Từ đó cho tới nay, nó đã ảnh hưởng sâu rộng trong giáo dục và trở thành một xu hướng hiện đại được nhiều nước phát triển trên thế giới quan tâm.

Lý thuyết kiến tạo đã trở nên nổi trội và trở thành một lý thuyết có ưu thế về việc học trong cộng đồng nghiên cứu giáo dục toán ngay từ khi nó được đưa ra ở Hội nghị Tâm lý học của Giáo dục Toán (PME: Psychology of Mathematics Education) ở Montreal, Canada, năm 1987.

Lý thuyết kiến tạo gồm bốn dạng chính: *Lý thuyết kiến tạo đơn giản* (hay còn gọi là lý thuyết kiến tạo yếu, Lerman, [9], 1989), *lý thuyết kiến tạo căn bản*, *lý thuyết nhập thế* và *lý thuyết*

*Email: htmphuong@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/4/2017; Ngày nhận đăng: 15/5/2017

kiến tạo xã hội. Người đọc có thể xem thêm thông tin về bốn dạng nêu trên của Lý thuyết kiến tạo trong cuốn sách của Trần Vui ([4], 2017).

Phương pháp dạy học dựa trên Lý thuyết kiến tạo là một trong những phương pháp dạy học tích cực, phát huy tính chủ động và tích cực của người học trong quá trình học tập để tạo nên tri thức cho bản thân người học. Lý thuyết kiến tạo đã khởi nguồn cho nhiều quan điểm dạy học mới như: Dạy học phát hiện, dạy học khám phá, dạy học theo tình huống, theo nhóm, theo sự gợi ý và hướng dẫn của giáo viên, dạy học qua sai lầm,... Trong số đó, *dạy học phát hiện (discovery learning)* là một phương pháp đã và đang nhận được sự quan tâm của nhiều nhà giáo dục toán, coi trọng vai trò chủ động của người học trong quá trình học tập, người học chủ động tự xây dựng hiểu biết cho bản thân, tự kết nối thông tin mới với thông tin hiện tại để kiến thức mới có ý nghĩa hơn và tạo nên các thông tin mới khác.

Giới hạn có thể xem là khái niệm đánh dấu sự bắt đầu của bộ môn Giải tích. Phép toán lấy giới hạn xuất hiện đã giải quyết được sự hạn chế của các phép toán và quy tắc đại số trong các vấn đề liên quan đến sự vô hạn, chẳng hạn như nghịch lý của Zénon (Zê-Nông), nghịch lý “ $1=0$ ”, nghịch lý “ -2 là số dương”,... Giáo viên (GV) thường gặp nhiều khó khăn trong việc giảng dạy đơn vị kiến thức này trong chương trình Toán trung học phổ thông (THPT), đồng thời, một thực tế là đa số học sinh (HS) tính được giới hạn của một số dãy/hàm số mà không hiểu rõ khái niệm giới hạn của dãy/hàm số. Do đó, yêu cầu cấp thiết được đặt ra là nghiên cứu các phương pháp dạy học mang lại hiệu quả cao đối với khái niệm giới hạn.

Ở Việt Nam đã có một số nghiên cứu giáo dục toán về phương pháp dạy học khái niệm giới hạn, chẳng hạn như Nguyễn Thành Long ([1], 2004) *nghiên cứu Didactic về khái niệm giới hạn trong dạy học toán*; Lê Thái Bảo Thiên Trung ([3], 2011) *nghiên cứu dạy và học khái niệm giới hạn ở trường trung học phổ thông dựa trên công cụ của Lý thuyết tình huống*; Nguyễn Anh Quốc ([2], 2014) *nghiên cứu dạy học khái niệm giới hạn dãy số trong môi trường Sketchpad*,...

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu phương pháp dạy học phát hiện và trình bày mô hình dạy học năm bước (mô hình 5E) của Nghiên cứu Chương trình Khoa học Sinh học trong dạy học phát hiện đối với khái niệm *giới hạn dãy số* trong sách giáo khoa Đại số và Giải tích nâng cao lớp 11, trang 127 - 129, NXB Giáo dục Việt Nam.

2. Khái niệm dạy học phát hiện

Theo Jerome Bruner ([8], 1961), *dạy học phát hiện (discovery learning)* là một lý thuyết học kiến tạo theo hỏi tìm (*inquiry-based, constructivist learning theory*) diễn ra trong các tình huống giải quyết vấn đề mà người học dựa vào kinh nghiệm trong quá khứ của họ để khám phá các sự kiện, các mối quan hệ và các chân lý đã được học. Người học tương tác với thế giới bằng cách khám phá và thao tác các đối tượng, vật lộn với các câu hỏi và các tranh luận, hoặc thực hiện các thí nghiệm. Bruner (1961) đã đề xuất phương pháp dạy học phát hiện từ các nghiên cứu về Tâm lý học nhận thức và đã tạo động lực cho sự phát triển của các phương pháp giảng dạy đặc trưng hơn.

Đặc điểm quan trọng nhất của dạy học phát hiện là người học phải tự tạo ra các bộ phận và cấu trúc của kiến thức trừu tượng (như khái niệm, quy tắc...) bằng suy luận quy nạp của riêng

mình đối với các tài liệu học tập cụ thể (Holland và các cộng sự, [7], 1986). Các tài liệu học tập bao gồm các ví dụ về các khái niệm tổng quát, các câu hỏi mập mờ và các loại bài toán tình huống, hoặc các hiện tượng mà người học phải giải thích nguyên nhân. Một đặc tính nữa của dạy học phát hiện là việc hướng dẫn cho quá trình suy luận quy nạp của người học. Trong các tình huống dạy học phát hiện, mức độ hướng dẫn có thể khác nhau, phụ thuộc vào mức độ khó của tài liệu học tập, độ phức tạp của kiến thức quy trình và khái niệm dự kiến, và các điều kiện tiên quyết nhận thức và động lực của người học. Vì lý do này, mức độ hướng dẫn hoặc tính cấu trúc của môi trường học tập không cố định mà miêu tả một đặc trưng không xác định của dạy học phát hiện. Điều này là cần thiết, vì trong một số cuộc thảo luận gần đây, dạy học phát hiện bị hiểu nhầm là một phương pháp dạy học không có hướng dẫn (Hmelo-Silver và các cộng sự, [6], 2007). Thực tế, trong tất cả các phiên bản khác nhau của dạy học phát hiện, quá trình suy luận của người học được hướng dẫn đáng kể.

Dạy học qua các ví dụ (learning by examples) có thể là phương pháp dạy học phát hiện sớm nhất minh họa cho một sự hướng dẫn ở tầm cao. Phương pháp dạy học phát hiện này thể hiện sự ứng dụng gần như trực tiếp quy trình của Bruner để khảo sát sự hình thành khái niệm ở trẻ em. Người học phân tích các đặc tính của mỗi ví dụ được trình bày, so sánh các ví dụ, quyết định về trạng thái định nghĩa của mỗi đặc tính, và nhận phản hồi về tính đúng đắn của quyết định. Chu trình tìm kiếm, quyết định và thử nghiệm này được lặp lại cho đến khi người học có thể xác định được khái niệm dựa vào các đặc trưng trừu tượng cảm sinh của nó. Dạy học qua các ví dụ là một dạng cơ bản của dạy học phát hiện, thuộc về danh mục các mô hình giảng dạy được thiết lập tốt từ các nghiên cứu về xử lý thông tin trong Tâm lý học nhận thức (Joyce và Weil, [8], 2008).

Trong lúc đó, các dạng phương pháp dạy học phát hiện đã được mở rộng đáng kể. Phương pháp được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi nhất là *dạy học qua thực nghiệm (learning by experimentation)* (Neber, [10], 2010), còn được gọi một cách đồng nghĩa là *hỏi tìm khoa học (scientific inquiry)* (Joyce and Weil, [8], 2008). Trong thực nghiệm, người học tạo ra kiến thức nhân quả để giải thích các hiện tượng giảng dạy được cung cấp. Ngược lại với dạy học qua ví dụ, trong phương pháp dạy học này người dạy không nhận được sự phản hồi tự động về tính đúng đắn của các giả định hoặc giả thuyết họ đã đưa ra về các biến nhân quả. Phương pháp dạy học này thách thức người học, bởi vì họ phải thiết kế thêm các tình huống (các thí nghiệm) để kiểm tra các giải thích tạm thời (giả thuyết) của bản thân họ.

Dạy học qua việc thiết kế (learning by designing) thậm chí còn là một phương pháp dạy học phát hiện có nhiều thách thức hơn. Ngược lại với hai phương pháp nói trên, đối với phương pháp dạy học này, người học không nhận được các vấn đề (như các ví dụ, các hiện tượng) để phân tích, xác định lại, hoặc giải thích nhân quả. Với phương pháp này, người học phải tạo ra một sản phẩm (chẳng hạn, một chương trình, một văn bản, hoặc một mô hình) để đạt được các nhiệm vụ được quy định, hoặc đáp ứng các tiêu chí và ràng buộc cho trước.

Các phương pháp dạy học phát hiện được mô tả ngắn gọn trên đây có thể được thực hiện riêng lẻ. Mặt khác, các phương pháp này, và đặc biệt, dạy học qua thực nghiệm và qua việc thiết kế, tạo thành các thành phần trong các cách tiếp cận giáo dục phức tạp hơn như *dạy học theo dự án (project-based learning)* hoặc *dạy học theo vấn đề (problem-based learning)*.

3. Các đặc trưng của phương pháp dạy học phát hiện

Theo M.D. Svinicki ([11], 1998), dạy học phát hiện có ba đặc trưng chính liên quan đến lý thuyết nhận thức:

- Là một phương pháp dạy học tích cực (active learning);
- Là sự phát triển của dạy học có ý nghĩa (meaningful learning);
- Làm thay đổi niềm tin và thái độ của người học.

3.1. Dạy học phát hiện là một phương pháp dạy học tích cực

Một khái niệm quan trọng trong phương pháp dạy học phát hiện là ý tưởng của dạy học tích cực. Trong phương pháp dạy học này, người học là thành viên tích cực của quá trình học chứ không phải bị động tiếp nhận tri thức.

- Việc dạy học không thể diễn ra nếu không có sự quan tâm ở mức tối thiểu của người học.
- Sự tham gia tích cực cung cấp cho người học một cơ hội để nhận được phản hồi sớm về sự hiểu biết của mình.

- Các cơ hội học tập tích cực hình thành nên một “trí nhớ phân đoạn”, một loại trí nhớ cụ thể đối với từng sự kiện. Đối với loại trí nhớ này, nếu người học không nhớ được ý tưởng, họ có thể tự xây dựng lại nó từ trí nhớ về các sự kiện.

3.2. Dạy học phát hiện là sự phát triển của dạy học có ý nghĩa

Điểm mấu chốt thứ hai cho sự thành công của dạy học phát hiện đó là nó có ý nghĩa đối với người học hơn là thông tin đơn giản nhận được từ người khác.

- Dạy học phát hiện có nhiều ý nghĩa hơn đối với người học bởi vì nó dùng các liên tưởng của bản thân người học như một cơ sở để hiểu vấn đề.

- Dạy học phát hiện cho ý nghĩa lớn hơn bởi vì người học xử lý thông tin sâu sắc hơn, từ đó sáng tạo ra quá trình chứ không phải chỉ dựa theo các phương hướng đã vạch sẵn.

- Trong dạy học phát hiện, giá trị của thông tin rõ ràng hơn.

- Dạy học phát hiện khuyến khích người học đặt câu hỏi và giải quyết vấn đề mà không cần chờ đợi một người khác trả lời giúp. Kết quả là người học có thêm sự tự tin trong khả năng xử lý vấn đề, do đó khuyến khích họ đi xa hơn.

3.3. Thay đổi niềm tin và thái độ

- Dạy học phát hiện hỗ trợ cho người học niềm tin rằng sự hiểu biết của họ có thể được xây dựng từ bản thân họ chứ không phải nhận được từ một người khác.

- Dạy học phát hiện hỗ trợ thái độ của người học rằng khoa học là một quá trình chứ không phải là một tập hợp các sự kiện.

- Dạy học phát hiện đặt phần lớn trách nhiệm học tập lên người học.

4. Mô hình dạy học phát hiện năm bước

Trong bài báo này chúng tôi vận dụng *mô hình dạy học phát hiện năm bước (mô hình 5E)* được đưa ra bởi Nghiên cứu Chương trình Khoa học Sinh học (Biology Sciences Curriculum Study) vào giảng dạy khái niệm giới hạn dãy số trong chương trình Đại số và Giải tích nâng cao

lớp 11. Mô hình 5E gồm các bước sau đây: *Tạo sự tham gia (Engage)*, *Khảo sát (Explore)*, *Giải thích (Explain)*, *Mở rộng (Elaborate)* và *Đánh giá (Evaluation)*.



Hình 1. Mô hình 5E

Để hiểu rõ hơn về từng bước của mô hình này chúng tôi trình bày cụ thể nội dung ở từng bước như sau:

Bước 1: Tạo sự tham gia

Mục đích của bước đầu tiên này là thu hút sự chú ý của HS. Ở bước này GV có thể khám phá những gì HS biết và suy nghĩ về một chủ đề cũng như xác định quan niệm sai lầm của các em. Các hoạt động tạo sự chú ý có thể là đọc, thuyết minh, hoặc là một hoạt động nào đó thu hút sự tò mò của HS.

Bước 2: Khảo sát

Trong bước này, GV cung cấp cho HS các hoạt động khảo sát tập thể, cho HS các trải nghiệm cụ thể, phổ biến nhằm giúp các em bắt đầu hình thành khái niệm và phát triển kỹ năng. Học sinh có thể xây dựng mô hình, thu thập dữ liệu, thực hiện và kiểm tra các dự đoán, hoặc hình thành những dự đoán mới. Mục đích là cung cấp kinh nghiệm thực tiễn để GV có thể sử dụng sau này khi chính thức giới thiệu một khái niệm, một quá trình hoặc một kỹ năng.

Bước 3: Giải thích

Trong bước này, HS trình bày rõ ý tưởng của mình theo cách của các em và nghe góp ý từ các bạn khác. GV giải thích làm rõ các khái niệm của HS, điều chỉnh các quan niệm sai lầm của HS và giới thiệu các thuật ngữ khoa học. Điều quan trọng là rõ ràng trong bước này GV kết nối các giải thích của HS với những trải nghiệm họ đã có trong các bước Tạo sự chú ý và Khảo sát.

Bước 4: Mở rộng

Ở bước này, một số HS vẫn còn quan niệm sai lầm, hoặc có thể là các em chỉ hiểu khái niệm trong bối cảnh khảo sát trước đó. Các hoạt động mở rộng giúp cho HS chỉnh sửa các quan niệm sai lầm của mình và khái quát các khái niệm trong một bối cảnh rộng lớn hơn. Những hoạt động này cũng thách thức HS áp dụng, mở rộng dựa trên các khái niệm và kỹ năng trong một tình huống mới, dẫn đến sự hiểu biết khái niệm một cách sâu sắc hơn.

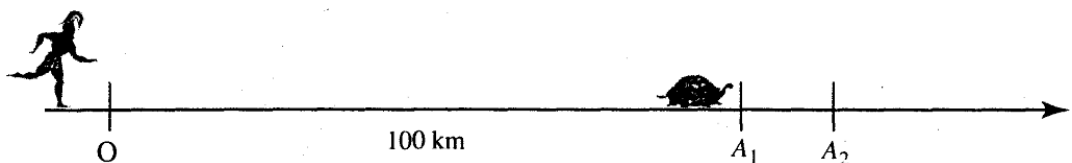
Bước 5: Đánh giá

Trong bước này, GV đánh giá sự hiểu biết của HS về các khái niệm và trình độ của họ với các kỹ năng khác nhau. GV có thể sử dụng một loạt các quy trình chính thức và không chính thức để đánh giá sự hiểu biết về các khái niệm và tiến tới đánh giá kết quả học tập. Giai đoạn đánh giá cũng cung cấp cho HS một cơ hội kiểm tra sự hiểu biết và các kỹ năng của riêng mình.

5. Áp dụng mô hình 5E dạy học khái niệm giới hạn dãy số

Trong phần này chúng tôi áp dụng mô hình 5E được giới thiệu ở phần trước vào dạy học khái niệm *dãy số có giới hạn 0* trong sách giáo khoa Đại số và Giải tích nâng cao lớp 11, trang 127 - 129, NXB Giáo dục Việt Nam.

Bước 1: Tạo sự tham gia



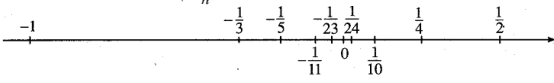
Hình 2.

Hoạt động của GV	Hoạt động của HS
<p>GV: Vẽ trên bảng Hình 2 và ghi trên bảng</p> <p>Nghịch lý của Zénon: “Achilles (A-sin) là một lực sĩ trong thần thoại Hy Lạp, người được mệnh danh là “có đôi chân chạy nhanh như gió” đuổi theo một con rùa trên một đường thẳng. Giả sử tốc độ chạy của Achilles là 100 km/h, còn tốc độ chạy của rùa là 1 km/h, và lúc xuất phát, rùa ở điểm A_1 cách Achilles 100 km (Hình 2). Khi đó, mặc dù chạy nhanh hơn, Achilles không bao giờ có thể đuổi kịp rùa.”</p> <p>H1: Các em có thấy nghịch lý không? Các em có thể tự giải thích được nghịch lý này?</p>	<p>HS: - Trao đổi với nhau: <i>Tại sao lại vô lý như thế? Vận tốc chạy của Achilles gấp 100 lần vận tốc của rùa, nên chắc chắn Achilles sẽ phải đuổi kịp và vượt qua rùa chứ?</i></p> <p><i>Chắc chắn rằng nhận định này sẽ sai ở đâu đó. Mình có thể tự giải thích được nghịch lý này?</i></p> <p>- Thể hiện sự thích thú đối với nghịch lý.</p>

Bước 2: Khảo sát

Hoạt động của GV	Hoạt động của HS
<p>GV: - Cho HS thời gian trao đổi với nhau; - Quan sát và lắng nghe các em trao đổi; - Khuyến khích các em đưa ra các phân tích, lý giải về nghịch lý; - Hỏi các câu hỏi thăm dò, hỗ trợ phân tích của các em:</p> <p>H1: Tính thời gian t_1 mà Achilles chạy hết quãng đường $OA_1=100$ km? Tương ứng với t_1 này, rùa chạy được quãng đường bao nhiêu?</p> <p>H2: Để chạy hết quãng đường $A_1A_2=1$(km), Achilles phải mất thời gian t_2 là bao nhiêu? Tương ứng với t_2 này, rùa chạy được quãng đường bao nhiêu?</p> <p>H3: Tiếp tục như thế, để chạy hết quãng đường A_1A_n, Achilles phải mất thời gian t_n là bao nhiêu?</p> <p>H4: Tính tổng thời gian T_n Achilles chạy hết các quãng đường $OA_1, A_1A_2, \dots, A_{n-1}A_n$? (gọi HS lên bảng trình bày công thức)</p> <p>H5: Với điều kiện nào thì Achilles đuổi kịp rùa?</p> <p>H6: Khi n lớn, giá trị nhận được của dãy số $\left(\frac{1}{100}\right)^n$ là bao nhiêu? Giá trị của dãy số T_n hữu hạn hay vô hạn khi n lớn?</p> <p>H7: Sau thời gian bao lâu thì Achilles đuổi kịp rùa?</p> <p>GV: Chuẩn bị một ví dụ để minh họa hơn để giải thích khái niệm giới hạn 0.</p>	<p>HS: <i>Quan sát và phân tích:</i> Trước hết Achilles cần đi đến điểm A_1 của rùa. Nhưng trong thời gian đó, rùa đã đi đến điểm A_2. Khi Achilles đến điểm A_2 thì rùa lại tiến lên điểm A_3, \dots. Cứ như thế, Achilles không bao giờ đuổi kịp rùa.</p> <p>TL: $t_1 = \frac{100}{100} = 1$ (h). Trong thời gian này, rùa đã chạy quãng đường $A_1A_2=1$(km).</p> <p>TL: $t_2 = \frac{1}{100}$ (h). Trong thời gian này, rùa đã chạy được thêm quãng đường $A_2A_3 = \frac{1}{100}$ (km).</p> <p>TL: $t_n = \frac{1}{100^{n-1}}$ (h).</p> <p>$T_n = 1 + \frac{1}{100} + \frac{1}{100^2} + \dots + \frac{1}{100^{n-1}}$</p> <p>HS: $= \frac{1 - \left(\frac{1}{100}\right)^n}{1 - \frac{1}{100}} = \frac{100}{99} \left[1 - \left(\frac{1}{100}\right)^n \right]$</p> <p>HS: Thảo luận, cố gắng tìm câu trả lời. TL: T_n hữu hạn khi n lớn.</p> <p>TL: Do $\frac{1}{100} < 1$ nên khi n càng lớn, giá trị của dãy số $\left(\frac{1}{100}\right)^n$ sẽ càng nhỏ, thậm chí là rất gần với 0. Do đó, T_n hữu hạn.</p> <p>HS: <i>Kết luận:</i> Sau một khoảng thời gian hữu hạn Achilles sẽ đuổi kịp rùa.</p> <p>TL: Dự đoán ra được kết quả là $T = \frac{100}{99}$ nhưng không biết cách giải thích.</p>

Bước 3: Giải thích

Hoạt động của GV	Hoạt động của HS
<p>GV: <i>Viết trên bảng:</i> Xét dãy số (u_n) với</p> $u_n = \frac{(-1)^n}{n}.$ <p>H1: <i>Biểu diễn các số hạng của dãy (u_n) lên trục số?</i></p> <p>H2: <i>Nhận xét về vị trí của các điểm biểu diễn u_n trên trục số?</i></p> <p>H3: <i>Bằng trực quan, nhận xét sự thay đổi của khoảng cách từ u_n đến 0 khi n trở nên rất lớn?</i></p> <p>H4: <i>Bắt đầu từ số hạng u_n nào của dãy số thì khoảng cách u_n đến 0 nhỏ hơn $\frac{1}{50}, \frac{1}{75}, \frac{1}{500}, \dots$?</i></p> <p>H5: <i>Có phải lúc nào cũng chỉ ra được một số hạng trong dãy u_n để bắt đầu từ số hạng này khoảng cách từ u_n đến 0 nhỏ hơn một số dương “nhỏ bao nhiêu cũng được” cho trước?</i></p> <p>GV: Trong trường hợp này, ta nói dãy số $u_n = \frac{(-1)^n}{n}$ có giới hạn là 0 khi n dần đến vô cực.</p> <p>H6: <i>Các em có thể phát biểu định nghĩa giới hạn là 0 khi n dần đến vô cực cho một dãy số bất kỳ?</i></p>	<p>HS: Quan sát, suy nghĩ, ghi chép và tìm câu trả lời cho các câu hỏi của GV (lên bảng trình bày).</p> <p>TL: Biểu diễn (u_n) lên trục số:</p>  <p>TL: Các điểm trên trục số chụm lại quanh điểm 0.</p> <p>TL: Ta thấy khoảng cách từ u_n đến 0 càng bé khi n trở nên rất lớn.</p> <p>TL: $u_n - 0 = u_n = \frac{1}{n} < \frac{1}{50} \Leftrightarrow n > 50.$</p> <p>Do đó, bắt đầu từ số hạng thứ 51 trở đi thì khoảng cách từ u_n đến 0 nhỏ hơn $\frac{1}{50}$. Tương tự, bắt đầu từ số hạng thứ 76 trở đi thì khoảng cách từ u_n đến 0 nhỏ hơn $\frac{1}{75}$, bắt đầu từ số hạng thứ 501 trở đi thì khoảng cách từ u_n đến 0 nhỏ hơn $\frac{1}{500}, \dots$</p> <p>TL: Đúng, với cách làm như trên.</p> <p>HS: Suy nghĩ, thảo luận và đề xuất định nghĩa: <i>Dãy số (u_n) được gọi là có giới hạn 0 khi n dần đến vô cực nếu tồn tại một số hạng trong dãy u_n để từ số hạng này trở đi, u_n nhỏ hơn một số dương “nhỏ bao nhiêu cũng được” cho trước.</i></p>

Bước 4. Mở rộng

Hoạt động của GV	Hoạt động của HS
<p>GV: Trình bày cho học sinh cách định nghĩa khác cho dãy số có giới hạn 0 và ký hiệu:</p> <p>1. Ta nói dãy số (u_n) có giới hạn 0 khi n dần đến vô cực nếu với mỗi số dương nhỏ tùy ý cho trước, tồn tại một số hạng của dãy sao cho kể từ số hạng này giá trị tuyệt đối của u_n nhỏ hơn số dương đó.</p> <p>Ký hiệu: $\lim (u_n) = 0$, hoặc $\lim u_n = 0$, hoặc $u_n \rightarrow 0$.</p> <p>2. (u_n) có giới hạn là 0 khi $n \rightarrow +\infty$ nếu u_n có thể gần 0 bao nhiêu cũng được, miễn là n đủ lớn.</p> <p>GV: Bằng định nghĩa, các em hãy lập luận để tìm giới hạn các dãy số: (a_n) với $a_n = \frac{1}{\sqrt{n}}$; (b_n) với $b_n = \frac{1}{n^k}$ (k nguyên dương); (u_n) với $u_n = \left(\frac{1}{100}\right)^n$?</p> <p>GV: Như thế dãy số $T_n = \frac{100}{99} \left(1 - \left(\frac{1}{100}\right)^n\right)$ giới hạn bằng bao nhiêu?</p> <p>GV: Làm sao được kết quả như thế?</p> <p>GV: Suy luận của các em cho kết quả đúng, tuy nhiên chúng ta cần nghiên cứu một số tính chất của giới hạn dãy số ở phần sau để có thêm cơ sở kết luận.</p>	<p>HS: Thống nhất định nghĩa, ghi chép.</p> <p>HS: Suy luận, áp dụng định nghĩa trên trong hai dãy số (a_n) và (b_n) để kết luận giới hạn của hai dãy số là 0.</p> <p>Đối với dãy số $u_n = \left(\frac{1}{100}\right)^n$, với một số dương nhỏ tùy ý cho trước (chẳng hạn $\frac{1}{10^{10}}$) tồn tại một số hạng của dãy (chẳng hạn số hạng thứ 10) để từ số hạng này trở đi, $\left \left(\frac{1}{100}\right)^n\right$ nhỏ hơn số dương đó. Do đó dãy $u_n = \left(\frac{1}{100}\right)^n$ có giới hạn là 0.</p> <p>TL: Có lẽ bằng $\frac{100}{99}(1-0) = \frac{100}{99}$.</p> <p>TL: Suy luận một cách tự nhiên, chỉ cần thay giá trị giới hạn của dãy $u_n = \left(\frac{1}{100}\right)^n$ vào dãy T_n là được.</p>

Bước 5. Đánh giá

Hoạt động của GV	Hoạt động của HS
<p>GV: Đánh giá sự hiểu biết của HS về khái niệm dãy số có giới hạn 0 qua các ví dụ áp dụng, tiến tới đánh giá kết quả học tập.</p> <p>VD1: Tìm giới hạn của dãy số (u_n) với .</p> $u_n = \frac{7}{n+2}$ <p>VD2: Tìm giới hạn của dãy số (v_n) với .</p> $v_n = \frac{(-1)^n}{n^2+1}$ <p>VD3: Tìm giới hạn của dãy số (w_n) với</p> $w_n = \frac{n+1}{n}.$ <p>GV: Tách phân số đã cho được không?</p>	<p>HS: Giải bài toán, trao đổi với nhau đáp số, và trả lời.</p> <p>TL: $\lim u_n = 0.$</p> <p>TL: $\lim v_n = 0.$</p> <p>HS: Lúng túng.</p> <p>TL: Được : $\frac{n+1}{n} = 1 + \frac{1}{n}$. Do giới hạn của dãy $w_n - 1 = \frac{1}{n}$ bằng 0 nên có lẽ giới hạn của dãy w_n bằng 1.</p>

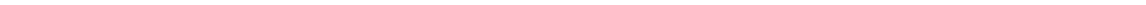
Trong bước này, để đánh giá mức độ hiểu và vận dụng khái niệm dãy số có giới hạn 0 của HS, trước khi dạy các định lý về giới hạn, GV cho một loạt các dãy số lần lượt có giới hạn 0 và giới hạn hữu hạn. Gọi ngẫu nhiên HS trình bày đáp số giới hạn của các dãy số đó và giải thích vì sao. Những HS nào chưa hiểu rõ sẽ được GV hoặc các bạn khác trong lớp học tốt giảng giải lại.

6. Kết luận

Dạy học phát hiện là một phương pháp dạy học tích cực dựa trên lý thuyết kiến tạo, coi trọng vai trò chủ động của người học trong quá trình học tập, người học chủ động tự xây dựng kiến thức khái niệm cho bản thân, giáo viên chỉ đóng vai trò hướng dẫn, trau chuốt, gợi mở, giúp nhận thức của các em được hình thành một cách đúng đắn và khắc sâu, có khả năng vận dụng và thể nghiệm trong các tình huống mới. Mô hình 5E về dạy học phát hiện đã được nghiên cứu bởi nhiều tác giả trên thế giới, dễ vận dụng vào giảng dạy Toán ở Việt Nam, đáp ứng yêu cầu đổi mới phương pháp dạy học, phát huy tính chủ động, sáng tạo của học sinh trong quá trình hình thành và vận dụng tri thức.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thành Long, *Nghiên cứu Didactic về khái niệm giới hạn trong dạy học toán*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, (2004).
2. Nguyễn Anh Quốc, *Dạy học khái niệm giới hạn dãy số trong môi trường Sketchpad*, Luận văn thạc sĩ khoa học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, (2014).
3. Lê Thái Bảo Thiên Trung, *Dạy và học khái niệm giới hạn hàm số ở trường THPT*, Tạp chí Khoa học tự nhiên và Công nghệ, **27** (61), Tạp chí Khoa học của Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh, (2011).
4. Trần Vui, *Từ các lý thuyết học đến thực hành trong giáo dục toán*, Nxb Đại học Huế, (2017).
5. Bruner, J., *The act of discovery*, Harvard Educational Review, **31**, pp. 21-32, (1961).
6. Hmelo-Silver, C. E., Duncan, R. G., & Chinn, C. A., *Scaffolding and achievement in problem-based and inquiry learning: A response to Kirschner, Sweller, and Clark (2006)*, Educational Psychologist, **42**, 99-107, (2007).
7. Holland, J. H., Holyoak, K. J., Nisbett, R. E., & Thagard, P. R., *Induction. Processes of inference, learning, and discovery*, Cambridge: MIT Press, (1986).
8. Joyce, B., & Weil, M., *Models of teaching (8th revised ed.)*, Boston: Allyn & Bacon, (2008).
9. Lerman, S., *Constructivism, mathematics and mathematics education*, Educational Studies in Mathematics, **20**, pp. 211-223, (1989).
10. Neber, H., *Entdeckendes Lernen (Discovery learning)*. In D. H. Rost (Ed.), *Handwörterbuch Pädagogische Psychologie (Dictionary of educational psychology)* (pp. 124-132), Weinheim: Beltz, (2010).
11. Svinicki, M. D., *A theoretical foundation for discovery learning*, Am. J. Physiology Adv, Physiolog Edu, **275**, S4-S7, (1998).



HIỆU QUẢ GIẢM CHẤN CHO KHUNG BTCT CHỊU ĐỘNG ĐẤT BẰNG GIẢI PHÁP GIA CƯỜNG VẬT LIỆU GFRP

HỨA THÀNH THÂN^{1,*}, NGUYỄN NGỌC PHÚC², LÊ VĂN HÂN³

¹ Viện Khoa học Thủy lợi miền Nam

² Khoa Xây dựng, Trường Cao đẳng Xây dựng số 2, TP. Hồ Chí Minh

³ Khoa Xây dựng, Trường Cao đẳng Giao thông vận tải III

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày một nghiên cứu về việc sử dụng vật liệu nhựa cốt sợi thủy tinh (GFRP) để gia cường, nhằm làm tăng khả năng kháng chấn cho khung bê tông cốt thép (BTCT). Đánh giá mức độ hư hại (DI) của khung có và không có gia cường GFRP bằng phương pháp số thông qua phần mềm MATLAB R2014a kết hợp với kết quả phân tích từ phần mềm SAP2000 bằng phần tử phi tuyến LINK ứng xử trễ theo mô hình Takeda có xét đến các trận động đất Taft, Land và Nort. Giá trị DI của khung không gia cường lớn hơn khung gia cường GFRP khi cùng chịu một trận động đất. Với giá trị DI bằng nhau, gia tốc nền PGA động đất khi không có gia cường GFRP nhỏ hơn gia tốc nền PGA động đất khi có gia cường GFRP.

Từ khóa: Khung BTCT, nhựa cốt sợi thủy tinh, nhựa cốt sợi hạn chế nở hông, mức độ hư hại, phần tử phi tuyến LINK.

ABSTRACT

Reductional Vibration of Earthquake-Resistant Reinforced Concrete Frames by GFRP solution

The paper reports the results of material using the research of glass fiber reinforced Polymer (GFRP) to reinforce and increase the reductional vibration of reinforced concrete (RC) frames. Damage indexes (DI) of the RC frames with and without GFRP was analyzed by finite element method of MATLAB R2014a software associated with the results from the SAP2000 analysis by nonlinear Link elements which follow hysteretic Takeda model subjects to some earthquakes such as Taft, Land and Nort. DI value of GFRP non - RC frames is bigger than the GFRP RC frames when it is subject to some earthquakes. At the same DI value, the GFRP non - PGA is smaller than GFRP PGA.

Keywords: Reinforced concrete (RC) frames, glass fiber reinforced Polymer (GFRP), fiber reinforced polymer (FRP) confinement, damage indexes (DI), nonlinear Link elements.

1. Đặt vấn đề

Để giảm thiểu các công trình hư hại do tác dụng của động đất, việc gia cường kết cấu là một giải pháp mang lại nhiều lợi ích về kinh tế hơn so với việc phá dỡ và xây dựng công trình mới. Hiện nay, nhiều giải pháp gia cường khác nhau như dùng hệ giằng thép, gia cố bằng hệ cân, gia cường bằng BTCT (tăng tiết diện cột), vật liệu nhựa cốt sợi (FRP - Fiber -Reinforced Polymer),... trong đó, giải pháp sử dụng FRP để gia cường kết cấu là một giải pháp có nhiều ưu điểm như độ

*Email: huathan020608@gmail.com

Ngày nhận bài: 15/10/2016; Ngày nhận đăng: 28/11/2016

bền cao, tuổi thọ lớn, cường độ chịu kéo cao, trọng lượng nhẹ, ít bị ăn mòn, thi công dễ dàng, phần gia cố không chiếm không gian kiến trúc,... FRP đã được nhiều tác giả trong và ngoài nước nghiên cứu và công bố, cụ thể như Nguyễn Chí Thanh và cộng sự [13] đã nghiên cứu gia cường cho kết cấu chịu lực bê tông cốt thép bằng việc dán lớp vật liệu cốt sợi cường độ cao là một trong các giải pháp duy trì và nâng cao sức chịu tải của kết cấu cũ để đáp ứng yêu cầu về khai thác, kết quả gia cường vật liệu cường độ cao này ở những vùng chịu kéo làm tăng chiều cao chịu nén của mặt cắt bê tông, đồng thời làm tăng khả năng chịu uốn của cấu kiện; Balsamo và cộng sự [3] đã sử dụng vật liệu FRP để gia cường cho cột và dầm của một khung BTCT bốn tầng, kết quả cho thấy các khung gia cường FRP có thể chịu được tải trọng động đất tăng thêm 1,5 lần so với ban đầu dựa trên tiêu chí cùng mức độ chuyển vị; Eslami và Hamid Reza Ronagh [8] đã sử dụng FRP để gia cường cho các cột của một khung tám tầng không đủ cốt đai, kết quả cho thấy độ dẻo và khả năng chịu động đất của khung tăng lên đáng kể; Vui Van Cao và Hamid Reza Ronagh [22] đã phân tích ảnh hưởng của việc dịch chuyển khớp dẻo của khung BTCT bằng FRP gia cường, kết quả cho thấy mức độ hư hỏng của khung có gia cường FRP thấp hơn so với khung không có gia cường FRP nếu cùng chịu một cường độ động đất như nhau. Trong nghiên cứu tiếp theo, Vui Van Cao và Hamid Reza Ronagh [23] đã nghiên cứu ảnh hưởng của việc gia cường nhựa cốt sợi thủy tinh (GFRP - Glass Fiber Reinforced Polymer) để hạn chế nở hông cho một khung tám tầng chịu tải trọng động đất khác nhau đến mức độ hư hỏng (DI - Damage Indexes). DI được đánh giá bằng chỉ số hư hỏng và được phân thành các cấp độ như không hư, hư hỏng nhẹ, hư hỏng vừa, hư hỏng nặng và công trình phá hoại, kết quả của nghiên cứu cho thấy việc gia cường GFRP làm giảm đáng kể hư hỏng của khung tám tầng xuống một hoặc hai cấp độ hư hỏng.

Gia cường khung BTCT bằng GFRP hạn chế nở hông đã được nhiều tác giả nghiên cứu, tuy nhiên mức độ tăng khả năng kháng chấn của khung BTCT được gia cường bằng GFRP so với khung BTCT không được gia cường có cùng một DI chưa được nghiên cứu.

Giới hạn bài báo này là phân tích khung BTCT tám tầng ba nhịp, khung được mô hình bởi phần mềm SAP2000 V15 [7] bằng phần tử phi tuyến LINK ứng xử trễ theo mô hình Takeda [21]. Phân tích ngoài miền đàn hồi theo thời gian của khung BTCT chịu các trận động đất khác nhau, được phân tích bằng phương pháp số bởi phần mềm MATLAB R2014a có xét DI bằng giá trị. Kết quả của nghiên cứu sẽ phân tích đánh giá hiệu quả giảm chấn của khung BTCT có và không có gia cường GFRP.

2. Mô hình bê tông khi bị bó hông

2.1. Vật liệu FRP

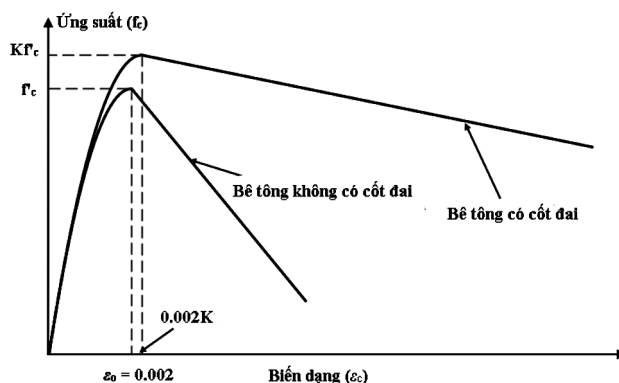
Đặc điểm vật liệu FRP có độ bền cao, tuổi thọ lớn, trọng lượng nhẹ, dễ thi công và ít bị ăn mòn. Những ưu điểm này có được là nhờ những đặc trưng của FRP như cường độ chịu kéo cao, khối lượng riêng nhẹ. Vật liệu mới FRP được dùng phổ biến trong ngành xây dựng là sợi thủy tinh (GFRP), sợi các bon (CFRP), sợi Aramid (AFRP). Một số chỉ tiêu cơ lý của chúng được so sánh với cốt thép, thể hiện trong *Bảng 1*.

Bảng 1. Chỉ tiêu cơ lý của vật liệu FRP, ACI [2]

Thông số	Thép	GFRP	CFRP	AFRP
Cường độ chịu kéo (MPa)	483÷690	1860÷4140	1720÷6200	3440÷4140
Mô đun đàn hồi $\times 10^3$ (MPa)	200	69÷90	220÷690	69÷124
Khối lượng riêng (g/cm ³)	7,9	1,2÷2,1	1,5÷1,6	1,2÷1,5
Biến dạng kéo đứt (%)	6÷12	4,5÷5,4	0,2÷1,5	1,6÷2,5

2.2. BTCT không gia cường FRP

Ảnh hưởng của cốt đai đến quan hệ ứng suất và biến dạng của bê tông được nghiên cứu bởi nhiều tác giả khác nhau. Đơn giản nhất là mô hình của Kent và Park [9], ứng suất và biến dạng sau khi đạt ứng suất cực đại của bê tông có và không có cốt đai là khác nhau; phần còn lại là như nhau. Điều không hợp lý này đã được sửa đổi trong mô hình của Park và cộng sự [15] bằng cách có tính đến việc tăng ứng suất cực đại của bê tông thể hiện như Hình 1.



Hình 1. Mô hình quan hệ ứng suất - biến dạng của bê tông theo Park và cộng sự [15]

$$f = f_c'' \cdot \left[\frac{2 \cdot \epsilon_c}{\epsilon_0} - \left(\frac{2 \cdot \epsilon_c}{\epsilon_0} \right)^2 \right] \text{ nếu } \epsilon_c \leq \epsilon_0 \tag{1}$$

$$f = f_c'' \cdot [1 - Z \cdot (\epsilon_c - \epsilon_0)] \geq 0,2 \cdot f_c'' \text{ nếu } \epsilon_c \geq \epsilon_0 \tag{2}$$

Trong đó:

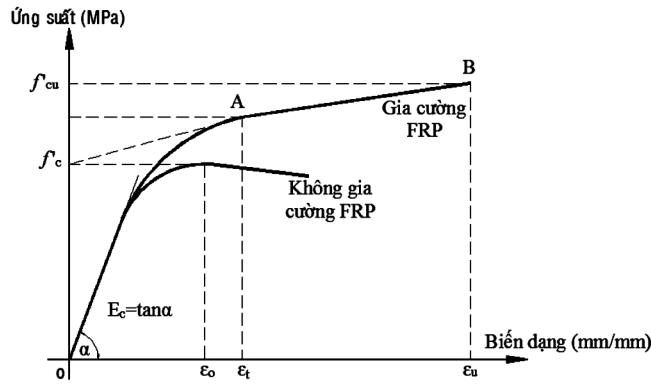
$$f_c'' = K \cdot f_c'; \quad \epsilon_0 = K \cdot \epsilon_c'; \quad Z = \frac{0,5}{\frac{3 + 0,29 \cdot f_c'}{145 \cdot f_c' - 1000} + \frac{3}{4} \cdot \rho_s \cdot \sqrt{\frac{b''}{s_h}} - 0,002 \cdot K}; \quad K = 1 + \frac{\rho_s \cdot f_{yh}}{f_c'}$$

f_c' - ứng suất trong bê tông; ρ_s - tỷ số giữa thể tích cốt đai và thể tích phần lõi bê tông; ϵ_c' - biến dạng của bê tông; f_c'' - ứng suất lớn nhất đơn vị MPa; b'' - chiều rộng của lõi bê tông; s_h - khoảng cách cốt đai.

2.3. BTCT có gia cường FRP

Sợi FRP có tác dụng chống nở hông cho bê tông, cường độ và độ dẻo tăng lên đáng kể theo Lam và Teng [12]. Mô hình ứng suất và biến dạng của BTCT gia cường bằng vật liệu FRP chia ra làm hai loại là có và không có cốt đai. Khi không có cốt đai, tác dụng hạn chế nở hông của cốt

đai có thể bỏ qua và kết quả là toàn bộ bê tông bị hạn chế nở hông bởi sợi FRP; còn khi có cốt đai, lớp bê tông bảo vệ bị khống chế nở hông chỉ bởi sợi FRP, lõi bê tông bao bọc cốt đai bị khống chế nở hông bởi cả cốt đai và sợi FRP. Tuy nhiên, sự tương tác giữa cốt đai và sợi FRP làm cho quan hệ ứng suất - biến dạng của bê tông thêm phức tạp. Mặt khác, khi sợi FRP đã có tác dụng thì ảnh hưởng của nó có thể lớn hơn nhiều so với cốt đai, nên mô hình ứng suất - biến dạng không kể đến ảnh hưởng của cốt đai được chọn. Trong số các mô hình này, theo Rocca và cộng sự [18] thì mô hình của Lam và Teng [12] là phù hợp với cột tròn và cột vuông, Hình 2.



Hình 2. Mô hình gia cường sợi FRP cho bê tông của Lam và Teng [12]

Trong đoạn OA: $f_c = E_c \cdot \varepsilon_c - \frac{(E_c - E_2)^2}{4 \cdot f'_c} \cdot \varepsilon_c^2$ nếu $0 \leq \varepsilon_c \leq \varepsilon_t$ (3)

Trong đoạn AB: $f_c = f'_c + E_2 \cdot \varepsilon_c$ nếu $\varepsilon_t \leq \varepsilon_c \leq \varepsilon_u$ (4)

Trong đó: $\varepsilon_t = \frac{2 \cdot f'_c}{E_c - E_2}$; $E_2 = \frac{f'_{cu} - f'_c}{\varepsilon_u}$;

f'_{cu} - ứng suất tới hạn; ε_u - biến dạng tới hạn.

$$f'_{cu} = f'_c \cdot \left(1 + 3,3 \cdot k_{s1} \cdot \frac{f_{la}}{f'_c} \right) \text{ nếu } \frac{f_{la}}{f'_c} \geq 0,07 \text{ và } f'_{cu} = f'_c \text{ nếu } \frac{f_{la}}{f'_c} < 0,07$$

$$\varepsilon_u = \varepsilon_0 \cdot \left[1,75 + 12 \cdot k_{s2} \cdot \frac{f_{la}}{f'_c} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{h,rup}}{\varepsilon_0} \right)^{0,45} \right]; f_{la} = \frac{E_f \cdot t_f}{R} \cdot \varepsilon_{h,rup} = \frac{2 \cdot E_f \cdot t_f}{D} \cdot \varepsilon_{h,rup}$$

t_f - tổng chiều dày của FRP quấn; $\varepsilon_{h,rup}$ - biến dạng của FRP; E_f - mô đun đàn hồi của

FRP; D - đường kính tương đương của cột tròn, $D = \sqrt{h^2 + b^2}$

Hệ số hình dạng: $k_{s1} = \left(\frac{b}{h} \right)^2 \cdot \frac{A_e}{A_c}$; $k_{s2} = \left(\frac{b}{h} \right)^{0,5} \cdot \frac{A_e}{A_c}$

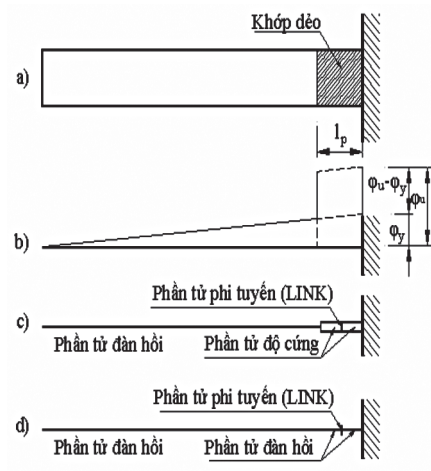
$$\frac{A_e}{A_c} = \frac{1 - \left[\left(\frac{b}{h} \right) \cdot (h - 2r)^2 + \left(\frac{h}{b} \right) \cdot (b - 2r)^2 \right] / (3 \cdot A \cdot g) - \rho_s}{1 - \rho_s}$$

b - chiều rộng của cột; h - chiều cao của cột; r - bán kính bo cong góc.

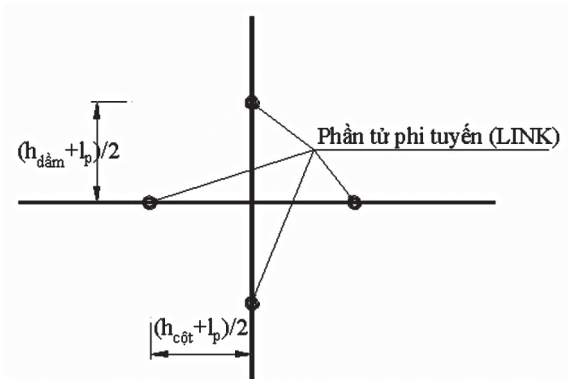
3. Mô hình phân tích

3.1. Phân tích lịch sử thời gian ngoài miền đàn hồi

Các phần tử đàn hồi dầm, cột có độ cứng được hiệu chỉnh bởi các hệ số 0,35 và 0,7 tương ứng ACI [1]. Độ cứng ban đầu sử dụng trong trường hợp kết cấu làm việc trong giai đoạn trước khi bị nứt theo hai trạng thái: 1) biến dạng đàn hồi của phần tử đàn hồi với chiều dài l_p nhỏ; 2) độ cứng hiệu chỉnh thì có thể biến dạng nhỏ hơn thực tế khi kết cấu làm việc ngoài miền đàn hồi. Kết quả ta có mô hình đàn hồi gộp phi tuyến LINK theo Sheikh và Khoury [19] và các vị trí phi tuyến LINK của dầm và cột trong khung được thể hiện trong Hình 3, Hình 4.



Hình 3. Mô hình phân tử phi tuyến LINK của Sheikh và Khoury [19]



Hình 4. Vị trí phi tuyến LINK của dầm và cột trong khung BTCT

Mô hình sợi được sử dụng để phân tích quan hệ mô men - độ cong đến trạng thái tới hạn. Trong mô hình này, mặt cắt ngang được rời rạc thành nhiều thanh hay sợi và biến dạng phân bố trong tiết diện được giả thiết là tuyến tính, các ứng suất trong mỗi sợi được tìm dựa vào mô hình vật liệu tương ứng với biến dạng của trục trọng tâm mỗi sợi, phân tích biến dạng phân bố được dừng lại khi các điều kiện cân bằng đạt đến trạng thái giới hạn.

Theo Paulay và Priestley [16], biến dạng tới hạn của bê tông ϵ_{cm} và của thép ϵ_{sm} được thể hiện:

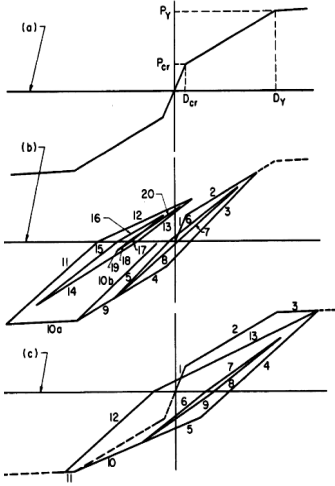
$$\epsilon_{cm} = 0,004 + 1,4 \cdot \frac{\rho_s \cdot f_{yh} \cdot \epsilon_{suh}}{f_{cc}} \quad (5)$$

$$\epsilon_{sm} = 0,6 \cdot \epsilon_{su} \quad (6)$$

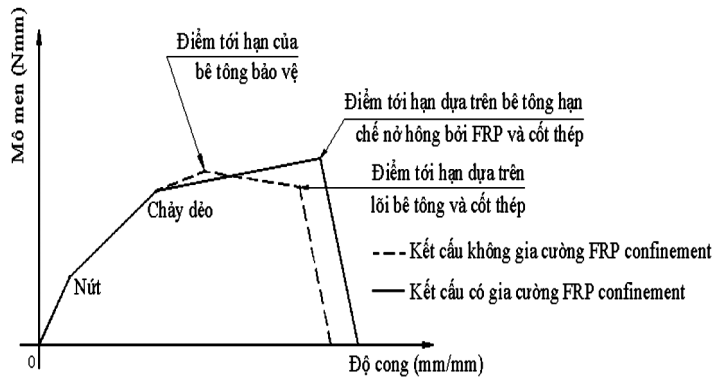
Dựa trên kết quả thí nghiệm, $\varepsilon_{h,rupt} = 0,624 \cdot \varepsilon_{frp}$ được đề xuất cho GFRP.

Mô hình ứng xử trễ cho các phân tử BTCT có thể được phân thành hai loại: tam tuyến và song tuyến. Theo mô hình Takeda [21] cho phép miêu tả những thiệt hại của kết cấu BTCT khi vùng kéo của bê tông bị nứt (Hình 5).

Ứng xử phi tuyến phần tử LINK theo mô hình Takeda [21], đã được cải tiến bởi Vui Van Cao và Hamid Reza Ronagh [23], thể hiện cụ thể qua đồ thị quan hệ mô men - độ cong của bê tông có và không có gia cường FRP, Hình 6.



Hình 5. Mô hình ứng suất trễ Takeda [21]



Hình 6. Đồ thị mô men - độ cong của kết cấu có và không có gia cường FRP của Vui Van Cao và Hamid Reza Ronagh [23]

3.2. Lựa chọn mô hình phân tích DI

Mô hình hư hại có thể chia làm hai loại cơ bản: không tích lũy và tích lũy. Lựa chọn mô hình phân tích hư hại tích lũy là một lựa chọn hợp lý hơn để đánh giá trạng thái hư hại của kết cấu chịu động đất. Theo Banon và Veneziano [4] đã sử dụng mô hình đơn giản là góc xoay tích lũy chuẩn hóa như là một DI, nó được thể hiện bằng tỷ lệ của tổng các góc xoay ngoài miền đàn hồi trong nửa chu kỳ; Park và Ang [17] đã đề xuất một mô hình phân tích DI kết hợp cả hai yếu tố biến dạng và năng lượng; Kunnath và cộng sự [10] sử dụng các ứng xử của mô men - độ cong để thay thế cho các biến dạng được đề xuất bởi Park và Ang [17]; Tabeshpour và cộng sự [20] đề xuất sử dụng các hệ số trọng lượng dựa trên số năng lượng được hấp thụ bởi các phân tử hoặc các bộ phận; Vui Van Cao và cộng sự [24] đã đề xuất một mô hình DI thể hiện qua chỉ số năng lượng được hấp thụ như sau:

$$D = \left(\frac{E_h}{E_h + E_{rec}} \right)^{\alpha \cdot (N-i)} \quad (5)$$

Trong đó: E_h - nhu cầu năng lượng, $E_{h,u}$ - khả năng hấp thụ năng lượng của kết cấu dưới tải trọng đơn, $E_{h,1collapse}$ - năng lượng tới hạn; $E_{h,1y}$ - năng lượng thu được của một chu kỳ; α - hệ

số điều chỉnh, lấy $\alpha = 0,06$; N - năng lượng tương đương với số chu kỳ bị sập đổ; i - năng lượng tương đương với số chu kỳ hiện tại; lấy $N = \frac{E_{h,1collapse}}{E_{h,1y}}$; $i = \frac{E_h}{E_{h,1y}}$.

3.3. Kiểm tra mô hình lý thuyết

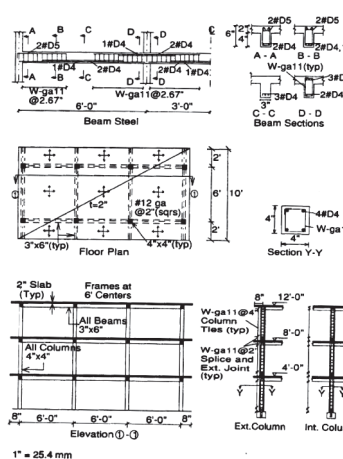
Một mô hình thí nghiệm khung ba tầng do Bracci và cộng sự [5] nghiên cứu được lựa chọn để kiểm chứng phân lý thuyết nêu trên.

3.3.1. Mô tả khung 3 tầng

Một khung thí nghiệm 3 tầng như Hình 7 với tải trọng động đất không được xét tới trong phân tích, kích thước và chi tiết cốt thép theo Hình 8, cường độ của bê tông là 27,2MPa và mô đun đàn hồi tương ứng với bê tông là 24200MPa. Đặc trưng cơ lý của bốn loại cốt thép sử dụng theo Bảng 2.



Hình 7. Mô hình khung 3 tầng Bracci và cộng sự [5]



Hình 8. Kích thước và cốt thép khung 3 tầng [5]

Bảng 2. Đặc trưng của cốt thép [5]

Cốt thép	Đường kính (mm)	Cường độ chảy dẻo (MPa)	Cường độ tới hạn (MPa)	Mô đun đàn hồi (MPa)	Biến dạng tới hạn
D4	5,715	468,86	503,34	214089,8	0,15
D5	6,401	262,01	373,33	214089,8	0,15
11ga	2,770	386,12	482,65	206160,5	0,13
12ga	3,048	399,91	441,28	205471	0,13

Tải trọng tĩnh được tính từ trọng lượng bản thân của sàn, dầm, cột và trọng lượng gắn vào mô hình như Hình 7, tổng trọng lượng của mỗi tầng là 120 KN theo nghiên cứu của Bracci và cộng sự [5].

3.3.2. Mô hình và kiểm tra

Khi phân tích tĩnh lực dọc tác dụng xuống cột được trình bày ở Bảng 3, các lực dọc này có xét đến sự dao động khi chịu động đất, mô men - độ cong cho tất cả các dầm, cột được tính như

mục 3.1, có xét ảnh hưởng của lực dọc. Tuy nhiên, để đơn giản trong bài báo này ảnh hưởng sự dao động của lực dọc đến mô men - độ cong được bỏ qua.

Mô hình trong SAP2000 [7] của khung ba tầng sử dụng phần tử phi tuyến LINK theo Hình 9, các phần tử phi tuyến LINK ứng xử trễ theo mô hình Takeda [21]. Kết quả trình bày ở Bảng 4.

Bảng 2. Lực dọc xuống cột

Tầng	Lực dọc tác dụng xuống cột (KN)	
	Cột biên	Cột giữa
1	30	60
2	20	40
3	10	20

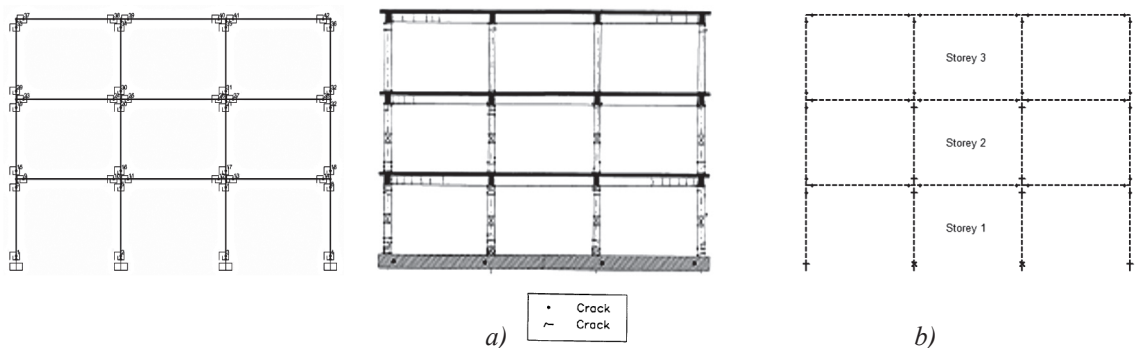
Bảng 3. So sánh tần số f (Hz)

Mode	Thí nghiệm [5]	Mô hình SAP
1	1,78	1,67
2	5,30	5,19
3	7,89	8,77

Phân tích kết cấu ngoài miền đàn hồi theo thời gian của khung ba tầng chịu động đất được tiến hành trong SAP2000. Trận động đất Taft xảy ra vào ngày 21 tháng 7 năm 1952 tại Lincoln ở California PEER [14] dùng trong thí nghiệm được sử dụng để phân tích, giá trị gia tốc nền PGA sử dụng trong phân tích ngoài miền đàn hồi là 0,3g tương ứng với cấp độ vừa của động đất. Kết quả phân tích được sử dụng để tính DI của khung BTCT. Hình 10 thể hiện mức độ hư hỏng của công trình khi chịu động đất Taft.

Bảng 4. Mức độ hư hại (DI) của Vui Van Cao và cộng sự [21]

Ký hiệu hư hại	Khoảng hư hại	DI
.	$> 0,00 \div 0,05$	Không ảnh hưởng
+	$0,05 \div 0,25$	Nhỏ
x	$0,25 \div 0,50$	Vừa
▲	$0,50 \div 0,75$	Nặng
●	$0,75 \div 1,00$	Sập đổ



Hình 9. Mô hình khung 3 tầng với phần tử phi tuyến LINK bằng SAP2000

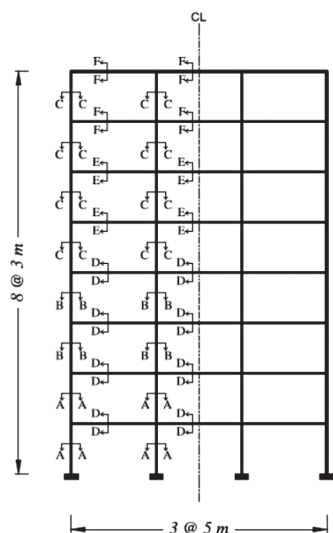
Hình 10. Hư hại của khung BTCT chịu trận động đất Taft 0,30g
a. Thí nghiệm theo Bracci và cộng sự [5]; b. Phân tích.

4. Phân tích số

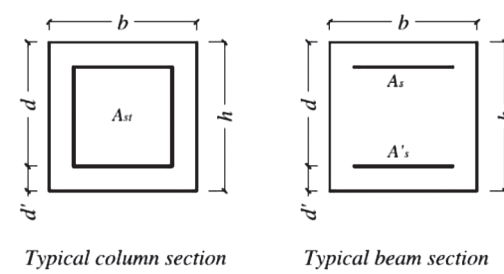
4.1. Mô tả khung tám tầng

Một khung tám tầng ba nhịp theo Hình 11, Hình 12 được chọn để phân tích DI trong bài báo này. Cốt thép chịu lực được sử dụng trong phân tích với cường độ chảy dẻo 420MPa và mô đun

đàn hồi tương ứng với cốt thép là 200GPa. Cường độ chịu nén của bê tông là 25MPa và mô đun đàn hồi tương ứng với bê tông là $4700 \cdot \sqrt{f'_c}$ MPa, cụ thể cốt thép được thể hiện ở *Bảng 6*. Đường kính cốt thép đai được dùng là 10mm. Thông tin cụ thể của khung tám tầng được trình bày trong nghiên cứu của Eslami và Ronagh [8].



Hình 11. Khung tám tầng [8]



Hình 12. Mặt cắt cột và dầm điển hình của khung tám tầng [8]

Bảng 5. Chi tiết cốt thép của khung tám tầng [8]

Mặt cắt	b (mm)	h (mm)	d (mm)	d' (mm)	A _{st} (mm ²)	A _s (mm ²)	A _s ' (mm ²)	Bước cốt đai (mm)
A-A	600	600	540	60	16Φ25	-	-	450
B-B	600	600	540	60	16Φ18	-	-	450
C-C	500	500	440	60	16Φ16	-	-	450
D-D	500	500	440	60	-	6 Φ25	4 Φ25	140
E-E	500	500	440	60	-	6 Φ22	4 Φ22	175
F-F	500	500	440	60	-	6 Φ18	3 Φ18	250

4.2. Mô hình khung tám tầng không có gia cường FRP

Tải trọng bao gồm tĩnh tải 30 kN/m và hoạt tải 10 kN/m, trọng lượng dùng để phân tích động đất là D + 0.25L theo nghiên cứu của Eslami và Ronagh [3]. Các trận động đất có cường độ lớn hơn 6,5; PGA lớn hơn 0,1g và thời gian động đất lớn hơn 40s được chọn để phân tích lịch sử thời gian ngoài miền đàn hồi, thể hiện trong *Bảng 6*.

Bảng 6. Số trận động đất dùng trong bài báo của Eslami và Ronagh [3]

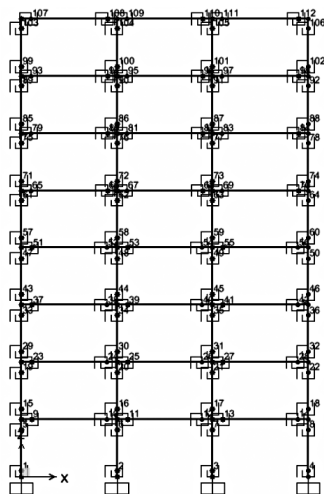
Tên động đất	Ký hiệu	Năm	Cường độ	PGA (g)
Kern Country	TAFT	1952	7,4	0,159
Landers	LAND	1992	7,3	0,130
Northridge	NORT	1994	6,7	0,345

Khung tám tầng được mô hình bởi SAP2000 bằng cách sử dụng phần tử phi tuyến LINK với các đặc trưng của phần tử phi tuyến LINK được xác định dựa vào phân tích mô men - độ cong và mô men - góc xoay cũng được trình bày trong mục 3.1. Lực dọc để phân tích mô men - góc xoay theo Bảng 8, mô hình phần tử phi tuyến LINK và mode dao động đầu tiên cho khung BTCT trong SAP2000 theo Hình 13, Hình 14.

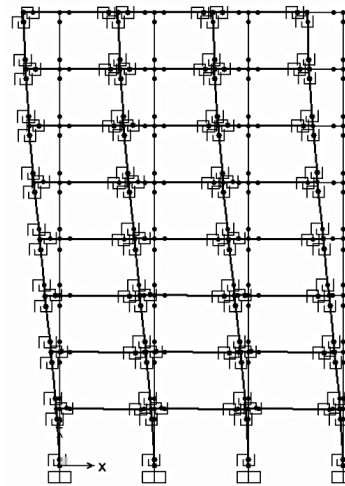
Chu kỳ dao động của khung được xác định từ mô hình SAP2000 là 1,30s xấp xỉ với chu kỳ dao động trong nghiên cứu của Eslami và Ronagh [8] là 1,28s.

Bảng 7. Lực dọc xuống cột khung khi phân tích tĩnh

Tầng	Lực dọc xuống cột (KN)	
	Cột biên	Cột giữa
1	- 982,00	- 1690,25
2	- 858,23	- 1469,40
3	- 731,93	- 1251,07
4	- 603,68	- 1034,69
5	- 475,06	- 818,69
6	- 354,93	- 610,70
7	- 233,46	- 404,04
8	- 110,63	- 198,75



Hình 13. Mô hình phân tử phi tuyến LINK



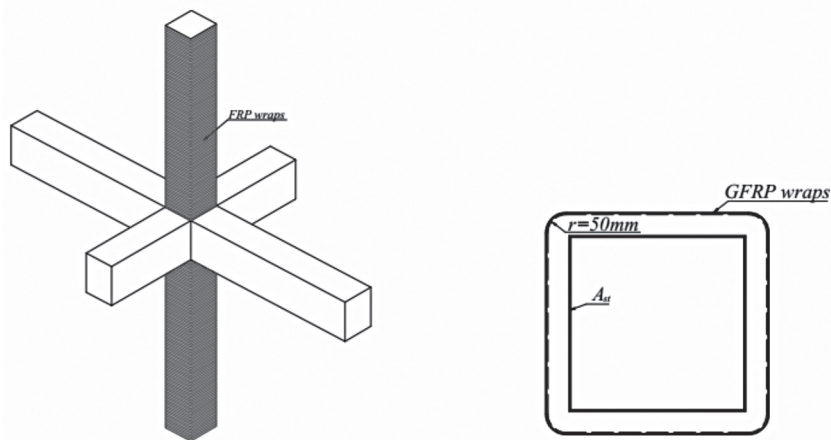
Hình 14. Mode dao động đầu tiên

4.3. Mô hình khung tám tầng gia cường GFRP

Gia cường vật liệu nhựa cốt sợi thủy tinh (GFRP) có mô đun đàn hồi nhỏ nhưng biên dạng dẻo cao, chi phí giá thành rẻ nên GFRP được chọn để gia cường khung BTCT tám tầng. Đặc trưng GFRP được chọn để gia cường thể hiện ở Bảng 9. Vị trí góc của cột được bo tròn bán kính 50 mm, quấn hai lớp GFRP quanh mỗi cột như Hình 15.

Bảng 8. Đặc trưng của GFRP theo Luca và cộng sự [11]

Cường độ chịu kéo, f_{fr} (MPa)	Mô đun đàn hồi, E_f (MPa)	Chiều dày, t_f (mm)
3241	72379	0.589



a) GFRP quấn quanh cột b) Vị trí bo góc cho cột bằng GFRP

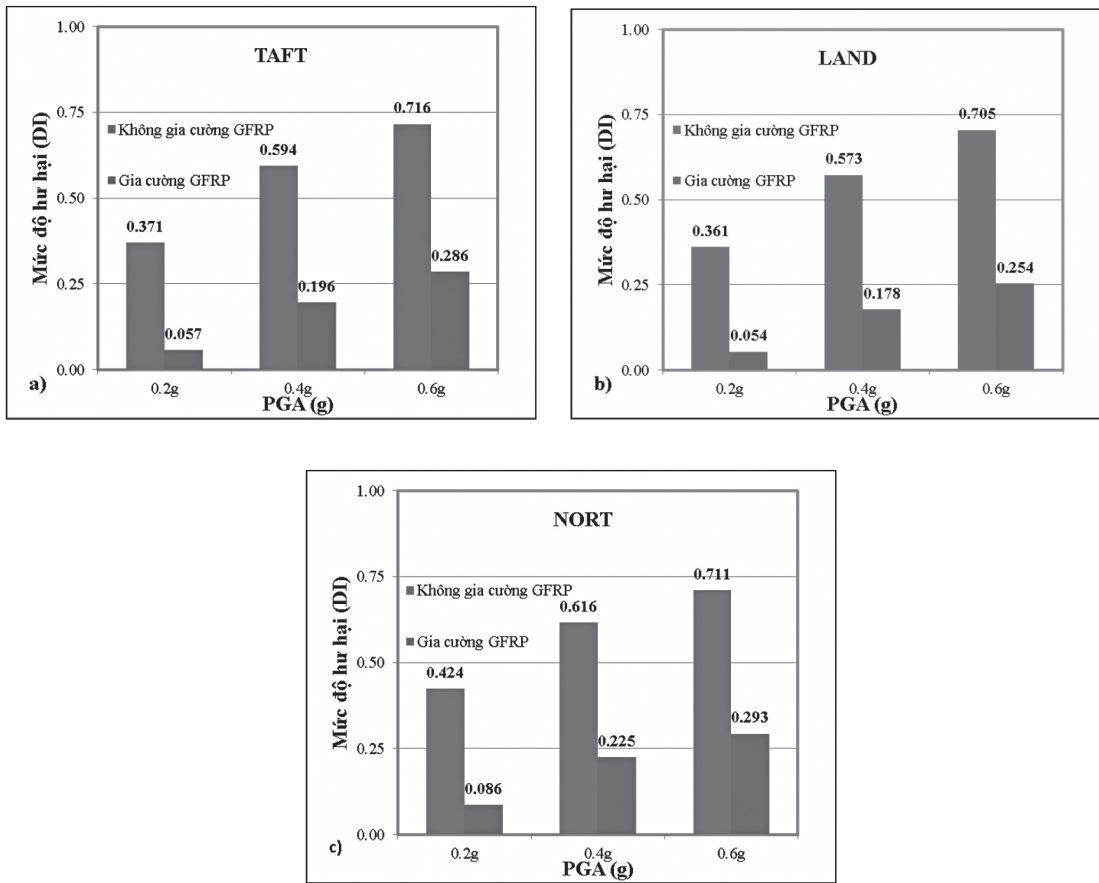
Hình 15. Gia cường GFRP cho cột theo Luca và cộng sự [11]

4.4. Phân tích DI của khung tám tầng

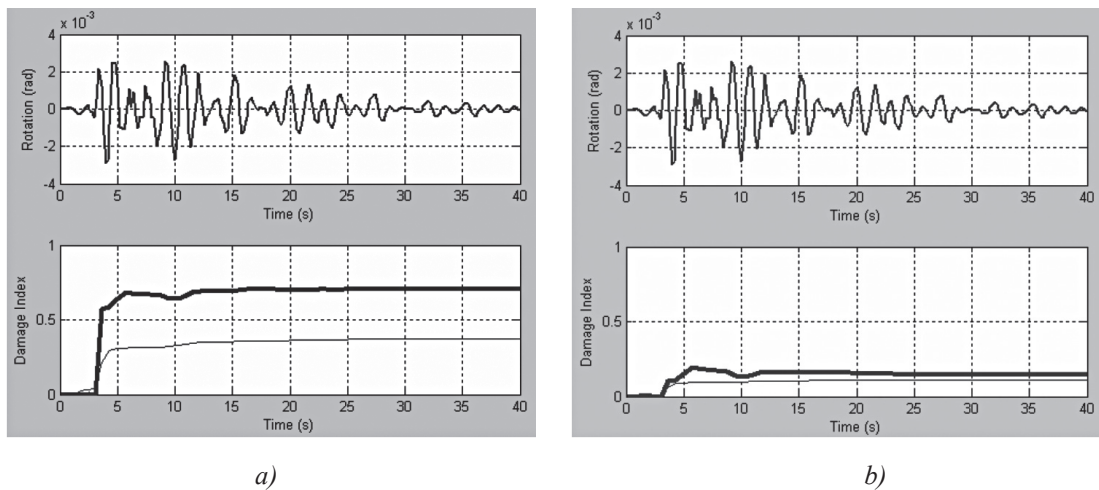
DI của khung có gia cường và không có gia cường GFRP được phân tích số bằng phần mềm MATLAB R2014a và có sử dụng kết quả phân tích từ SAP2000 có xét đến các trận động đất Taft, Land và Nort. Kết quả, khi cùng một giá trị PGA thì khung được gia cường GFRP có DI nhỏ hơn so với khung không gia cường GFRP và DI của khung được gia cường giảm xuống khoảng 2,42 đến 2,77 lần (khi PGA = 0,6g); 2,72 đến 3,32 lần (khi PGA = 0,4g); 4,93 đến 6,68 lần (khi PGA = 0,2g) theo *Bảng 10, Hình 16, Hình 17.*

Bảng 9. So sánh DI của mô hình khung không gia cường và có gia cường GFRP

Ký hiệu	DI không gia cường (max)			DI có gia cường (max)			So sánh chênh lệch (lần)		
	0,2g	0,4g	0,6g	0,2g	0,4g	0,6g	0,2g	0,4g	0,6g
Taft	0,371	0,594	0,716	0,057	0,196	0,286	6,50	3,03	2,50
Land	0,361	0,573	0,705	0,054	0,178	0,254	6,68	3,21	2,77
Nort	0,424	0,616	0,711	0,086	0,225	0,293	4,93	2,73	2,42



Hình 16. Độ giảm ID của khung có gia cường và không gia cường GFRP khi chịu các trận động đất

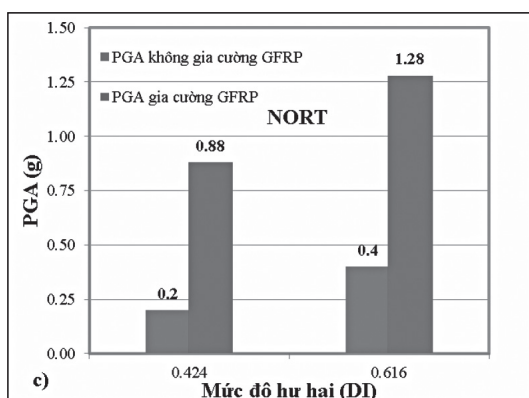
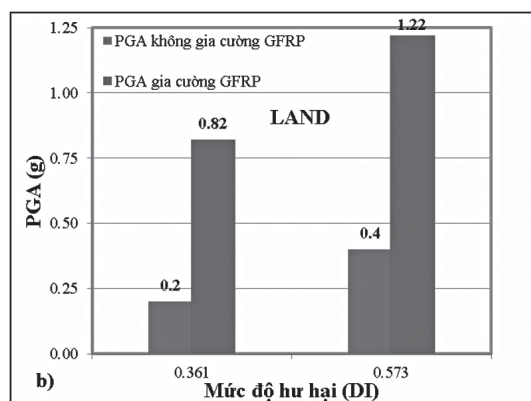
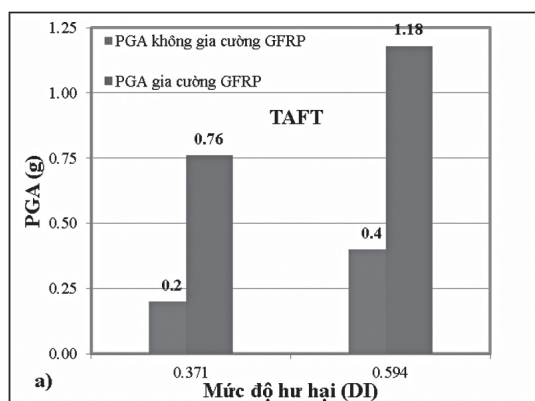


Hình 17. Quan hệ DI và thời gian tại vị trí chân cột số 2 do trận động đất NORT với $PGA = 0,6g$
 a. DI không gia cường; b. DI có gia cường GFRP

Giá trị DI bằng nhau, khung gia cường GFRP chịu được cường độ động đất mạnh hơn khung không gia cường theo các trận động đất Taft, Land và Nort. Kết quả, lớn hơn 2,95 lần (trận động đất Taft); 3,05 lần (trận động đất Land); 3,20 lần (trận động đất Nort) khi có và không có gia cường GFRP theo *Bảng 11, Hình 18*.

Bảng 10. Mức độ tăng PGA khi cùng DI

Ký hiệu	DI	PGA (không gia cường GFRP) (g)	PGA (có gia cường GFRP) (g)	So sánh PGA có gia cường GFRP/ không gia cường GFRP (lần)
Taft	0,371	0,20	0,76	3,80
	0,594	0,40	1,18	2,95
Land	0,361	0,20	0,82	4,10
	0,573	0,40	1,22	3,05
Nort	0,424	0,20	0,88	4,40
	0,616	0,40	1,28	3,20



Hình 18. Quan hệ mức độ tăng PGA và giá trị DI bằng nhau có gia cường GFRP

5. Kết luận

Bài báo đã trình bày kết quả DI của khung BTCT có và không có gia cường GFRP, được phân tích bằng phương pháp số bởi phần mềm MATLAB R2014a kết hợp với kết quả phân tích từ SAP2000 bằng phần tử phi tuyến LINK ứng xử trễ theo mô hình Takeda (1970) có xét đến các trận động đất Taft, Land và Nort.

Chu kỳ dao động của khung trong nghiên cứu này là 1,30s xấp xỉ với chu kỳ dao động trong nghiên cứu của Eslami và Ronagh là 1,28s.

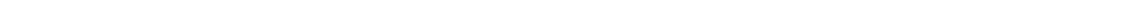
Giá trị DI của khung không gia cường lớn hơn 2,42 lần khung gia cường GFRP khi cùng chịu một trận động đất.

Với Giá trị DI bằng nhau, gia tốc nền PGA động đất lớn hơn 2,95 lần (trận động đất Taft); 3,05 lần (trận động đất Land); 3,20 lần (trận động đất Nort) khi có và không có gia cường GFRP.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ACI, *Building Code Requirements for Structural Concrete (ACI 318M-08) and Commentary*, (2008).
2. ACI: *Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening Concrete Structures*, Report by ACI Committee 440, American Concrete Institute, (2008).
3. Balsamo A, Colombo A, Manfredi G, Negro P, Prota A, *Seismic behavior of a full scale RC frame repaired using CFRP laminates*, Engineering Structures, pp. 769 - 780, (2005).
4. Banon H, Veneziano D, *Seismic safety of reinforced members and structures*, Earthquake Engineering & Structural Dynamics, (1982).
5. Bracci JM, Reinhorn AM, Mander JB, *Seismic retrofit of reinforced concrete buildings designed for gravity loads: performance of structural system*, ACI Structural Journal, (1995).
6. Bozorgnia Y, Bertero VV, *Evaluation of damage potential of recorded earthquake ground motion*, Seismological Research Letters, (2001).
7. Computers and Structures Inc. *SAP2000 Version 15.0.0*, (2010).
8. Eslami A, Ronagh HR, *Effect of FRP wrapping in seismic performance of RC buildings with and without special detailing - A case study*, Composites Part B: Engineering, pp. 1265 - 1274, (2013).
9. Kent DC, Park R. *Flexural members with confined concrete*. Journal of the Structural Division, (1971).
10. Kunnath SK, Reinhorn AM, Lobo RF. IDARC Version 3.0, *A Program for the Inelastic Damage Analysis of Reinforced Concrete Structures*, National Center for Earthquake Engineering Research, State University of New York at Buffalo, (1992).
11. Luca AD, Nardone F, Matta F, Nanni A, Lignola GP, Prota A, *Structural evaluation of fullscale FRP-confined reinforced concrete columns*, Journal of Composites for Construction, 15(1):112-23, (2011).
12. Lam L, Teng JG, *Design oriented stress strain model for FRP-confined concrete*. Construction and Building Materials, pp. 471 - 489, (2003).
13. Nguyễn Chí Thanh, Lê Mạnh Hùng, Phạm Ngọc Khánh, *Phân tích hiệu quả kỹ thuật giải pháp gia cường kết cấu bê tông cốt thép bằng vật liệu cốt sợi tổng hợp*, Tạp chí Khoa học kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường, (2011).
14. PEER ground motion database. <http://peer.berkeley.edu/peer> ground motion database.
15. Park R, Priestley MJN, Gill WD, *Ductility of square-confined concrete columns*, Journal of the Structural Division. 1982, (2016).

16. Paulay T, Priestley MJN, *Seismic design of reinforced concrete and masonry uildings*, New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore, John Wiley & Sons, (1992).
17. Park Y-J, Ang AH-S, *Mechanistic seismic damage model for reinforced concrete*, Journal of Structural Engineering, (1985).
18. Rocca S, Galati N, Nanni A, *Interaction diagram methodology for design of FRP-confined reinforced concrete columns*, Construction and Building Materials, 23(4):1508-20, (2009).
19. Sheikh SA, Houry SS, *Confined concrete columns with stubs*, ACI Structural Journal, (1993).
20. Tabeshpour MR, Bakhshi A, Golafshani AA, *Vulnerability and damage analyses of existing buildings*, 13th World Conference on Earthquake Engineering, pp. 1261 - 1290, (2004).
21. Takeda T, Sozen MA, Nielsen NN, *Reinforced concrete response to simulated earthquakes*, Journal of the Structural Division, pp. 2557 - 2573, (1970).
22. Vui Van Cao, Hamid R. Ronagh, *Reducing the potential seismic damage of reinforced concrete frames using plastic hinge relocation by FRP*, Composites Part B: Engineering, pp. 688-696, (2014).
23. Vui Van Cao và Hamid Reza Ronagh, *Reducing the seismic damage of reinforced concrete frames using FRP confinement*, Composite Structures, pp. 403-415, (2014).
24. Vui Van Cao, Hamid R. Ronagh, Mahmud Ashraf, Hassan Baji, *A new damage index for reinforced concrete structures*, Journal of Earthquakes and Structures, pp. 581-609. (2014).



KHẢO SÁT MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐIỆN DI ISOZYME AMYLASE, ESTERASE Ở LÁ LÚA VÀ PHỔ ĐIỆN DI ISOZYME AMYLASE, ESTERASE CỦA MỘT SỐ GIỐNG LÚA CHỊU MẶN

TRƯƠNG THỊ HUỆ

Khoa Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Trong kỹ thuật điện di isozyme, có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự phân tách và hiện băng isozyme. Để xác định các điều kiện thích hợp cho quá trình điện di isozyme, một số yếu tố như nồng độ gel polyacrylamide, thành phần và nồng độ cơ chất, hiệu điện thế và thời gian chạy điện di đã được khảo sát. Dữ liệu thu được cho thấy isozyme amylase, esterase cần điện di trên gel polyacrylamide 2 lớp không biến tính có nồng độ gel tách là 12%T. Quá trình điện di được thực hiện với hiệu điện thế ở gel cô là 90V và gel tách là 130V trong thời gian 200 phút. Để hiện băng isozyme esterase, bản gel được ủ với nồng độ cơ chất α -naphthyl acetate 0,05% và β -naphthyl acetate 0,04%. Đối với isozyme amylase, trong thành phần gel tách có thêm tinh bột với nồng độ cuối là 0,2%. Áp dụng các điều kiện đã được thiết lập, chúng tôi đã xác định được phổ isozyme amylase và esterase của một số giống lúa chịu mặn.

Từ khóa: Phổ isozyme lá lúa, isozyme amylase, isozyme esterase, điện di gel polyacrylamide.

ASBTRACT

Investigation of a Number of Factors Affecting Electrophoresis of Amylase, Esterase Isozymes and Electrophoretic Profile of Amylase, Esterase Isozymes of Some Salt Tolerant Rice Varieties

In isozyme electrophoresis, there are many factors that affect the separation of isozymes. To determine the suitable conditions for isozyme electrophoresis, several factors such as polyacrylamide gel concentration, composition and concentration of substrate, voltage and electrophoresis time were investigated. The data showed that the amylase, esterase isozymes are separated on 2-layer polyacrylamide gel without denaturation with the separating gel of 12%T. The electrophoresis was performed with a voltage of 90V in stacking gel and a 130V separating gel for a period of 200 minutes. For esterase isozyme, the gel was incubated with 0.05% α -naphthyl acetate and 0.04% β -naphthyl acetate. For amylase isozyme, the separating gel is added starch with a final concentration of 0.2%. Applying established conditions, we determined the amylase and esterase isozyme spectrum of some saline tolerant rice varieties.

Keywords: Isozyme profile from rice leaves, amylase isozyme, esterase isozyme, polyacrylamide gel electrophoresis.

1. Mở đầu

Điện di là một trong số các phương pháp được sử dụng phổ biến nhất trong các nghiên cứu hóa sinh nhằm phân tách các hợp chất. Cơ sở của điện di chính là sự di chuyển khác nhau của các phân tử mẫu tích điện trong dung dịch dưới tác dụng của điện trường [5, 6].

*Email: truongthihue@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 15/5/2017; Ngày nhận đăng: 9/6/2017

Trong chọn tạo giống lúa, kỹ thuật điện di giúp phát hiện nhanh những tính chất nổi bật như mùi thơm, protein, amylase hay khả năng chống chịu với điều kiện ngoại cảnh bất lợi... Trong đó, điện di phân tích isozyme trên gel polyacrylamide 2 lớp không biến tính đã được ứng dụng thành công trong việc xác nhận con lai (Loschiaro và cộng sự, 1983), phát hiện các biến dị soma (Lasner và Orton, 1983), ước lượng biến dị di truyền trong quần thể, nghiên cứu quan hệ chủng loại phát sinh (Crawford, 1982), kiểm tra mức độ thuần chủng, phân loại các giống cây trồng... [1, 2, 3, 4, 7]. Tuy nhiên, trong quá trình điện di isozyme, điều kiện điện di ảnh hưởng rất lớn đến sự phân tách và hiện băng isozyme trên gel polyacrylamide [6]. Vì vậy, chúng tôi tiến hành khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện di isozyme amylase và esterase nhằm tìm ra điều kiện tối ưu cho phân tích điện di isozyme ở lá lúa.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Các giống lúa được dùng trong nghiên cứu bao gồm AS996, OM6922, OM136, VD8 (có nguồn gốc từ Viện lúa Đồng bằng sông Cửu Long) được lấy từ Trung tâm giống cây trồng Bình Định. Trong đó, giống đối chứng dương (AS996) được xác định là giống chống chịu mặn tốt và giống đối chứng âm (VD8) là giống mẫn cảm với mặn được dùng làm đối chứng trong phân tích tính đa hình của phổ băng isozyme. Giống lúa OM136 và giống OM6922 hiện nay được trồng khảo nghiệm ở một số vùng nhiễm mặn của Bình Định.

Acrylamide, bis-acrylamide, glycine, tinh bột, sucrose được mua từ Biobasic; N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TEMED), ammonium persulfate (APS), natri acetate được mua từ Sigma; tris-base, β -mercaptoethanol, ethanol, α -naphthyl acetate và β -naphthyl acetate, fast blue B salt được mua từ Merck.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị mẫu lúa

Hạt lúa nảy mầm được gieo vào chậu có bổ sung dung dịch dinh dưỡng Yoshida [11], chiếu sáng tự nhiên (12 giờ/ngày), nhiệt độ trung bình 25-30°C. Cây lúa được 7 ngày tuổi, thu hái phần lá, xử lý sơ bộ bằng cách lau sạch với cồn 96° để trích ly enzyme.

2.2.2. Tách chiết enzyme từ lá lúa

Enzyme thô được tách chiết bằng cách nghiền với dung dịch gồm sucrose 5% và β -mercaptoethanol 1%. Dịch nghiền được ly tâm 2 lần với tốc độ 13.000 vòng/phút trong thời gian 10 phút ở nhiệt độ 4°C. Dịch nổi chứa enzyme được bảo quản ở -20°C.

2.2.3. Điện di isozyme trên gel polyacrylamide

Cách thức điện di isozyme khắt khe hơn rất nhiều so với điện di protein. Điện di được thực hiện trong điều kiện lạnh ở tất cả các khâu nhằm hạn chế tối đa sự biến tính của enzyme có thể xảy ra từ khâu tách chiết, bảo quản dịch chiết, đệm điện di đến khâu chạy điện di cũng được thực hiện trong tủ lạnh chuyên dụng hoặc nếu điều kiện không cho phép có thể điện di trong ngăn mát tủ lạnh thông thường [6].

Enzyme amylase và esterase được chạy điện di trên gel polyacrylamide 2 lớp, không biến tính (Laemmli, 1970) với gel cô và gel tách có nồng độ thích hợp đối với từng enzyme [5]. Riêng enzyme amylase, trong thành phần gel tách có thêm cơ chất là tinh bột. Tiến hành chạy điện di với cường độ dòng điện và hiệu điện thế phù hợp; thời gian điện di tùy thuộc từng enzyme.

Sau khi kết thúc quá trình điện di, bản gel được ủ với thời gian là 30 phút ở nhiệt độ 37°C trong dung dịch nhuộm theo nguyên tắc chung như sau:

Enzyme	Cơ chất tương ứng	Hệ đệm nhuộm	Thuốc nhuộm
Amylase	Tinh bột	Natri acetate 100mM, pH 5,5	I ₂ và KI
Esterase	α-naphtyl acetate β-naphtyl acetate	Tris-HCl 50mM, pH 7,1	Fast blue B salt

Phân tích phổ điện di

Vị trí băng isozyme được xác định bằng tốc độ di chuyển tương đối R_f (relative mobility/retention factor), biểu thị bằng tỷ lệ giữa khoảng cách di chuyển được của cấu tử protein so với khoảng cách di chuyển của chỉ thị màu.

$$R_f = \frac{l}{L}$$

Với l là khoảng cách (cm) từ vị trí chạy (giếng) đến vị trí băng isozyme.

L là khoảng cách (cm) từ vị trí chạy đến vạch chỉ thị màu đánh dấu.

2.2.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện di isozyme amylase, esterase

Amylase là một hệ enzyme rất phổ biến trong giới sinh vật, các enzyme này thuộc nhóm enzyme thủy phân, xúc tác phân giải liên kết nội phân tử trong nhóm polysaccharide với sự tham gia của nước. Amylase thủy phân tinh bột, glycogen và dextrin thành glucose, maltose và dextrin hạn chế.

Esterase là enzyme có sự đa hình lớn, được dùng để đánh giá mức độ giống nhau về mặt di truyền trong các nhóm thực vật. Sự phân tách các băng isozyme esterase rõ ràng sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho sự phân tích tính đa hình của enzyme [2, 4].

Điều kiện điện di ảnh hưởng lớn đến kết quả điện di. Nếu điều kiện điện di không phù hợp với enzyme sẽ làm các băng isozyme bị cong, hoặc enzyme bị biến tính. Đồng thời nó cũng có thể làm cho các băng isozyme không phân tách rõ ràng.

2.2.4.1. Khảo sát nồng độ gel

Nồng độ gel ảnh hưởng rất lớn đến sự phân tách các băng protein trên gel. Vì nồng độ gel tỷ lệ nghịch với kích thước lỗ gel, nên mỗi nồng độ gel cho phép phân tách protein có trọng lượng phân tử xác định [6].

Để phổ băng isozyme của lúa được phân tách rõ ràng và đầy đủ trên gel, chúng tôi đã khảo sát nồng độ gel tách cho phù hợp với enzyme amylase và esterase của lá lúa. Chúng tôi tiến hành thử nghiệm bằng cách điện di cùng một mẫu enzyme trên các bản gel có nồng độ gel phân tách khác nhau. Nồng độ của gel cô được giữ nguyên là 4%T, nồng độ của gel tách được thay đổi lần

lượt là 12%T và 14%T. Quá trình điện di được thực hiện với hiệu điện thế gel cô là 90V và gel tách là 130V với thời gian 200 phút. Mẫu sử dụng trong thí nghiệm khảo sát điều kiện điện di là mẫu được tách chiết theo quy trình tốt nhất [9], có cải tiến.

2.2.4.2. Ảnh hưởng của hiệu điện thế dòng điện đến sự phân tách isozyme

Trong quá trình điện di, hiệu điện thế ảnh hưởng lớn đến sự phân tách phổ băng isozyme. Nếu hiệu điện thế không phù hợp với enzyme thì có thể làm cho protein bị khuếch tán, băng enzyme bị cong hoặc enzyme bị biến tính [5].

Trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành điện di mẫu trên gel polyacrylamide với gel cô 4%T và gel tách 12% ở 200 phút và khảo sát hiệu điện thế như trong bảng 1 nhằm chọn ra điều kiện điện di thích hợp đối với enzyme lá lúa.

Chỉ tiêu theo dõi: hình dạng các băng enzyme và sự phân tách các băng trên gel.

Bảng 1. Hiệu điện thế cho điện di amylase, esterase lá lúa trên gel polyacrylamide

Thí nghiệm	Hiệu điện thế	
	Gel cô	Gel phân tách
1	90 V	130 V
2	90 V	150 V

2.2.4.3. Ảnh hưởng của thời gian chạy điện di đến sự phân tách isozyme

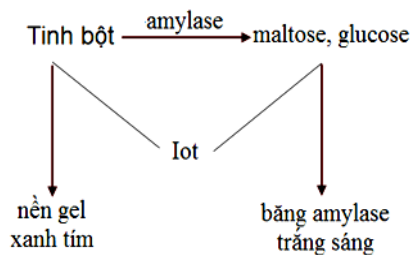
Thời gian chạy điện di là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân tách của các băng isozyme. Thời gian chạy quá ít thì các băng sẽ không được phân tách còn điện di với thời gian quá lâu thì có thể protein bị khuếch tán nên phân tách không tốt.

Chúng tôi tiến hành theo dõi tốc độ dịch chuyển của các phân tử esterase, amylase dựa vào chỉ thị vạch sắc tố. Ở điều kiện thứ nhất là quá trình điện di được kết thúc khi vạch sắc tố vừa chạy khỏi bản gel (khoảng 150 phút) và ở điều kiện thứ hai là quá trình điện di được kết thúc khi vạch sắc tố chạy đến cuối bản gel sau đó điện di thêm 50 phút (tổng thời gian khoảng 200 phút).

2.2.4.4. Khảo sát thành phần và nồng độ của cơ chất trong phản ứng hiện băng enzyme

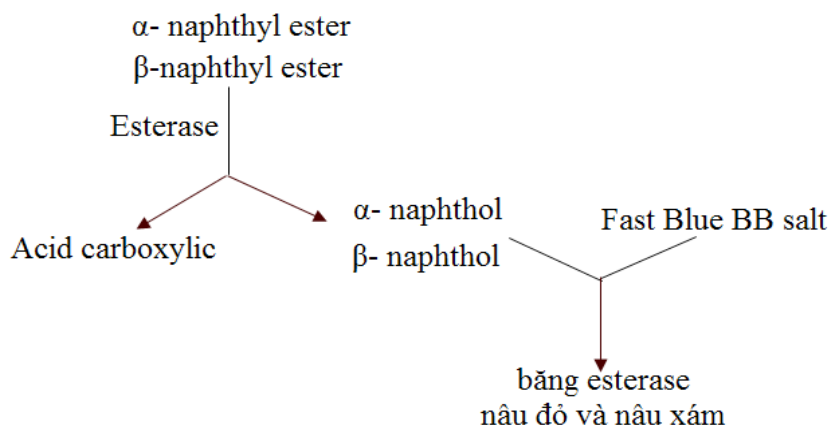
Để hiện băng enzyme, dựa vào phản ứng giữa sản phẩm thủy phân và chất nhuộm màu đặc hiệu. Nếu hàm lượng cơ chất không đủ thì băng isozyme sẽ mờ còn hàm lượng cơ chất quá lớn sẽ ức chế phản ứng enzyme. Vì vậy, thành phần và nồng độ của cơ chất có ảnh hưởng rất lớn đến độ rõ nét của các băng enzyme.

Đối với isozyme amylase, cơ chế hiện màu các băng amylase như sau:



Vì vậy, chúng tôi tiến hành thử nghiệm nồng độ cơ chất tinh bột trong thành phần của gel tách với nồng độ cuối là 0,1% và 0,2%.

Đối với isozyme esterase, cơ chế hiện màu các băng esterase như sau:



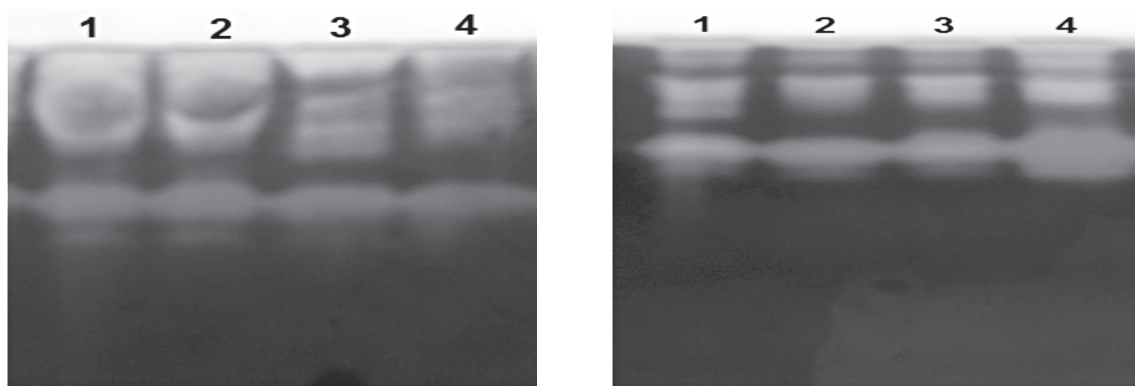
α -naphthyl là cơ chất phổ biến nhất đối với một số isozyme esterase, còn một số isozyme esterase đặc hiệu với cơ chất β -naphthyl. Vì vậy đối với lúa, chúng tôi cần thử nghiệm cả 2 thành phần cơ chất này với hàm lượng khác nhau để xác định nồng độ thích hợp cho sự hiện băng đặc hiệu của các isozyme esterase.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định các điều kiện thích hợp cho quá trình điện di isozyme

3.1.1. Ảnh hưởng của hiệu điện thế dòng điện đến sự phân tách các băng isozyme

Độ linh động hoặc tốc độ chuyển động của phân tử mẫu tăng lên khi hiệu điện thế và điện tích của phân tử tăng lên và ngược lại. Nếu điện áp được cấp cho hệ thống cao sẽ sinh ra lượng nhiệt vượt quá mức cho phép (lượng nhiệt sinh ra do dòng lớn) có thể sẽ làm các băng isozyme bị cong, hoặc enzyme bị biến tính. Đồng thời nó cũng có thể làm cho các băng isozyme không phân tách rõ ràng [6]. Vì vậy hiệu điện thế có ảnh hưởng rất lớn đến sự phân tách các băng isozyme.



A

B

Hình 1. Phổ isozyme amylase của các giống lúa thí nghiệm
A. Điện di với hiệu điện thế 150V; B. Điện di với hiệu điện thế 130V
Giếng 1-4: Amylase từ dịch chiết ở lúa của các giống lúa

Trong quá trình điện di isozyme amylase, esterase trên gel polyacrylamide, hiệu điện thế giữa gel cô và gel tách là khác nhau. Hiệu điện thế gel cô được duy trì là 90V, thấp hơn hiệu điện thế của gel tách bởi vì gel cô có tác dụng khi cho mẫu đi qua sẽ được cô lại thành một băng mảnh do được kẹp giữa ion chloride và glycinate khi chúng chuyển động qua lớp gel cô. Nhờ nồng độ gel cô thấp, lỗ gel lớn nên có rất ít can thiệp của gel vào sự dịch chuyển của các phân tử mẫu có kích thước lớn [5]. Sự phân tách các băng isozyme phụ thuộc rất nhiều vào hiệu điện thế ổn định ở gel tách. Vì vậy, chúng tôi tiến hành khảo sát quá trình điện di ở gel tách với hiệu điện thế 150V và 130V.

Với hiệu điện thế gel tách là 150V, kết quả ở hình 1A cho thấy các băng isozyme bị cong và không sắc nét. Hiệu điện thế cao sẽ làm cho các phân tử mẫu chạy quá nhanh, khuếch tán mạnh nên các băng enzyme không thẳng hàng. Vì vậy, chúng tôi đã giảm hiệu điện thế gel tách xuống còn 130V, các băng amylase xuất hiện thẳng và rõ nét hơn (hình 1B).

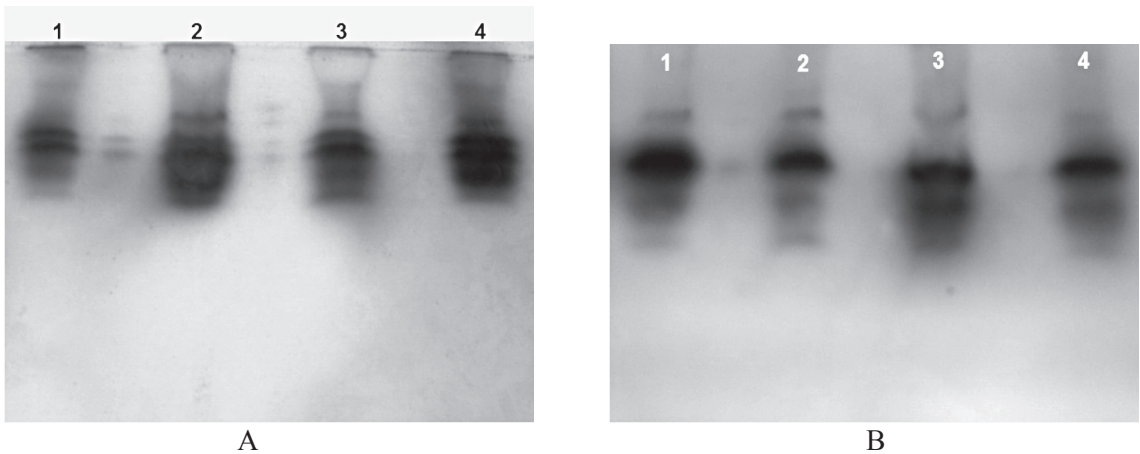
Từ thực nghiệm, chúng tôi đã chọn hiệu điện thế phù hợp đối với gel tách là 130V khi điện di isozyme amylase trên gel polyacrylamide. Trọng lượng phân tử của enzyme esterase và amylase không chênh lệch quá lớn khi điện di trên gel, nên chúng tôi chọn điều kiện hiệu điện thế cho esterase cũng là 90V đối với gel cô và 130V đối với gel tách.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian chạy điện di đến phổ băng isozyme

Thời gian chạy điện di là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân tách của các băng isozyme esterase. Ở điều kiện thời gian điện di 150 phút, kết quả ở hình 2A cho thấy rằng các băng esterase chưa được phân tách, tính đa hình của isozyme chưa thể hiện rõ nên rất khó nhận biết sự khác nhau về phổ băng isozyme esterase giữa các giống lúa nghiên cứu.

Ở điều kiện thời gian điện di 200 phút, kết quả ở hình 2B cho thấy các băng esterase được phân tách rõ hơn, có thể thấy được nhiều băng isozyme esterase sau khi nhuộm màu với thuốc nhuộm Fast blue B salt.

Từ kết quả thực nghiệm, chúng tôi chọn thời gian điện di cho esterase là 200 phút để tiến hành các thí nghiệm sau.

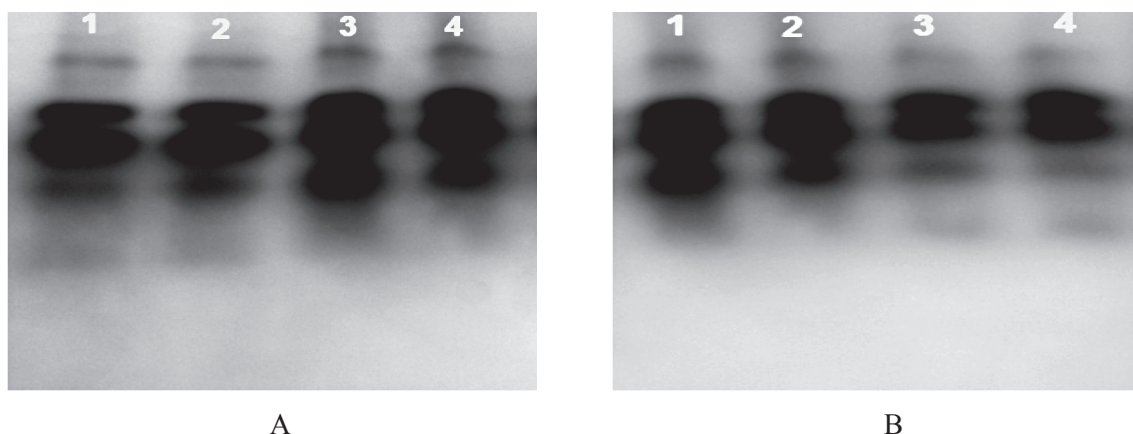


Hình 2. Phổ isozyme esterase của các giống lúa thí nghiệm
A. Thời gian điện di là 150 phút; B. Thời gian điện di 200 phút
Giống 1-4: Esterase từ dịch chiết ở lá lúa của các giống lúa

Trọng lượng phân tử của enzyme esterase và amylase không chênh lệch quá lớn khi điện di trên gel, nên chúng tôi chọn thời gian chạy điện di cho 2 enzyme này như nhau.

3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ gel đến sự phân tách isozyme amylase, esterase lá lúa

Qua nhiều lần chạy điện di isozyme amylase, esterase, chúng tôi đã thay đổi nồng độ gel tách cho phù hợp. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng ở điều kiện hiệu điện thế gel cố định là 90V, gel tách là 130V và cường độ dòng điện không đổi, isozyme amylase, esterase phân tách tốt ở nồng độ gel từ 12%T - 14%T. Mặt khác, khả năng phân tách các băng isozyme amylase và esterase không thay đổi nhiều ở nồng độ gel từ 12% T - 14% T (hình 3A, 3B). Do đó, chúng tôi sử dụng gel tách 12%T để tiến hành điện di isozyme amylase, esterase cho các thí nghiệm sau nhằm tiết kiệm kinh phí.

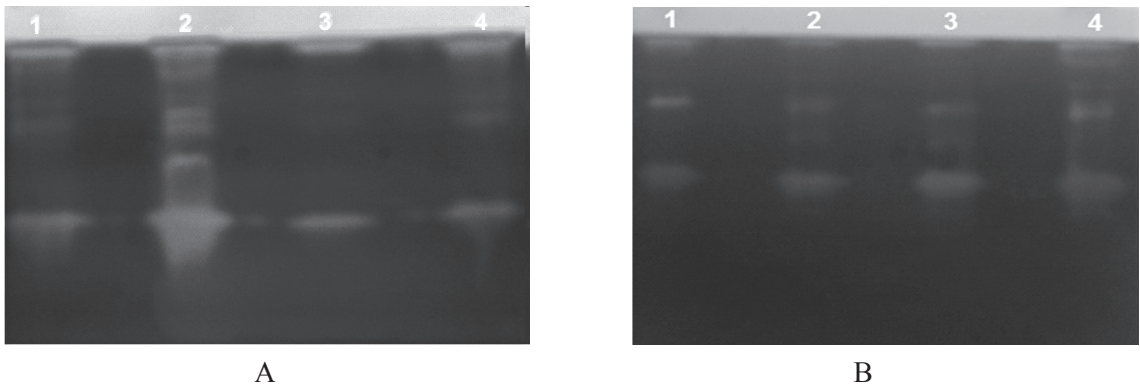


Hình 3. Phổ isozyme esterase của các giống lúa thí nghiệm

A. Điện di trên gel polyacrylamide 12%T; B. Điện di trên gel polyacrylamide 14%T
Giếng 1-4: Esterase từ dịch chiết ở lá lúa của các giống lúa

3.1.4. Ảnh hưởng của cơ chất tinh bột trong thành phần gel polyacrylamide đến phổ isozyme amylase

Cơ chất đặc hiệu của amylase là tinh bột. Các băng isozyme amylase sẽ được hiện màu dựa vào phản ứng đặc hiệu giữa sản phẩm thủy phân tinh bột với thuốc thử Iot. Nền gel chứa tinh bột được nhuộm thuốc thử sẽ có màu xanh tím đặc trưng, tuy nhiên những vị trí có isozyme amylase sẽ xuất hiện những băng màu trắng trên nền gel xanh tím bởi vì ở những vị trí này amylase tiến hành phản ứng thủy phân tinh bột trong thành phần của gel tách. Chính vì thế, thành phần cơ chất tinh bột sẽ có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình điện di phát hiện băng amylase. Nếu nồng độ tinh bột quá lớn thì quá trình thủy phân tinh bột xảy ra không hoàn toàn do lượng amylase quá ít trong mẫu. Còn nếu nồng độ tinh bột quá ít, bản gel có màu nhạt khi bắt màu thuốc thử Iot nên sự tương phản giữa các băng amylase và nền gel không lớn vì vậy rất khó phát hiện các băng amylase [8, 10]. Ở đây, chúng tôi tiến hành khảo sát 2 loại nồng độ tinh bột bao gồm tinh bột có nồng độ cuối là 0,1% và tinh bột 0,2% trong thành phần bản gel polyacrylamide.



Hình 4. Phổ isozyme amylase của các giống lúa thí nghiệm

A. Gel tách có nồng độ cơ chất tinh bột 0,1%; B. Gel tách có nồng độ cơ chất tinh bột 0,2%
Giếng 1-4: Amylase từ dịch chiết ở lá lúa của các giống lúa

Cùng một nguồn enzyme và các điều kiện điện di tương tự, đối với bản gel có thành phần tinh bột 0,1%, kết quả ở hình 2A cho thấy các băng isozyme amylase màu trắng xuất hiện trên nền gel màu vàng nhạt nhưng không rõ nét, số lượng các băng isozyme amylase còn ít. Điều này có thể là do hàm lượng cơ chất tinh bột còn ít dẫn tới sản phẩm phản ứng thủy phân sẽ ít nên khi tác dụng với thuốc nhuộm Iot thì các băng isozyme có màu trắng mờ trên nền gel màu vàng nhạt, không có sự tương phản rõ rệt giữa màu sắc bản gel và phổ băng amylase.

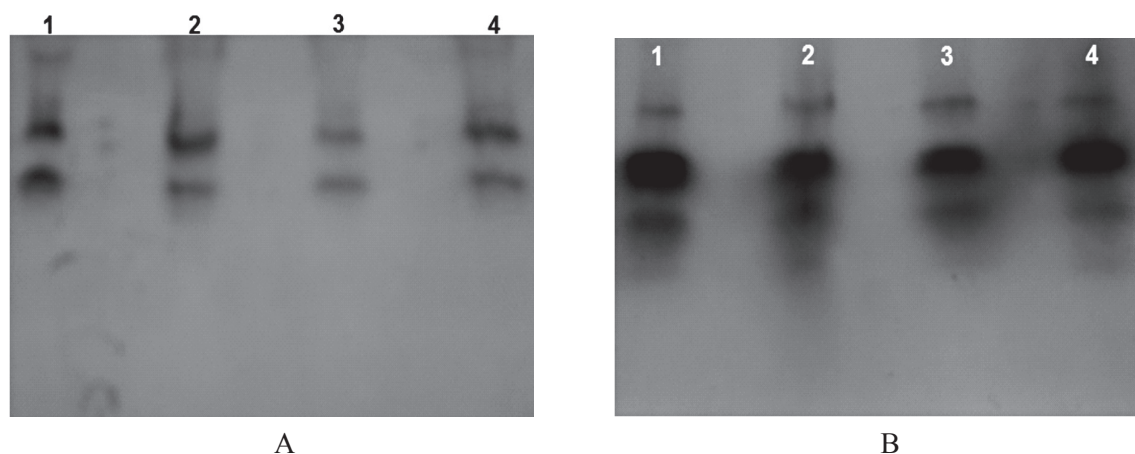
Đối với bản gel có thành phần tinh bột 0,2%, chúng tôi thấy rằng lượng enzyme trong mẫu vẫn đủ để phân giải một lượng tinh bột lớn hơn. Vì vậy, kết quả là hiện rõ các băng isozyme amylase trắng sáng trên nền gel màu xanh tím đậm, số lượng các băng isozyme cũng nhiều hơn so với bản gel có hàm lượng tinh bột 0,2% khi nhuộm màu với thuốc thử Iot (hình 2B).

Từ kết quả thực nghiệm, chúng tôi chọn nồng độ tinh bột 0,2% trong thành phần của bản gel để phát hiện phổ băng amylase bằng điện di trên gel polyacrylamide ở các giống lúa nghiên cứu.

3.1.5. Ảnh hưởng của thành phần và nồng độ cơ chất đến phổ isozyme esterase

Như đã trình bày trong phần phương pháp mục 2.4.3, α -naphthyl acetate là cơ chất phổ biến nhất đối với một số isozyme esterase, còn một số isozyme esterase đặc hiệu cơ chất β -naphthyl acetate [8]. Vì vậy, trong một số trường hợp dung dịch nhuộm có cả α -naphthyl acetate và β -naphthyl acetate. Nếu một trong hai thành phần cơ chất có nồng độ không thích hợp thì sau khi nhuộm bằng Fast blue B salt, có thể không hiện được tất cả các băng isozyme esterase. Sự hiện băng isozyme esterase là kết quả của phản ứng màu giữa sản phẩm phân giải của esterase với một lượng cơ chất đủ lớn.

Chúng tôi đã thử nghiệm phản ứng giữa esterase với α -naphthyl acetate 0,04% và β -naphthyl acetate 0,04%. Kết quả sau khi nhuộm cho thấy bản gel chỉ có 2 băng màu nâu đỏ xuất hiện, thể hiện sự kết hợp giữa sản phẩm phân giải cơ chất β -naphthyl acetate với thuốc thử Fast Blue B salt (hình 5A).



Hình 5. Phổ isozyme esterase của các giống lúa thí nghiệm

A. Cơ chất α -naphthyl acetate 0,04% và β -naphthyl acetate 0,04%; B. Cơ chất α -naphthyl acetate 0,05% và β -naphthyl acetate 0,04%.

Giếng 1-4: Esterase từ dịch chiết ở lá lúa của các giống lúa

Sau đó, chúng tôi đã tăng nồng độ α -naphthyl acetate đến 0,05% và giữ nguyên β -naphthyl acetate 0,04%. Sau khi nhuộm bản gel với thuốc thử Fast Blue B salt, kết quả cho thấy ngoài các băng màu nâu đỏ đặc trưng cho β -naphthyl acetate còn xuất hiện băng màu nâu xám đặc hiệu, đây là sự kết hợp giữa sản phẩm phân giải cơ chất α -naphthyl acetate với thuốc thử Fast Blue B salt (hình 5B).

3.2. Thiết lập các điều kiện cho điện di isozyme amylase, esterase trên gel polyacrylamide

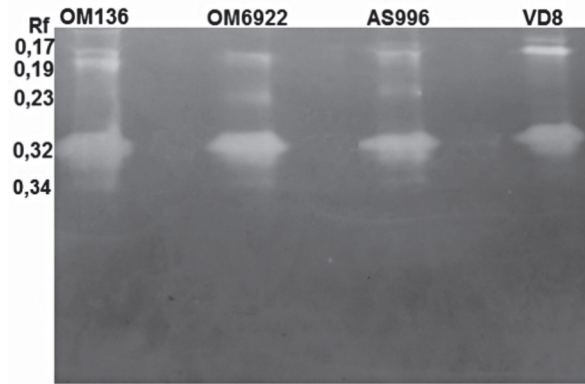
Isozyme amylase, esterase được điện di trên gel polyacrylamide 2 lớp không biến tính có nồng độ gel tách là 12%T. Quá trình điện di được thực hiện với hiệu điện thế ở gel cô là 90V và gel tách là 130V trong thời gian 200 phút.

Để hiện băng isozyme esterase, bản gel được ủ với nồng độ cơ chất α -naphthyl acetate đến 0,05% và β -naphthyl acetate 0,04%. Đối với isozyme amylase, trong thành phần gel tách có thêm tinh bột với nồng độ cuối là 0,2%.

3.3. Phổ isozyme amylase của một số giống lúa nghiên cứu

3.3.1. Phổ điện di isozyme amylase trong cây mạ lúa

Áp dụng cách thức điện di isozyme amylase đã được thiết lập, chúng tôi đã tiến hành phân tích phổ điện di isozyme amylase ở các giống lúa nghiên cứu.



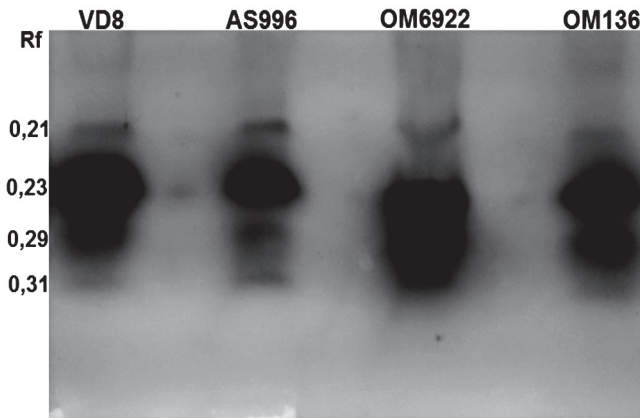
Hình 6. Phổ isozyme amylase của 3 giống lúa chịu mặn có so sánh với giống lúa miễn cảm với mặn

Qua hình 6, chúng tôi thấy rằng phổ isozyme amylase ở cả 4 giống đều giống nhau ở băng Rf 0,32, giống OM6922 và giống AS996 có biến dị điện di isozyme amylase hoàn toàn giống nhau đều có 3 băng rõ nét là Rf 0,19, Rf 0,23 và Rf 0,32. Tương tự, giống OM136 và giống VD8, các isozyme amylase có độ di động tương đối như nhau, có cùng Rf 0,17, Rf 0,19 và Rf 0,32. Riêng giống miễn cảm với mặn (giống VD8) không có băng cuối Rf 0,34. Điều này cho thấy có sự khác nhau về phổ băng isozyme amylase giữa giống miễn cảm với mặn và các giống chịu mặn nghiên cứu.

Chúng ta có thể thấy rằng ngoài các băng chính thì giống VD8 và giống OM136 còn có thêm băng Rf 0,17 rất mờ, có thể chỉ thị isozyme Rf 0,17 liên quan đến tính miễn cảm với mặn ở 2 giống lúa này.

Kết quả phân tích trên đây có thể nói rằng các giống lúa thí nghiệm đều có số lượng băng isozyme amylase dao động từ 3 - 4 băng. Trong đó, giống chịu mặn tốt AS996 và OM6922 có băng Rf 0,23 rất rõ nét, phải chăng isozyme amylase có Rf 0,23 liên quan đến khả năng chịu mặn của cây lúa.

3.3.2. Phổ isozyme esterase của một số giống lúa nghiên cứu



Hình 7. Phổ isozyme esterase của 3 giống lúa chịu mặn có so sánh với giống lúa miễn cảm với mặn

Kết quả phân tích cho thấy cả 4 giống lúa thí nghiệm đều có phổ băng isozyme esterase giống nhau, bao gồm 4 băng có Rf 0,21, Rf 0,23, Rf 0,29 và Rf 0,31 (hình 7). Như vậy, tính đa hình isozyme của các giống lúa nghiên cứu chưa thấy có sự sai khác.

4. Kết luận

Từ thực nghiệm, chúng tôi đã xác định được các điều kiện thích hợp cho điện di isozyme từ lá lúa trên gel polyacrylamide không biến tính.

Đối với isozyme esterase, điện di trên gel polyacrylamide có nồng độ 12%T, điện di với hiệu điện thế ở gel cô là 90V và gel tách là 130V trong thời gian 200 phút. Sau đó cho bản gel có mặt enzyme tác dụng với α -naphthyl acetate 0,05% và β -naphthyl acetate 0,04%.

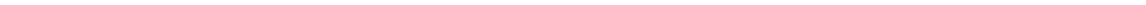
Đối với isozyme amylase, điện di trên gel polyacrylamide có nồng độ 12%T, trong thành phần gel có thêm tinh bột với nồng độ cuối là 0,2%, điện di với hiệu điện thế ở gel cô là 90V và gel tách là 130V trong thời gian 200 phút.

Các giống lúa thí nghiệm đều có số lượng băng isozyme amylase dao động từ 3 - 4 băng. Trong đó, giống chịu mặn tốt AS996 và OM6922 có băng Rf 0.23 rất rõ nét. Chúng tôi chưa phát hiện thấy sự sai khác về tính đa hình isozyme esterase của các giống lúa nghiên cứu.

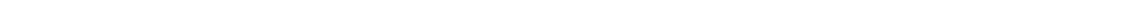
Mặc dù nghiên cứu được thực hiện trên cây lúa, hy vọng rằng kết quả này có thể áp dụng cho điện di isozyme amylase và esterase ở các giống cây trồng khác.

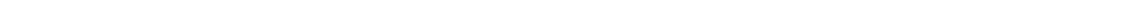
TÀI LIỆU THAM KHẢO

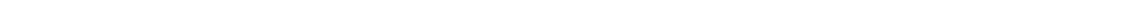
1. Bùi Chí Bửu, Nguyễn Thị Lang, *Cơ sở di truyền tính chống chịu đối với thiệt hại do môi trường của cây lúa*, Nxb Nông nghiệp Tp. Hồ Chí Minh, (2003).
2. Hoàng Thị Hòa, Nguyễn Thị Biên, Ngô Thị Hoan, Trần Thị Nhuận, *Xác định các dòng lúa lai bằng hệ isozyme esterase*, *Tạp chí Đại học Quốc gia Hà nội*, tr. 12 - 17, (2007).
3. Nguyen Thi Lang, B.C. Buu, A. Ismail, *Molecular mapping and marker-assisted selection for salt tolerance in rice (Oryza sativa L.)*, *Omonrice (16)*: 50 - 56, (2001).
4. Nguyễn Văn Mùi, Hoàng Thị Ngọc Lan, Trần Ninh, *Góp phần xác định loài sả chanh (citral) ở vườn thuốc Vãn Điển bằng isozyme esterase*, *Di truyền học và ứng dụng (2)*, tr 14 - 17, (1994).
5. Phan Tuấn Nghĩa, *Giáo trình hóa sinh học thực nghiệm*, Nxb Giáo dục Việt Nam, (2012).
6. Võ Công Thành, *Kỹ thuật điện di*, Khoa Nông nghiệp, Đại học Cần Thơ, (2004).
7. Trần Thị Thanh Tuyền, Nguyễn Bảo Toàn, *Nhận diện 2 giống sơ ri (Malpighia glabra L.) chua và ngọt ở Gò Công - Tiền Giang bằng hình thái và điện di protein*, *Tạp chí Sinh học 31 (2)*: 47 - 52, (2009).
8. Manchenko G. P. (2000), *Handbook of detection of enzymes on electrophoretic gels*, (CRC Press, Inc).
9. Pavokovic D., Kriznik B., *Evaluation of Protein Extraction Methods for Proteomic Analysis of Non-Model Recalcitrant Plant Tissues*, *Coat. Chem. Acta 85(2)*, pp. 177 - 183, (2012).
10. Wang W., Vignani R., Scali M., Cresti M., *"A universal and rapid protocol for protein extraction from recalcitrant plant tissues for protomic analysis"*, *Electrophoresis (27)*: 2872 - 2876, (2006).
11. Yoshida S., Forno D., Cock J., and Gomez K., *Laboratory manual for physiological studies of rice*. International Rice Research Institute, Manila, Philippines, (1976).

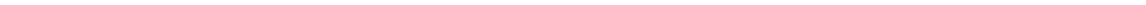


FILE 14









NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ĐẶC ĐIỂM SINH HỌC, SINH THÁI VÀ KHẢ NĂNG SINH TRƯỞNG CỦA LOÀI VỊT TRỜI (*ANAS POECILORHYNCHA*) TRONG ĐIỀU KIỆN NUÔI TẠI NHƠN TÂN, AN NHƠN, BÌNH ĐỊNH

TRẦN THANH SƠN*, VÕ TRỌNG HOA, NGÔ THỊ KIM THOẠI
Khoa Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Nuôi thử nghiệm Vịt trời (*Anas poecilorhyncha zonorhyncha* Swinhoe, 1866) tại Trại thực nghiệm, nghiên cứu Sinh học - Nông nghiệp Nhơn Tân, An Nhơn, Bình Định theo hai lô khác nhau (1 lô cho ăn 100% thức ăn hỗn hợp và 1 lô cho ăn 50% thức ăn tự nhiên và 50% thức ăn hỗn hợp) trong thời gian từ tháng 11/2016 đến tháng 3/2017. Trong quá trình nuôi đã ghi nhận một số đặc điểm biến dị hình thái của một số cá thể của phân loài nuôi nhốt với phân loài trong tự nhiên, điều này đặt ra giả thuyết có lẽ đã có sự lai tạo giữa các phân loài trong quá trình thuần hóa của con người. Một số đặc điểm hình thái, khả năng sinh trưởng và khả năng sản xuất thịt của Vịt cũng được ghi nhận. So với ngoài tự nhiên, một số tập tính của vịt trong nuôi nhốt có nhiều tương đồng và một số khác biệt mang tính thích nghi với sự thuần hóa của con người.

Từ khóa: Vịt trời, *Anas zonorhyncha*, hình thái, tăng trưởng, khả năng sản xuất, *Anas superciliosa*, Nhơn Tân, Bình Định.

ASBTRACT

Researching Some Biological, Ecological Characteristics and Growth Competence of Spot-Billed Ducks (*Anas Poecilorhyncha*) in Captive Conditions in Nhon Tan, An Nhon, Binh Dinh

Dabbling duck breeding experiment that one ducks batch of 100% mixed meals and ones of 50% natural meals and 50% mixed meals were tested in Nhon Tan, An Nhon, Binh Dinh province from November 2016 to March 2017. The species of ducklings here is identified as subspecies of Eastern or Chinese spot-billed duck (*Anas poecilorhyncha zonorhyncha* Swinhoe, 1866). In the cultivation process, some variations about morphological characteristics of some individuals of the captive breeding subspecies were recorded. It posed the hypothesis that there may have been crossbreeding between subspecies in the process of domestication. Some morphological features, growth ability and meat production capacity of ducks were also recorded. Compared to wildlife, some of the behaviors of duck in captivity have many similarities and some differences are adaptable to domestication.

Keywords: Dabbling duck, *Anas zonorhyncha*, morphological features, growth ability, production capacity, *Anas superciliosa*, Nhon Tan, Binh Dinh.

1. Đặt vấn đề

Vịt trời là loài chim hoang dã khá quen thuộc ở Việt Nam với những quần thể định cư ở Đông Bắc, Nam Bộ, và quần thể di cư trú đông ở Bắc và Trung Trung Bộ. Tuy nhiên hiện nay số lượng Vịt trời hoang dã ở nước ta bị suy giảm mạnh do nạn săn bắt trái phép. Trước tình hình đó,

*Email: tranthanhsong@qnu.edu.vn

Ngày nhận bài: 5/6/2017; Ngày nhận đăng: 16/9/2017

một số hộ nông dân đã thử nghiệm thuần hóa nuôi dưỡng vịt trời, vừa tạo hiệu quả kinh tế vừa góp phần bảo tồn nguồn gen quý hiếm của loài. Nghề nuôi Vịt trời bắt đầu phát triển từ năm 2010 tại một số huyện của tỉnh Bắc Giang. Quá trình thuần dưỡng và nhân giống Vịt trời được thực hiện tự phát theo kinh nghiệm dân gian. Cũng từ đây mô hình nuôi Vịt trời đã được nhân rộng các tỉnh lân cận khác như Hà Nội, Bắc Ninh, Vĩnh Phúc, Hà Nam,... cho đến Thanh Hóa. Năm 2014 một số địa phương ở các tỉnh phía Nam cũng đã vận chuyển con giống vào nuôi và chỉ sau một thời gian ngắn các tỉnh Quảng Trị, Đắc Lắc cho đến Đồng Nai, Bà Rịa - Vũng Tàu mô hình nuôi này đã rất thành công. [5]

Bình Định cũng là một nơi chăn nuôi thủy cầm quy mô lớn với số lượng thủy cầm đứng nhất khu vực duyên hải miền Trung. Tuy nhiên, ở Bình Định hiện nay chưa thấy có mô hình nào chăn nuôi Vịt trời với số lượng lớn cũng như những công trình nghiên cứu liên quan. Với mong muốn chọn được giống vật nuôi mới phù hợp với thị hiếu người tiêu dùng, có hiệu suất kinh tế cao và phù hợp với điều kiện chăn nuôi ở Bình Định, chúng tôi tiến hành nghiên cứu đề tài “Nghiên cứu một số đặc điểm sinh học, sinh thái và khả năng sinh trưởng của loài Vịt trời (*Anas poecilorhyncha*) trong điều kiện nuôi tại Nhơn Tân, An Nhơn, Bình Định”.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Loài Vịt trời *Anas poecilorhyncha* qua các giai đoạn nuôi tại Trại thực nghiệm sinh học Nhơn Tân, An Nhơn, Bình Định.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành theo phương pháp phân thành hai lô ngẫu nhiên (lô A và lô B), mỗi lô 50 con, không lặp lại, bố trí theo hình thức nuôi nhốt trong chuồng, đến 1 tháng tuổi bắt đầu cho vịt ra tắm bơi lội ngoài hồ (vẫn có sự cách ly giữa hai lô bằng cách cho vịt mỗi lô ra hồ vào những thời điểm khác nhau). Giữa hai lô đảm bảo đồng đều về giống, lứa tuổi, mật độ, quy trình nuôi dưỡng, vệ sinh, phòng bệnh. (Lô A nuôi 100% thức ăn hỗn hợp (TAHH), lô B nuôi 50% thức ăn tự nhiên (TATN) và 50% TAHH).

- Định loại và mô tả hình thái

Đề định loại chim, chúng tôi tiến hành đo, đếm, mô tả hình thái của loài theo cách mô tả đề xuất của Võ Quý (1975). Việc định loại chim dựa trên tài liệu của Võ Quý (1975) [3], Carboneras (1992) [8]

- Quan sát, mô tả tập tính:

Chúng tôi tiến hành nguy trang ở một số địa điểm nhất định, thuận lợi trong chuồng cũng như ngoài hồ để ghi, chụp hình các dạng tập tính của vịt.

- Xử lý số liệu

Số liệu được xử lý theo thống kê Sinh học bằng phần mềm MSEXel 2010.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Đặc điểm hình thái của loài Vịt trời *Anas poecilorhyncha*

Khi ở giai đoạn trưởng thành, cả chim trống và chim mái nhìn chung cơ thể phủ một bộ

lông màu nâu đen với ngực, bụng nâu nhạt có đốm, phần đầu và cổ nhạt màu hơn, lông đuôi ngắn; mắt đen, 2/3 gốc mỏ màu đen và đặc biệt chóp mỏ màu vàng đậm. Từ trán có một vệt lông đen kéo dài qua đầu ra sau gáy. Từ gốc mỏ có một vệt lông đen đậm đi qua mắt đến phía trước trên tai và một vệt lông đen mờ hơn từ mép mỏ kéo dài lên má. Cánh nổi bật với gương cánh có ánh xanh, tím, viền lông màu trắng. Chân màu đỏ tươi, 3 ngón hướng về phía trước có màng bơi, 1 ngón hướng về phía sau, giò (bàn chân) phủ vảy ngang.

Chim mái và chim trống chỉ phân biệt với nhau ở một vài đặc điểm như: chim mái có cổ ngắn, phần đầu nhỏ, bộ lông nhạt màu hơn và kích thước cơ thể nhỏ hơn. Còn chim trống thì có lông bao đuôi màu đen đậm và cong lên ở phía trên. Ngoài ra còn dựa vào tiếng kêu để phân biệt con trống và con mái. Trong khi con trống có tiếng kêu ngắn, rời rạc thì con mái kêu dài hơn, liên tục hơn, to và khàn hơn.



Hình 3.1. Chim trống trưởng thành



Hình 3.2. Chim mái trưởng thành

3.2. Một số biến dị hình thái của vịt trời trong chăn nuôi

Một số cá thể có bộ lông biến dị có bộ lông màu sáng, có vệt lông màu xám nhạt xuất phát từ gốc mỏ kéo dài ra phía sau đầu, một vệt lông cùng màu đi qua mắt ra phía sau tai, các lông trước ngực và dưới bụng có màu trắng và đốm nâu hơi vàng ở giữa. Lông ở phía trên lưng và cánh chuyển dần từ màu vàng sáng sang nâu đậm ở gần cuối lông đuôi. Các lông bao trên cánh có điểm nâu lớn ở giữa viền xung quanh màu vàng nhạt. Lông bao đuôi trên có màu đen đậm ánh lục, cong ở chim trống. Ở chim mái, lông giữa đuôi màu nâu đậm, hai bên màu nâu vàng, phía dưới đuôi có đốm nâu. Nhìn chung các biến dị màu sắc lông dễ phát hiện khi cá thể ở trong đàn. Nếu có điều kiện, chúng tôi đề xuất nghiên cứu sâu hơn về mặt di truyền để xác định những cá thể có màu lông biến dị này là do lai tạo hoặc bị đột biến gen, từ đó có hướng điều chỉnh, khắc phục kịp thời trong chăn nuôi, ngăn ngừa thoái hóa giống, bảo tồn nguồn gen của loài.

3.3. Đặc điểm sức sống của Vịt trời

Tỷ lệ nuôi sống của Vịt trời ở lô A đạt 100%, ở lô B đạt 96% cho thấy vịt có khả năng thích nghi tốt khi được nuôi trong điều kiện khí hậu, thổ nhưỡng tại Bình Định.

3.4. Đặc điểm sinh trưởng của Vịt trời *Anas poecilorhyncha*

3.4.1. Sinh trưởng tích lũy khối lượng

Khối lượng cơ thể Vịt trời *Anas poecilorhyncha* ở hai lô khảo sát tăng dần từ 3 ngày tuổi đến 12 tuần tuổi.

Khi so sánh với giống Vịt trời *Anas supercilliosa* nuôi tại Viện nghiên cứu và phát triển nông lâm nghiệp Thành Tây năm 2014 [2] thì thấy rằng khối lượng Vịt Trời *Anas poecilorhyncha* cao hơn khối lượng Vịt trời *Anas supercilliosa*, cụ thể: ở 12 tuần tuổi (3 tháng tuổi) Vịt *Anas poecilorhyncha* đạt khối lượng 1161,10 g trong khi Vịt *Anas supercilliosa* chỉ đạt 751g. Điều này cho thấy Vịt trời *Anas poecilorhyncha* thích nghi với điều kiện khí hậu và chế độ chăm sóc, nuôi dưỡng ở Việt Nam tốt hơn so với Vịt *Anas supercilliosa*, dẫn đến khả năng tăng khối lượng tốt hơn, thích hợp với nuôi lấy thịt hơn là Vịt *Anas supercilliosa*.

Từ giai đoạn sơ sinh đến 1 tuần tuổi, khối lượng trung bình của vịt lô A và vịt lô B là tương đương nhau ($p = 0,08 > 0,05$), nhưng bắt đầu từ giai đoạn từ 2 đến 12 tuần tuổi thì có thể thấy khối lượng trung bình của vịt lô A cao hơn hẳn vịt lô B ($p < 0,05$).

Ở lô A hệ số biến dị khối lượng cơ thể từ 1 tuần đến 12 tuần tuổi của vịt dao động từ 3,98% đến 14,96%, cao nhất là lúc vịt được 1 tuần tuổi; ở lô B hệ số biến dị khối lượng cơ thể dao động từ 6,32% đến 11,92%, cao nhất là lúc vịt được 1 tuần tuổi. Sự sai khác này có ý nghĩa thống kê ($p = 0,04 < 0,05$), chứng tỏ độ đồng đều của lô A cao hơn lô B.

Hệ số biến dị khối lượng cơ thể ở cả hai lô qua các giai đoạn tuần tuổi về sau thấp hơn các tuần tuổi trước (giảm dần từ 1 đến 12 tuần tuổi) chứng tỏ càng về sau mức độ đồng đều về khối lượng ở cả hai lô càng cao và mang tính ổn định hơn, đồng thời độ đồng đều càng về sau thì lô A luôn cao hơn lô B trong khi xuất phát ban đầu (1 - 2 tuần tuổi) thì hệ số biến dị của lô A cao hơn. Điều này càng khẳng định khả năng thích nghi và sinh trưởng tương đối đồng đều của vịt khi nuôi tại khu vực nghiên cứu và đạt hiệu quả tốt hơn khi cho vịt ăn TAHH.

Trên toàn bộ các giai đoạn thì tốc độ sinh trưởng tuyệt đối của lô A (13,86 g/ngày) cao hơn lô B (11,70 g/ngày) và sự phát triển ở cả hai lô đều tuân theo quy luật sinh trưởng chung của gia cầm, thủy cầm.

Sinh trưởng tương đối của Vịt trời *Anas poecilorhyncha* tuân theo quy luật sinh học của vật nuôi nói chung và thủy cầm nói riêng, cao nhất trong vài tuần đầu, sau đó giảm dần khi vịt lớn lên.

3.4.2. Sinh trưởng tích lũy các chiều đo

Kích thước trung bình về chiều dài thân của cơ thể Vịt trời tăng dần qua các tuần tuổi, và kích thước này ở lô A cao hơn lô B (ở 12 tuần tuổi thì lô A đạt 169,22 mm trong khi lô B đạt 167,28 mm). Trong các giai đoạn, giai đoạn 1 - 4 tuần là giai đoạn kích thước chiều dài thân tăng nhanh nhất; các giai đoạn sau kích thước chiều dài thân tăng chậm. Hệ số biến dị qua các tuần tuổi đều nhỏ hơn 10%, và càng về sau càng giảm dần thể hiện tính ổn định của tính trạng này theo thời gian.

Kích thước trung bình về chiều dài đuôi của Vịt trời *Anas poecilorhyncha* tăng dần qua các tuần tuổi, và kích thước này ở lô A cao hơn lô B (12 tuần tuổi lô A đạt 100,46 mm còn lô B đạt 95,76 mm). Mức độ tăng trung bình về chiều dài đuôi của Vịt trời ở lô A (4,46 mm/tuần) cao hơn lô B (4,16 mm/tuần), tuy nhiên sự sai khác này không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$). Hệ số biến dị qua các tuần tuổi càng về sau càng nhỏ dần thể hiện tính ổn định của tính trạng này theo thời gian.

Kích thước trung bình về chiều dài lườn của Vịt trời *Anas poecilorhyncha* tăng dần qua các tuần tuổi, và kích thước này ở lô A cao hơn lô B. Mức độ tăng trung bình về chiều dài lườn của Vịt trời ở lô A (6,05 mm/tuần) cao hơn lô B (5,45 mm/tuần), tuy nhiên sự sai khác này không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$). Hệ số biến dị qua các tuần tuổi càng về sau càng nhỏ dần thể hiện tính ổn định của tính trạng này theo thời gian. Chiều dài lườn càng cao thì khả năng cho thịt của vịt càng tốt, cả về số lượng và chất lượng; đây được xem là giá trị đặc trưng cho giống, là chỉ tiêu được ưu tiên trong chọn giống gia cầm, đặc biệt là đối với thủy cầm.

Kích thước trung bình về số đo vòng ngực của Vịt trời *Anas poecilorhyncha* tăng dần qua các tuần tuổi, và kích thước này ở lô A cao hơn lô B. Mức độ tăng trung bình về số đo vòng ngực của Vịt trời ở lô A (11,85 mm/tuần) cao hơn lô B (10,75 mm/tuần), tuy nhiên sự sai khác này không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$). Hệ số biến dị qua các tuần tuổi đều nhỏ hơn 10% thể hiện tính ổn định của tính trạng này.

Khi so sánh tỷ số vòng ngực (VN)/dài thân (DT) ở hai loài Vịt trời *Anas poecilorhyncha* nuôi ở Nhơn Tân và Vịt trời *Anas supercilliosa* nuôi tại Viện nghiên cứu và phát triển nông lâm nghiệp Thành Tây [2], chúng tôi nhận thấy: ở vịt *Anas poecilorhyncha* tỷ số VN/DT > 1 trong khi ở vịt *Anas supercilliosa* thì tỷ số này < 1 , điều này cho thấy nếu nuôi hướng thịt thì chọn Vịt trời *Anas poecilorhyncha* nuôi tốt hơn còn nếu hướng trứng thì chọn nuôi Vịt trời *Anas supercilliosa* tốt hơn.

3.4.3. Sự tương quan giữa khối lượng với các chiều đo ở Vịt trời *Anas poecilorhyncha*

Ở cả hai lô, hệ số tương quan giữa khối lượng cơ thể với một số chỉ tiêu về kích thước các chiều đo cơ thể (chiều dài thân, chiều dài lườn, chiều dài đuôi và vòng ngực) của Vịt trời *Anas poecilorhyncha* từ 1 tuần tuổi đến 12 tuần tuổi đều đạt giá trị dương, thể hiện mức tương quan thuận khác nhau, giá trị dao động từ +0,94 đến +0,99; thể hiện mối tương quan rất chặt. Các giá trị này phù hợp với giá trị sinh trưởng tích lũy khối lượng.

Như vậy, sự sinh trưởng khối lượng cơ thể tỷ lệ thuận và có mối liên hệ rất chặt với sự sinh trưởng của các chỉ số đo chiều dài thân, dài lườn, dài đuôi và vòng ngực. Trong chọn giống, chúng ta có thể dựa vào chỉ số của một tính trạng để lựa chọn thì các tính trạng khác cũng được chọn theo.

3.5. Khả năng sản xuất của Vịt trời *Anas poecilorhyncha*

Vịt được chọn giết mổ vào lúc đạt 12 tuần tuổi, lúc này bộ lông vịt phát triển hoàn thiện, chiều dài cánh đạt trung bình 27 cm và sải cánh có thể tới 38 cm, vịt thể hiện tập tính bay nhiều, nếu tiếp tục nuôi thì vịt cũng không tăng cân thêm nữa mà chỉ làm giảm hiệu quả kinh tế, hơn nữa giai đoạn này thịt vịt ngon và vừa nhất, không quá mềm và cũng không quá dai.

Bảng 1. Khối lượng, tỷ lệ các loại thịt của Vịt trời *Anas poecilorhyncha* ở giai đoạn 12 tuần tuổi

Chỉ tiêu	Lô A (n=3)	Lô B (n=3)
	\bar{X}	\bar{X}
Khối lượng sống (g)	1185,67	1112,67
Khối lượng tiết (g)	53,00	37,67
Khối lượng móc hàm (g)	911,00	860,67
Tỷ lệ móc hàm (%)	76,83	77,35
KL thịt xẻ (g)	909,67	857,00
Tỷ lệ thịt xẻ (%)	76,72	77,02
Khối lượng thịt đùi (có da) (g)	77,67	78,67
Tỷ lệ thịt đùi	8,53	9,14
Khối lượng thịt ức (có da) (g)	94,33	90,00
Tỷ lệ thịt ức	10,35	10,46
KL mỡ (g)	11,00	13,00

Chỉ tiêu về khối lượng các loại thịt như: khối lượng sống, khối lượng tiết, khối lượng móc hàm, khối lượng thịt xẻ, khối lượng ức ở lô A cao hơn lô B, trong khi đó các chỉ tiêu còn lại như khối lượng thịt đùi, khối lượng mỡ và khối lượng mỡ ở lô B cao hơn lô A. Tuy nhiên những sự sai khác này không có ý nghĩa về mặt thống kê ($p > 0,05$).

3.6. So sánh tập tính của Vịt trời trong điều kiện nuôi nhốt so với ngoài tự nhiên

Trong điều kiện nuôi nhốt do giới hạn về không gian sống và chịu tác động của nhiều yếu tố nhân tạo nên tập tính của Vịt trời có nhiều sự sai khác so với tập tính ở ngoài tự nhiên hoang dã. Một số tập tính đặc trưng của loài vẫn tồn tại trong điều kiện nuôi nhốt như tập tính bay giống như ngoài tự nhiên.

Trong tự nhiên, Vịt trời thường sống, kiếm ăn cách xa con người nên chúng thường nhạy cảm với sự xuất hiện và các hoạt động của con người. Tuy nhiên, trong điều kiện nuôi thuần dưỡng ở trang trại, do quá trình thích nghi, dần dần các cá thể Vịt trời trở nên gần gũi, quen thuộc và ít sợ người.

Trong tự nhiên, Vịt trời có tính bầy đàn, chúng thường di chuyển thành đàn lớn và tìm kiếm thức ăn theo đàn bằng cách sục mỏ trong nước. Trong điều kiện nuôi nhốt, Vịt trời vẫn giữ nguyên tập tính trên.

Về thành phần thức ăn và cách kiếm ăn cũng có điểm giống và sai khác. Trong điều kiện tự nhiên, thành phần thức ăn của Vịt trời đa dạng hơn do chúng thường sống ở các ao hồ, vùng đầm lầy ven biển, các vùng nước nông nên nguồn thức ăn từ động vật và thực vật rất nhiều như: các hạt, thực vật thủy sinh, các côn trùng, ấu trùng trong nước, các động vật thân mềm, giáp xác... hoặc cá nhỏ. Chúng kiếm ăn bằng cách mò sục, đào bới những chỗ bùn và vùng nước nông. Trong nuôi nhốt, Vịt trời đã được tập cho ăn các loại thức ăn tổng hợp ngay từ khi còn nhỏ. Tuy nhiên đến trong giai đoạn 6 - 12 tuần tuổi, vịt được thả xuống nước để hoạt động, nên tập tính mò sục kiếm ăn của chúng vẫn được giữ như bản năng.

Tập tính bay của Vịt trời có sự thay đổi rõ ràng. Trong tự nhiên, Vịt trời bay thành đàn đi rất xa để kiếm ăn. Chúng thường bay đi kiếm ăn vào buổi sáng và quay về tổ vào chiều tối. Yếu tố ánh sáng quy định đến tập tính bay đi kiếm ăn và bay về nơi trú ngụ. Vì vậy, trong quá trình thuần nuôi ban đầu hai yếu tố ánh sáng và cho ăn tập trung có vai trò quan trọng để chim không bay đi. Tuy nhiên trong khi nuôi nhốt, do có đủ thức ăn và được cho ăn theo giờ nhất định nên Vịt trời ít bay đi khỏi khu vực nuôi, thời gian tập bay cũng muộn hơn, chúng không còn hoạt động di cư theo mùa.

3.7. Yêu cầu về mặt pháp lý khi chăn nuôi Vịt trời

Theo Nghị định số 32/2006/NĐ-CP ngày 30/03/2006 của Chính phủ về quản lý thực vật rừng, động vật rừng nguy cấp, quý, hiếm; Nghị định 160/2013/NĐ-CP ngày 12/11/2013 của Chính phủ quy định về tiêu chí xác định loài và chế độ quản lý loài thuộc danh mục loài nguy cấp, quý, hiếm được ưu tiên bảo vệ; Thông tư số 40/2013/TT-BNNPTNT ngày 05/09/2013 về việc ban hành danh mục các loài động vật, thực vật hoang dã được quy định trong các phụ lục của Công ước về buôn bán quốc tế các loài động vật, thực vật hoang dã nguy cấp và Thông tư 47/2012/TT-BNNPTNT ngày 25/09/2012 quy định về quản lý khai thác từ tự nhiên và nuôi động vật rừng thông thường của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, không quy định Vịt trời (*Anas poecilorhyncha*) thuộc danh mục động vật hoang dã nguy cấp, quý, hiếm hay động vật hoang dã thông thường khi gây nuôi phải đăng ký. Do đó, Vịt trời chưa thuộc đối tượng điều chỉnh trong đăng ký trại nuôi, cơ sở nuôi theo quy định của Pháp luật Việt Nam nhưng khi xuất khẩu lại thuộc phạm vi điều chỉnh của Công ước CITES, hay nói cách khác, muốn phát triển lâu dài định hướng thành một ngành nghề chăn nuôi mới, đáp ứng tiêu thụ trong nước và xuất khẩu cần phải đăng ký trại nuôi. Do đó, để phát triển chăn nuôi Vịt trời bền vững, cần tuyên truyền và phổ biến các văn bản pháp luật liên quan đến việc gây nuôi và tiêu thụ các loài chim hoang dã được nhân giống thành công tới tất cả người dân cộng đồng.

4. Kết luận

Vịt trời được nuôi tại Trại thực nghiệm, nghiên cứu Sinh học - Nông nghiệp Nhơn Tân, Bình Định thuộc phân loài *Anas poecilorhyncha zonorhyncha* Swinhoe, 1866. Phân loài này hiện nay theo một số tác giả đã tách thành loài *Anas zonorhyncha* (Swinhoe, 1866). Tuy nhiên, trong quá trình nuôi đã thấy xuất hiện một số biến dị về hình thái trên một số cá thể, điều này có thể do

lai tạo hoặc đột biến gen do đó cần có thêm nhiều nghiên cứu sâu hơn về mặt di truyền để kiểm chứng. Trong 2 lô vịt được nuôi khảo sát (lô A cho ăn 100% TAHH và lô B cho ăn 50% TAHH và 50% TATN) thì thấy sinh trưởng tích lũy khối lượng cũng như các chiều đo cơ thể ở lô A cao hơn lô B, và khi so sánh với giống Vịt trời *Anas supercilliosa* được nuôi tại Viện Nghiên cứu và phát triển nông lâm nghiệp Thành Tây thì khối lượng cũng như giá trị các chiều đo ở Vịt *Anas poecilorhyncha* đều cao hơn. Đánh giá về mặt ngoại hình cho thấy Vịt *Anas poecilorhyncha* nuôi hướng thịt tốt hơn Vịt *Anas supercilliosa*. Trong điều kiện nuôi nhốt, một số tập tính ở Vịt vẫn còn giữ lại, tuy nhiên cũng có một số biến đổi để thích nghi với sự thuần hóa của con người, cụ thể là tập tính bay có nhiều sự thay đổi, vịt chỉ bay thấp và giới hạn trong phạm vi nuôi, không còn thể hiện tập tính di cư.

Để nhân nuôi Vịt trời trên quy mô rộng, phổ biến trong cộng đồng cần có thêm những nghiên cứu về Vịt trời ở các giai đoạn Vịt hậu bị, Vịt đẻ; nuôi Vịt qua nhiều điều kiện khí hậu và chế độ dinh dưỡng khác nhau để đánh giá một cách rộng hơn về hiệu quả chăn nuôi, khả năng thích nghi của Vịt trời, đồng thời chú trọng công tác phòng ngừa dịch bệnh, chăn nuôi theo hướng an toàn sinh học, vừa góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế, vừa bảo tồn nguồn gen quý của loài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Hữu Đoàn, Nguyễn Huy Đạt, *Một số chỉ tiêu dùng trong nghiên cứu chăn nuôi gia cầm*, Nxb. Nông nghiệp, Hà Nội, (2011).
2. Hoàng Minh Đức, *Nghiên cứu đặc điểm ngoại hình và khả năng sản xuất của Vịt trời *Anas supercilliosa**, Luận văn tốt nghiệp, Khoa Chăn nuôi và nuôi trồng thủy sản, Học viện Nông nghiệp Việt Nam, (2014).
3. Võ Quý (1975), *Chim Việt Nam, hình thái và phân loại, tập 1*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
4. Nguyễn Lâm Hùng Sơn, Nguyễn Thanh Vân, *Danh lục chim Việt Nam*, Nxb. Nông nghiệp, (2011).
5. Nguyễn Lâm Hùng Sơn, Phạm Thị Thanh, Hoàng Thị Kim Liên, *Một số đặc điểm sinh học sinh sản của loài Vịt trời trong điều kiện nuôi tại trang trại ở huyện Lục Ngạn, tỉnh Bắc Giang*, Tạp chí Nông nghiệp và phát triển nông thôn, số 13, tr 115 - 120, (2015).
6. Nguyễn Thiện, Trần Đình Miên, Nguyễn Đức Trọng, Phùng Đức Tiến, *Tập tính vật nuôi và nuôi dưỡng theo tập tính*. Nxb. Hà Nội, (2012).
7. Azuma. A, Kumagai. T, Shimada.T, *Eastern Spot-billed Duck*, *Bird Research News* Vol.3, No.10, pp. 4 - 5, (2006).
8. Carboneras, Carles, Family Anatidae (Duck, Geese and Swan). Pages. 536 - 630 in *Handbook of the birds of the world, Volume 1: Ostrich to Ducks* del Hoyo, J. ,Elliott, A. and Sargatal, J., eds. Lynx Edicions, Barcelona, Spain, (1992).
9. Livezey, B. C., A phylogenetic analysis and classification of recent dabbling ducks (Tribe Anatini) based on comparative morphology. *Auk* 108: 471 - 508, (1991).
10. Robson C., *A field guide to the birds of South-east Asia*, New Holland Publishers (UK) Ltd, (2011).

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA VỊ TRÍ VẾT NỨT ĐẾN DAO ĐỘNG CỦA TẤM BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHẦN TỬ HỮU HẠN MỞ RỘNG (XFEM)

NGUYỄN NGỌC THẮNG*, HOÀNG CÔNG VŨ, TRẦN THANH TUẤN

Khoa Kỹ thuật & Công nghệ, Trường Đại học Quy Nhơn

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày các kết quả khảo sát ảnh hưởng của vị trí và chiều dài vết nứt đến dao động của tấm đồng nhất, đẳng hướng. Tần số dao động riêng của tấm bị nứt được xác định từ chương trình tính toán sử dụng phương pháp phần tử hữu hạn mở rộng (XFEM) dựa trên mô hình phần tử tứ giác đẳng tham số Q8. Kết quả thu được từ XFEM và các nghiên cứu trước đây chênh lệch không đáng kể, đã khẳng định được độ chính xác của phương pháp nghiên cứu.

Từ khóa: Vị trí vết nứt, dao động, tấm nứt, phương pháp phần tử hữu hạn mở rộng (XFEM).

ABSTRACT

Affects of Cracked Location to the Vibration of the Plate Using XFEM

The aims of this study is to consider the effects of cracked location to the vibration of the plate using the extended finite element method (XFEM). Cracked location makes the plate more susceptible to vibration, so the oscillation frequency of plates subjected to compressive loads are investigated. The oscillation frequency of the cracked plate are obtained from the new approach using XFEM built in quadrilateral isoparametric element. The results are compared with previous studies to confirm the advantages and accuracy of the method.

Keywords: Cracked location, vibration, cracked plate, extended finite element method (XFEM).

1. Giới thiệu

Dao động là một vấn đề đáng quan tâm trong công trình. Trong việc thiết kế kết cấu nhà cao tầng là để vươn nhịp lớn thì sử dụng các hệ thống kết cấu với trọng lượng nhẹ. Với việc sử dụng các loại vật liệu nhẹ thì cần giảm chiều dày sàn sẽ dẫn đến giảm khối lượng và độ cứng của hệ thống kết cấu. Nó sẽ làm giảm tần số vòng xuống và làm tăng chu kỳ dao động của kết cấu lên, đôi lúc có thể tiếp cận với chu kỳ của nguồn gây ra dao động. Một hiện tượng đặc biệt cần xem xét cẩn thận và phải tuyệt đối tránh đó là hiện tượng cộng hưởng. Cộng hưởng xảy ra khi một trong các tần số riêng cơ bản của hệ kết cấu trùng với tần số của nguồn kích thích. Khi đó biên độ dao động của hệ sẽ được khuếch đại rất lớn và có thể xảy ra và gây ra ứng suất và biên độ dao động khá lớn làm công trình dễ bị phá hoại.

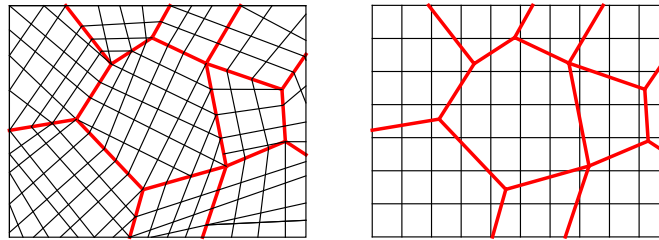
Poisson (1828) đã đưa ra phương trình dao động của màng hình tròn và đã giải nó trong trường hợp đặc biệt của dao động đối xứng trục. Pagani (1829) đã cung cấp lời giải cho trường hợp không đối xứng trục. Lamé (1852) xuất bản các bài báo công bố tóm tắt về công trình của

*Email: nnthang@ftt.edu.vn

Ngày nhận bài: 02/6/2017; Ngày nhận đăng: 10/8/2017

màng hình tròn, hình chữ nhật và màng hình tam giác [1]. M. J. Turner và cộng sự (1956) đã giới thiệu phương pháp phần tử hữu hạn (Finite Element Method - FEM) cho phép giải những bài toán tầm và vô phức tạp. Xu hướng hiện nay máy tính tốc độ cao được đưa vào giải quyết các bài toán với độ phức tạp hơn. Điều đó thể hiện bằng việc giới thiệu các lý thuyết tầm chính xác để lập trình tính toán [2].

Tuy nhiên, FEM cũng có một số hạn chế khi ta xét bài toán có vết nứt, khi có vết nứt cần phải chia lại lưới, làm phức tạp quá trình tính toán. Vì vậy, Phương pháp phần tử hữu hạn mở rộng (eXtend Finite Element Method - XFEM) được giới thiệu vào năm 1999 [3], đã rất thành công trong việc giải quyết các vấn đề về vết nứt, phi tuyến hình học; một số tác giả như M. Bachene và cộng sự [4] phân tích dao động tự do của tấm sử dụng phương pháp XFEM. T. Nguyen-Thoi và các cộng sự [5] phân tích dao động tự do của tấm sử dụng phần tử XCS-DSG3, hoặc Zi và các cộng sự phân tích các bài toán động lực học kết cấu dùng XFEM [6]. XFEM dựa trên cơ sở FEM nhưng cải tiến hơn bằng việc những hàm “mở rộng” không liên tục được thêm vào. Đó là các hàm xấp xỉ trong phần tử hữu hạn để tính toán sự hiện diện của vết nứt. Phương pháp này cho phép vết nứt có thể định vị tùy ý bên trong lưới. Điều đó cho thấy ưu điểm của XFEM trong việc mô phỏng bài toán có vết nứt. Sự khác nhau giữa việc chia lưới theo FEM và XFEM thể hiện Hình 1. Trong bài báo này phương pháp XFEM được dùng để phân tích bài toán tầm có vết nứt.



a) Mô hình kết cấu chia lưới theo FEM b) Mô hình kết cấu chia lưới theo XFEM

Hình 1. Sự khác nhau về chia lưới giữa FEM và XFEM

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Mô hình Phương pháp phần tử hữu hạn mở rộng (XFEM) [7]

Phương trình xấp xỉ chuyển vị trong XFEM được phát triển dựa trên nền tảng của phương pháp FEM bằng cách thêm vào các bậc tự do. Thành phần bậc tự do thêm vào này gọi là phần làm giàu hay mở rộng. XFEM đặc biệt hữu dụng cho các bài toán có yếu tố bất liên tục, suy biến như: vết nứt, lỗ rỗng, bề mặt phân cách giữa 2 vật liệu, sự thay đổi độ cứng... Điều thuận lợi khi sử dụng các hàm làm giàu trong XFEM là vết nứt độc lập với lưới so với FEM, nghĩa là không phải chia lại lưới tại vị trí vết nứt như FEM. Đối với mô phỏng vết nứt, có hai loại hàm làm giàu được sử dụng: Hàm Heaviside thường được chọn như hàm xét dấu dùng mô phỏng sự bất liên tục đối với phần tử có vết nứt cắt qua.

Dạng chung của XFEM dùng mô phỏng vết nứt xác định bởi:

$$\mathbf{u}^h(\mathbf{x}) = \sum_{i \in I} \mathbf{u}_i N_i + \sum_{j \in J} \mathbf{a}_j N_j H(\mathbf{x}) \quad (1)$$

Trong đó: $\mathbf{u}^h(\mathbf{x})$ là hàm xấp xỉ của trường chuyển vị;

N_i, N_j tương ứng là giá trị hàm dạng tính tại nút không làm giàu và nút làm giàu,

trong bài báo tác giả chọn các hàm này giống nhau.

\mathbf{u}, \mathbf{a}_j là các bậc tự do chưa biết nút không làm giàu, làm giàu cạnh và làm giàu đỉnh;

I, J là tổng số nút của các phần tử chuẩn, làm giàu cạnh và đỉnh vết nút.

$$\text{Hàm dấu Heaviside: } H(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1, & \psi(\mathbf{x}) > 0 \\ -1, & \psi(\mathbf{x}) < 0 \end{cases}, \text{ với } \psi(\mathbf{x}) \text{ là hàm level set [7].} \quad (2)$$

Như chúng ta đã biết tập hợp tất cả các nút được mở rộng bởi hàm bước nhảy $H(\mathbf{x})$, khi áp dụng trực tiếp một cách cứng nhắc thì có thể dẫn đến suy biến ma trận độ cứng. Để khắc phục hiện tượng này ta sử dụng thuộc tính của hàm Kronecker delta $N_i(x_j) = \delta_{ij}$ được cho như sau:

$$N_i(x_j) = \delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases} \quad (3)$$

Đối với tấm dày, mỗi nút có ba bậc tự do (w, θ_x, θ_y) ứng với độ võng theo chiều dài tấm và 2 góc xoay theo các trục x và y tương ứng, mỗi bậc tự do được xấp xỉ bởi công thức (1), do đó hàm độ võng và góc xoay được xấp xỉ bởi:

$$\begin{cases} w^h(\mathbf{x}) = \sum_{i \in N^{FEM}} N_i(\mathbf{x}) \cdot w_i + \sum_{j \in N^H} H(\mathbf{x}) \cdot N_j(\mathbf{x}) \cdot w_j \\ (\theta_x^h, \theta_y^h)(\mathbf{x}) = \sum_{i \in N^{FEM}} N_i(\mathbf{x}) (\theta_{xi}^h, \theta_{yi}^h) + \sum_{j \in N^H} H(\mathbf{x}) N_j(\mathbf{x}) (\theta_{xj}^h, \theta_{yj}^h) \end{cases} \quad (4)$$

Biểu diễn các vector độ cong và biến dạng trượt theo ba bậc tự do (w, θ_x, θ_y) của (4) như sau:

$$\begin{aligned} \kappa_x &= \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial x} \theta_{yi} + \sum_j H(\mathbf{x}) \frac{\partial N_j}{\partial x} \theta'_{yj} \\ \kappa_y &= -\sum_i \frac{\partial N_i}{\partial y} \theta_{xi} - \sum_j H(\mathbf{x}) \frac{\partial N_j}{\partial y} \theta'_{xj} \\ \kappa_{xy} &= \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial y} \theta_{yi} - \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial x} \theta_{xi} + \sum_j H(\mathbf{x}) \frac{\partial N_j}{\partial y} \theta'_{yj} - \sum_j H(\mathbf{x}) \frac{\partial N_j}{\partial x} \theta'_{xj} \\ \gamma_x &= \sum_i N_i \theta_{yi} + \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial x} w_i + \sum_j H(\mathbf{x}) N_j \theta'_{yj} + \sum_j H(\mathbf{x}) \frac{\partial N_j}{\partial x} w_j \\ \gamma_y &= -\sum_i N_i \theta_{xi} + \sum_i \frac{\partial N_i}{\partial y} w_i - \sum_j H(\mathbf{x}) N_j \theta'_{xj} + \sum_j H(\mathbf{x}) \frac{\partial N_j}{\partial y} w_j \end{aligned} \quad (5)$$

Hàm dạng N_i và N_j trong bài được lấy giống nhau, đó là phần tử đẳng tham số tứ giác 8 nút Q8, theo tọa độ tự nhiên (ξ, η) Q8 được thể hiện trong công thức sau:

$$\begin{aligned}
 N_1(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1-\xi)(1-\eta)(-1-\xi-\eta); & N_5(\xi, \eta) &= \frac{1}{2}(1-\xi^2)(1-\eta); \\
 N_2(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1+\xi)(1-\eta)(-1+\xi-\eta); & N_6(\xi, \eta) &= \frac{1}{2}(1+\xi)(1-\eta^2); \\
 N_3(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1+\xi)(1+\eta)(-1+\xi+\eta); & N_7(\xi, \eta) &= \frac{1}{2}(1-\xi^2)(1+\eta); \\
 N_4(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1-\xi)(1+\eta)(-1-\xi+\eta); & N_8(\xi, \eta) &= \frac{1}{2}(1-\xi)(1-\eta^2);
 \end{aligned} \tag{6}$$

Bài toán có vết nứt là bài toán có trường chuyển vị bất liên tục. Trong XFEM thêm vào các hàm xấp xỉ chuyển vị để biểu diễn sự bất liên tục đó (*tăng bậc tự do – phần làm giàu*), mà không làm thay đổi lưới phần tử.

Theo phương trình cân bằng năng lượng tích lũy trong tấm, phương trình xác định dao động riêng của tấm trong phương pháp phần tử hữu hạn định nghĩa bởi:

$$(\mathbf{K}-\omega^2\mathbf{M}).\mathbf{d} = 0 \tag{7}$$

Trong đó: \mathbf{K} là ma trận độ cứng tổng thể; \mathbf{M} là ma trận khối lượng; \mathbf{d} là vectơ chuyển vị của các nút theo các bậc tự do; $\omega = \omega_1, \omega_2, \omega_3 \dots \omega_n$ là tần số dao động riêng của tấm.

Trong bài xác định tần số dao động riêng theo giá trị không thứ nguyên được tính toán theo công thức của Deolasi and Datta sau: $\varpi = \omega.a^2 \sqrt{\frac{\rho h}{D}}$

Trong XFEM ma trận độ cứng tổng thể được định nghĩa như sau:

$$\mathbf{K}_{ij}^e = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{ij}^{uu} & \mathbf{K}_{ij}^{ua} \\ \mathbf{K}_{ij}^{au} & \mathbf{K}_{ij}^{aa} \end{bmatrix} \tag{8}$$

Trong đó thành phần ma trận độ cứng \mathbf{K}_{ij}^{rs} ($r, s = u, a; i, j = I, J$) bao gồm phần tử chuẩn (\mathbf{uu}), mở rộng Heaviside (\mathbf{aa}) và phần tử nối giữa phần tử chuẩn và làm giàu (\mathbf{ua}, \mathbf{au}).

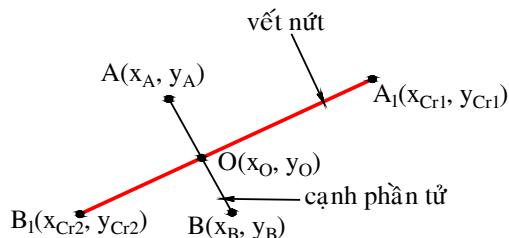
Tương tự trong XFEM ma trận khối lượng được định nghĩa như sau:

$$\mathbf{M}_{ij}^e = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{ij}^{uu} & \mathbf{M}_{ij}^{ua} \\ \mathbf{M}_{ij}^{au} & \mathbf{M}_{ij}^{aa} \end{bmatrix} \tag{9}$$

Trong đó thành phần ma trận độ cứng \mathbf{M}_{ij}^{rs} ($r, s = \mathbf{u}, \mathbf{a}; i, j = I, J$) bao gồm phần tử chuẩn (\mathbf{uu}), mở rộng Heaviside (\mathbf{aa}) và phần tử nối giữa phần tử chuẩn và làm giàu (\mathbf{ua}, \mathbf{au}).

2.2. Phương pháp xác định loại phần tử mở rộng

Các bước thực hiện được trình bày dưới đây và được minh họa bởi Hình 2.



Hình 2. Mô hình xác định vết nứt

Bước 1: Từ tọa độ 2 điểm của vết nứt, xác định được phương trình đường thẳng vết nứt theo dạng: $y = a_1 * x + b_1$

Bước 2: Từ tọa độ các điểm của phần tử, xác định được phương trình đường thẳng các cạnh của phần tử cũng theo dạng: $y_2 = a_2 * x + b_2$.

Bước 3: Tìm giao điểm của vết nứt với các cạnh phần tử. Lưu ý là giao điểm này phải nằm thuộc vết nứt và nằm trên cạnh của phần tử chứ không phải nằm trên đường nối dài của phần tử hoặc vết nứt. Giải quyết điều này bằng điều kiện tích vô hướng của 2 vector:

Nếu điểm O thuộc đường thẳng AB bất kỳ thì 2 vector \overline{AO} và \overline{BO} ngược chiều nhau. Tích vô hướng 2 vector này sẽ âm (<0) hay:

$$\overline{OA} \cdot \overline{OB} = |\overline{OA}| \cdot |\overline{OB}| \cdot \cos(\overline{OA}, \overline{OB}) \quad (10)$$

$$\text{Với: } \cos(\overline{OA}, \overline{OB}) = \frac{(x_A - x_O)(x_B - x_O) + (y_A - y_O)(y_B - y_O)}{\sqrt{(x_A - x_O)^2 + (x_B - x_O)^2} \sqrt{(y_A - y_O)^2 + (y_B - y_O)^2}} \quad (11)$$

$$\text{Do đó chỉ cần xét: } (x_A - x_O)(x_B - x_O) + (y_A - y_O)(y_B - y_O) < 0 \quad (12)$$

(x_O, y_O) là tọa độ giao điểm vết nứt và cạnh phần tử,

(x_A, y_A) là tọa độ điểm thứ 1 của cạnh phần tử, (x_B, y_B) là tọa độ điểm thứ 2 của cạnh phần tử.

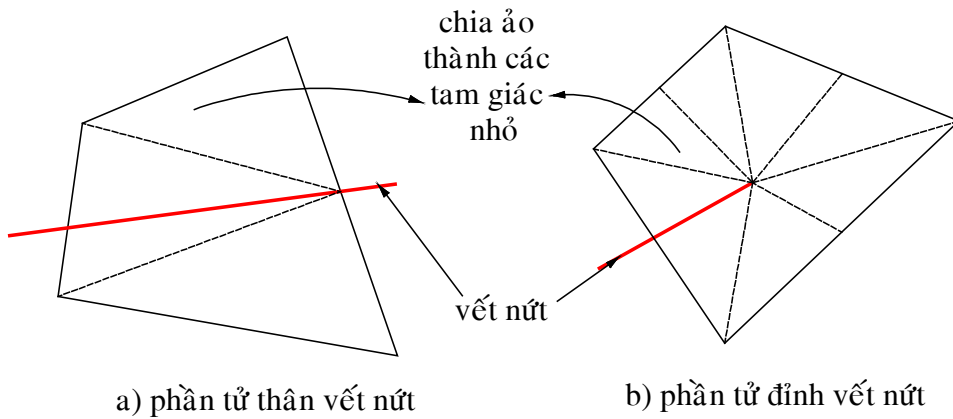
Bước 4: Khi có giao điểm, bắt đầu xét tiếp số lượng giao điểm:

Nếu số giao điểm là 2: phần tử làm giàu cạnh, tương ứng các nút thuộc phần tử làm giàu cạnh sẽ là nút làm giàu cạnh, sẽ làm giàu bởi hàm Heaviside.

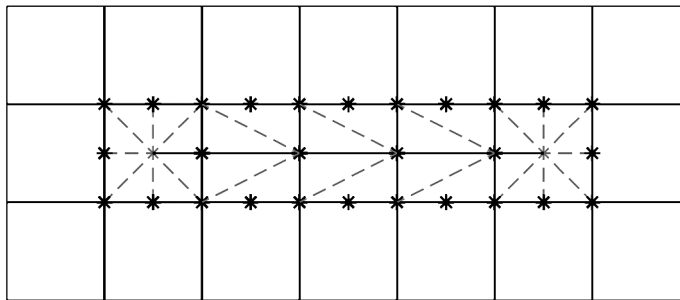
Nếu số giao điểm là 1: phần tử làm giàu đỉnh vết nứt, tương ứng các nút thuộc phần tử làm giàu đỉnh sẽ là nút làm giàu đỉnh, sẽ làm giàu bởi các hàm nhánh cho phần tử chứa đỉnh vết nứt.

Sau khi đã kiểm tra giao điểm của 1 đoạn thẳng bất kỳ (*vết nứt*) với các cạnh hình chữ nhật hoặc tứ giác bất kỳ ra kết quả chính xác mới đưa thuật toán tính toán cụ thể cho từng bài toán cụ thể.

Đối với các phần tử chuẩn ta sử dụng phần tử tứ giác 8 nút với sơ đồ 9 điểm Gauss, còn đối với phần tử làm giàu sẽ được chia nhỏ theo biên các đường bất liên tục hay đỉnh vết nứt, các phần tử làm giàu cạnh chia ảo thành 4 tam giác nhỏ và phần tử làm giàu đỉnh được chia ảo làm 8 tam giác nhỏ Hình 3 và Hình 4.



Hình 3. Mô hình chia ảo thành tam giác nhỏ khi có vết nứt đi qua



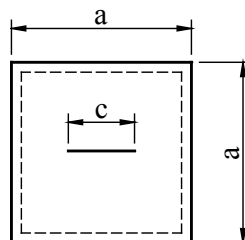
Hình 4. Mô hình chia ảo phần tử tứ giác thành các tam giác nhỏ khi có vết nứt trong tâm

Để đảm bảo việc tính tích phân số chính xác, ta cần tăng số điểm Gauss phù hợp cho phần tử chứa thân và đỉnh vết nứt (Hình 4). Đối với phần tử chuẩn ta dùng 9 điểm Gauss, phần tử làm giàu cạnh 28 điểm Gauss, phần tử chứa nút làm giàu đỉnh 52 điểm Gauss và phần tử chứa đỉnh vết nứt 104 điểm Gauss.

3. Kết quả nghiên cứu

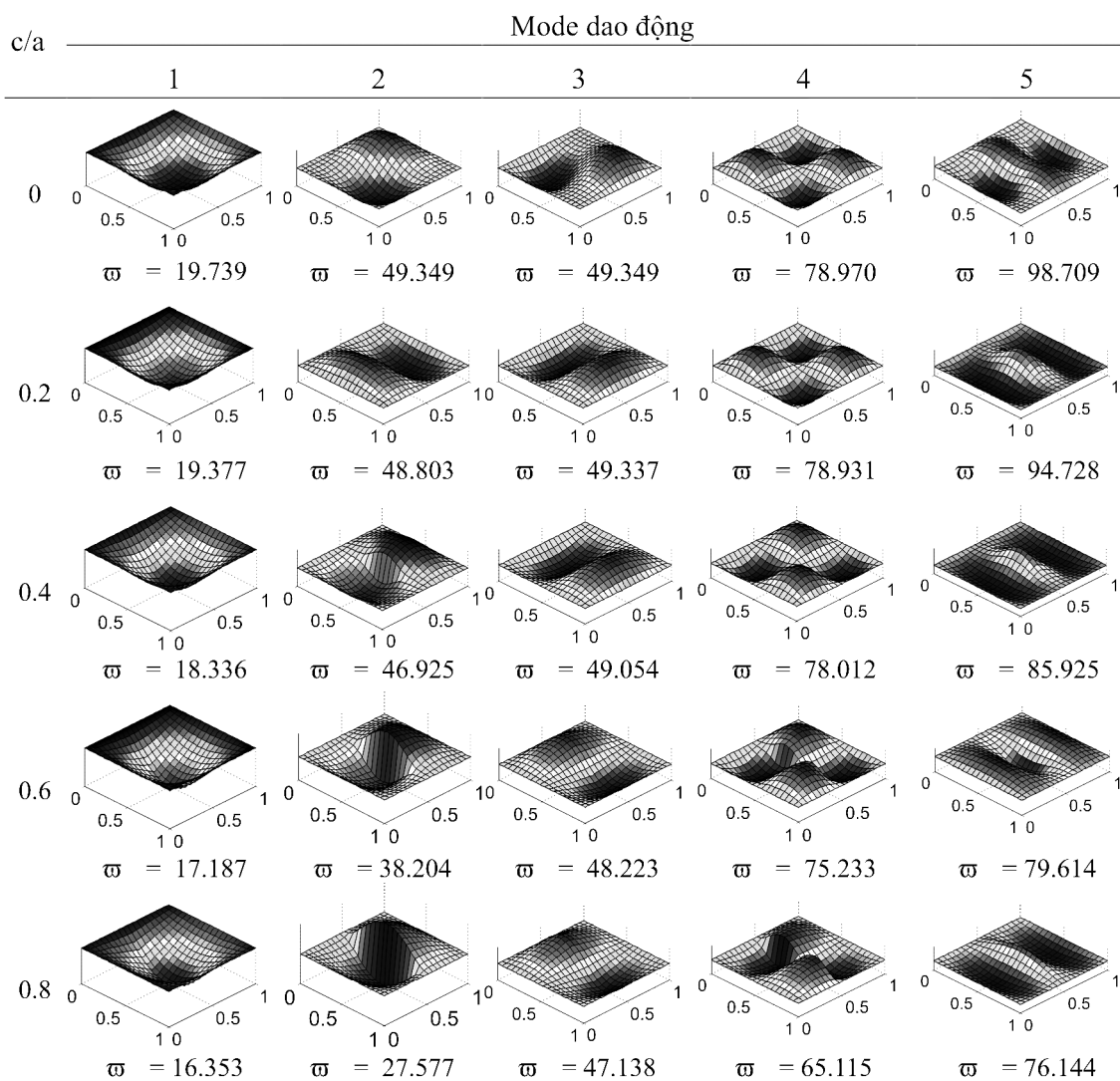
3.1. Khảo sát vị trí vết nứt ngang ở tâm của tấm

Khảo sát vị trí vết nứt xuất hiện ở tâm (Hình 5) có kích thước tấm $a = 1\text{ m}$ và tỉ lệ chiều dày tấm trên chiều dài cạnh $h/a = 0.001$, chiều dài vết nứt c thay đổi, hằng số vật liệu $E = 2e11\text{ N/m}^2$, $\nu = 0.3$, khối lượng riêng của vật liệu $\rho = 8000\text{ kg/m}^3$. Kết quả tính toán được so sánh với các phương pháp khác.



Hình 5. Mô hình dao động tấm có 4 biên tựa đơn có vết nứt ngang ở tâm.

Kết quả xác định tần số dao động riêng của tấm vuông bị nứt ở tâm thể hiện qua hình sau:



Hình 6. Các mode dao động của tấm vuông 4 cạnh tựa đơn có vết nứt ngang ở tâm.

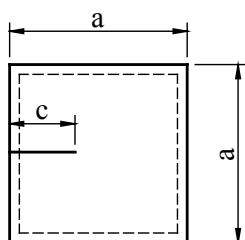
Bảng 1. So sánh kết quả tính được có vết nứt ở tâm với các phương pháp khác

Mode	Phương pháp	Tỉ lệ c/a				
		0	0.2	0.4	0.6	0.8
1	Stahl [8]	19.739	19.305	18.279	17.193	16.403
	Liew [9]	19.740	19.380	18.440	17.330	16.470
	Bachene [4]	19.739	19.305	18.278	17.180	16.406
	T. Nguyen [5]	19.730	19.218	18.199	17.136	16.386
	XFEM_Q8	19.739	19.377	18.336	17.187	16.353
2	Stahl [8]	49.348	49.170	46.624	37.978	27.773
	Liew [9]	49.350	49.160	46.440	37.750	27.430
	Bachene [4]	49.348	49.181	46.635	37.987	27.753
	T. Nguyen [5]	49.404	49.181	46.597	38.231	28.188
	XFEM_Q8	49.349	48.803	46.925	38.204	27.577
3	Stahl [8]	49.348	49.328	49.032	48.223	47.256
	Liew [9]	49.350	49.310	49.040	48.260	47.270
	Bachene [4]	49.348	49.324	49.032	48.214	47.201
	T. Nguyen [5]	49.348	49.373	49.045	48.226	47.249
	XFEM_Q8	49.349	49.337	49.054	48.223	47.138
4	Stahl [8]	78.957	78.957	78.602	75.581	65.732
	Liew [9]	78.960	78.810	78.390	75.230	65.190
	Bachene [4]	78.955	78.945	78.600	75.579	65.715
	T. Nguyen [5]	79.144	79.027	78.584	75.529	66.128
	XFEM_Q8	78.970	78.931	78.012	75.233	65.115
5	Stahl [8]	98.696	93.959	85.510	79.588	76.371
	Liew [9]	98.700	94.690	86.710	80.320	76.600
	Bachene [4]	98.698	93.893	85.450	79.556	76.351
	T. Nguyen [5]	99.111	93.509	85.339	79.686	76.553
	XFEM_Q8	98.709	94.728	85.925	79.614	76.144

Nhận xét: Các kết quả tính toán khi dùng XFEM_Q8 so với phương pháp khác hoàn toàn phù hợp, giữa các phương pháp có sai lệch nhỏ (dưới 1,3%), điều đó cho thấy khi xác định bằng XFEM_Q8 cho kết quả chính xác. Đồng thời, trong bài toán cho thấy khi chiều dài vết nứt càng tăng thì tần số dao động riêng càng nhỏ, điều đó thể hiện độ cứng tổng thể của tấm khi bị nứt giảm đi làm cho kết cấu dễ bị phá hoại.

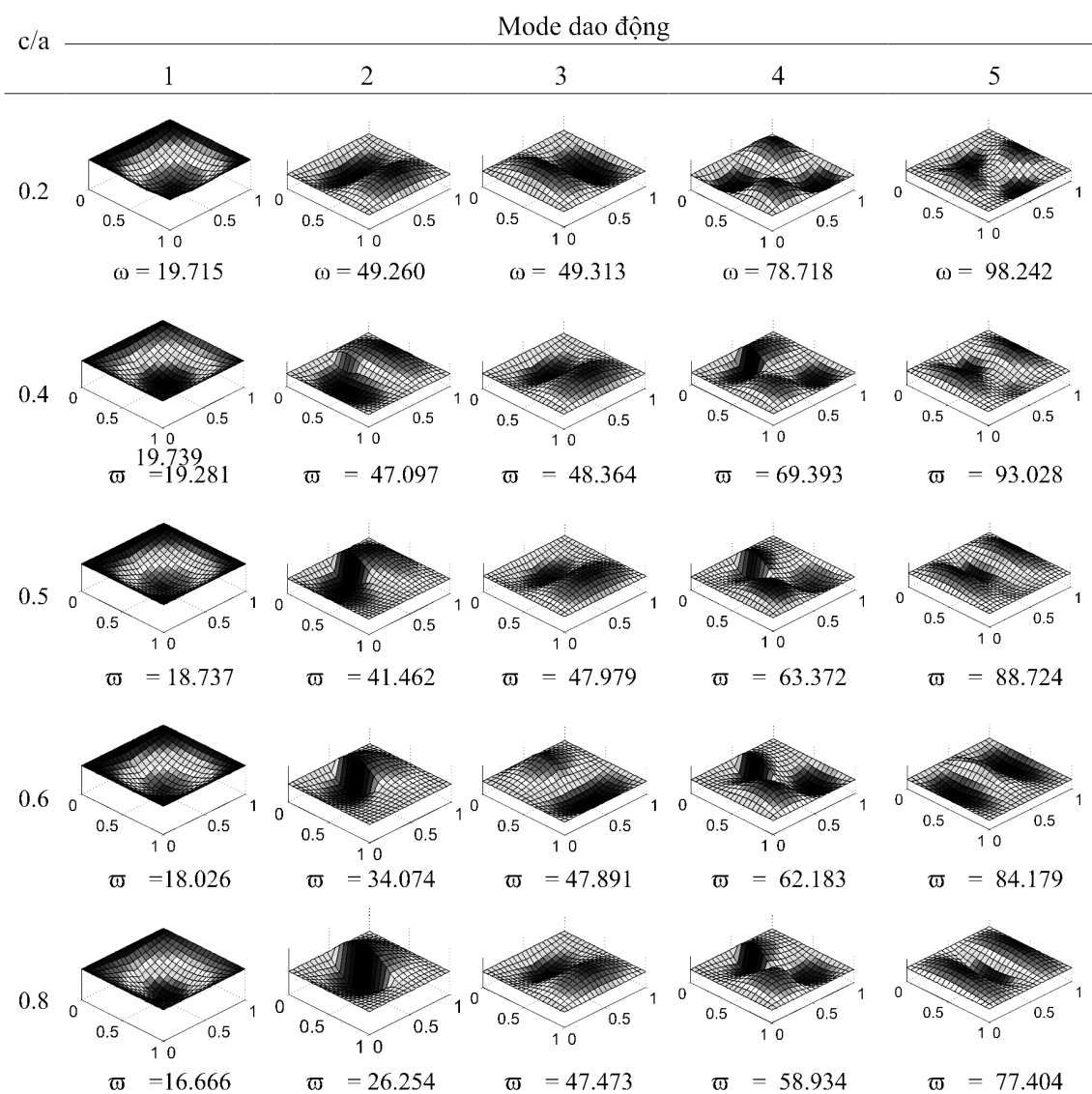
3.2. Khảo sát vị trí vết nứt ngang ở cạnh của tấm

Xét tấm vuông có vết nứt ngang ở cạnh với kích thước $a = 1\text{m}$ và tỷ lệ chiều dày tấm trên chiều dài cạnh $h/a = 0.001$, chiều dài vết nứt c thay đổi, hằng số vật liệu $E = 2e11\text{N/m}^2$, $\nu = 0.3$ (Hình 7).



Hình 7. Mô hình dao động tấm vuông có 4 biên tựa đơn có vết nứt ngang ở cạnh.

Kết quả xác định tần số dao động riêng của tấm vuông bị nứt ở cạnh thể hiện qua hình sau:



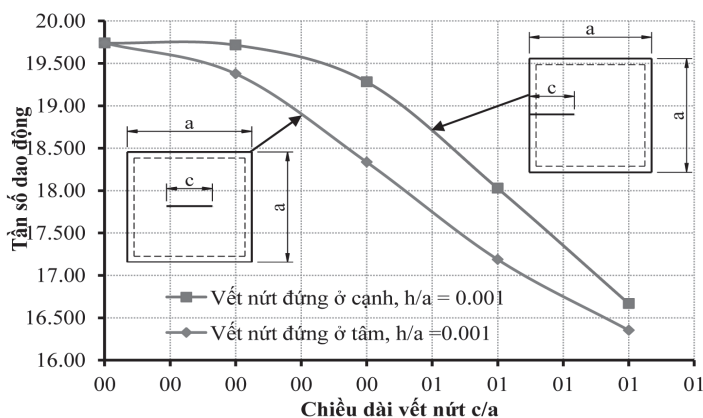
Hình 8. Các mode dao động của tấm vuông 4 cạnh tựa đơn có vết nứt ngang ở cạnh.

Bảng 2. So sánh kết quả tính được có vết nứt ở cạnh với các phương pháp khác

Mode	Phương pháp	Ti lệ c/a				
		0.2	0.4	0.5	0.6	0.8
1	T. Nguyen [5]	19.679	19.175	18.540	17.862	16.616
	Bachene [4]	19.697	19.199	18.646	17.956	16.662
	Huang [10]	19.700	19.200	18.650	17.960	-
	XFEM_Q8	19.715	19.281	18.737	18.026	16.666
2	T. Nguyen [5]	49.229	47.774	43.286	36.482	25.245
	Bachene [4]	49.328	48.013	44.213	37.693	26.226
	Huang [10]	49.190	47.800	43.420	36.450	-
	XFEM_Q8	49.260	47.097	41.462	34.074	26.254
3	T. Nguyen [5]	49.353	48.305	47.956	47.910	47.464
	Bachene [4]	49.189	48.241	47.916	47.862	47.446
	Huang [10]	49.330	48.240	47.920	47.860	-
	XFEM_Q8	49.313	48.364	47.979	47.891	47.473
4	T. Nguyen [5]	78.851	71.571	64.563	62.386	60.705
	Bachene [4]	78.806	72.385	65.789	63.282	61.774
	Huang [10]	78.780	71.270	64.400	62.240	-
	XFEM_Q8	78.718	69.393	63.372	62.183	58.934
5	T. Nguyen [5]	98.133	92.451	87.731	83.549	77.469
	Bachene [4]	97.878	92.219	88.063	83.753	77.378
	Huang [10]	97.880	92.230	88.080	83.780	-
	XFEM_Q8	98.242	93.028	88.724	84.179	77.404

Nhận xét: Tương tự như vết nứt ở tâm, các kết quả tính toán khi dùng XFEM_Q8 so với phương pháp khác hoàn toàn phù hợp, giữa các phương pháp có sai lệch nhỏ (dưới 1.7%), điều đó cho thấy khi xác định bằng XFEM_Q8 cho kết quả chính xác. Đồng thời, trong bài toán cho thấy khi chiều dài vết nứt càng tăng thì tần số dao động riêng càng nhỏ, điều đó thể hiện độ cứng tổng thể của tấm khi bị nứt giảm đi làm cho kết cấu dễ bị phá hoại.

3.3. So sánh tần số dao động của vết nứt ở tâm và ở cạnh



Hình 9. So sánh tần số dao động của tấm 4 cạnh tựa đơn có vết nứt ở cạnh và tâm

Nhận xét: Sự giống nhau giữa hai trường hợp vết nứt ngang ở tâm và ở cạnh là khi chiều dài vết nứt tăng thì tần số dao động riêng giảm. Nhưng giữa hai trường hợp có vết nứt ngang ở tâm và ở cạnh thì vết nứt ngang ở cạnh có tần số dao động riêng lớn hơn so với ở tâm, điều đó cho thấy rằng khi vết nứt xuất hiện ở tâm nguy hiểm hơn so với ở cạnh của tấm.

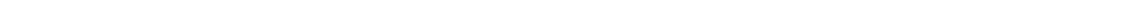
3. Kết luận

Tần số dao động riêng phụ thuộc vào chiều dài vết nứt, chiều dài vết nứt càng lớn thì tần số dao động riêng giảm dẫn đến khả năng chịu lực của tấm giảm, đồng thời kết cấu dễ bị phá hoại.

Tùy thuộc vào vị trí vết nứt xuất hiện trong tấm mà tần số dao động riêng khác nhau. Vết nứt xuất hiện ở tâm của tấm có tần số dao động nhỏ hơn ở cạnh dẫn đến việc xuất hiện vết nứt ở tâm sẽ nguy hiểm hơn so với ở cạnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lamé, Lecons sur la Théorie Mathématique de Élasticité des Corps Solides, *Gauthier Villars*, Paris (1852).
2. M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin, L. J. Topp, Stiffness and deflection analysis of complex structures, *J. Aero Sci*, 23, pp. 805-823, (1956).
3. Moes N, *et al.* (1999), A finite element method for crack growth without remeshing, *International Journal for numerical methods in Engineering*, 46, pp. 131 - 150, (1993).
4. M. Bachene, R. Tiberkak, S. Rechak, Vibration analysis of cracked plates using the extended finite element method, *Archive of Applied Mechanics* 79, 249-262 (2009).
5. T. Nguyen-Thoi, T. Rabczuk, T. Lam-Phat, V. Ho-Huu, P. Phung-Van, Free vibration analysis of cracked Mindlin plate using an extended cell-based smoothed discrete shear gap method (XCS-DSG3), *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, (2014).
6. Zi, *et al.*, The extended finite element method for dynamic fractures. *Shock and Vibration*, 12, pp. 9 - 23, (2005).
7. Soheil Mohammadi, "eXtended Finite Eement Method", School of Civil Engineering University of Tehran Tehran, Iran, (2008).
8. B. Stahl, L. M. Keer, Vibration and Stability of Cracked Rectangular Plates, *International Journal of Solids and Structures*, v8, pp. 69 - 91, (1972).
9. K.M. Liew, K.C. Hung, M.K. Lim, A solution method for analysis of cracked plates undervibration, *Engineering Fracture Mechanics*, v48(3), pp 393-404, (1994).
10. S. Huang, A.W. Leissa, Vibration analysis of rectangular plates with side cracks via the Ritz method, *Journal of Sound and Vibration* 323 974-988, (2009).



CONTENTS

1.	Synthesis of Intermediate Key 4,6-Dihydroxybenzofuran-3(2h)-one from Phloroglucinol Diep Thi Lan Phuong, Nguyen Le Tuan, Ho Van Ban, Nguyen Thi Nghia	5
2.	Applying the Lesson Study Model to Develop the Teaching Capacity of Chemistry Education Students Le Thi Dang Chi, Nguyen Thi Kim Chi	13
3.	Investigation of Simultaneous Analysis of Salbutamol and Metoprolol by Capillary Electrophoresis with Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection Cao Van Hoang, Nguyen Le Minh Duong, Pham Thi Kiem	21
4.	Investigation of Key Factors Affecting the Desalination Process by Nanofiltration (NF) Membrane Tran Thi Thu Hien, Cao Van Hoang, Nguyen Thi Lieu, Dang Xuan Hien, Tran Duc Thao	29
5.	Investigating the Structures and Stability of Cluster Si_nTi_2 ($n = 1-8$) with Chemical Calculations Pham Ngoc Thach, Truong Thi Cam Mai, Le Thi Thanh Lieu, Nguyen Thi Loi	37
6.	Investigating Some Factors Impacting the Process of Recycling Waste Lubricant Oils with Acetic Acid Tran Kim Ngan, Nguyen Minh An, Nguyen Minh Khai, Nguyen Thai Nguyen, Duong Thi Thi Nhan, Tran Thanh Tuan, Truong Thanh Tam	47
7.	Preparation and Application of Electrolytic and Chemical Silver Nanoparticles in Treating and Preventing Cholera in Piglets Nguyen Duc Hung, Tran Bao Loc, Tran Thi Ngoc Dung	55
8.	The Photocatalytic Activity of Activated Carbon Doped ZnO Nguyen Ngoc Khoa Truong, Nguyen Van Nghia, Ly Thi Kim Cuc, Nguyen Tu	63
9.	Rank-one Solutions to Systems of Linear Equations over Positive Semidefinite Matrices and an Application to a Filter Design Problem Vo Hoang Vi, Bui Dang Hanh Uyen, Le Thanh Hieu	71
10.	Discovery Learning: Concept, Characteristics and Applications in Teaching the Concept <i>Limit of Number Sequences</i> Ho Thi Minh Phuong	83

11. Reductional Vibration of Earthquake-Resistant Reinforced Concrete Frames by GFRP solution Hua Thanh Than, Nguyen Ngoc Phuc, Le Van Han	95
12. Investigation of a Number of Factors Affecting Electrophoresis of Amylase, Esterase Isozymes and Electrophoretic Profile of Amylase, Esterase Isozymes of Some Salt Tolerant Rice Varieties Truong Thi Hue	111
13. Building an Algorithm of String Pattern Matching Based on Fuzzy Automata Le Xuan Viet, Duong Hoang Huyen	123
14. Researching Some Biological, Ecological Characteristics and Growth Competence of Spot-Billed Ducks (<i>Anas Poecilorhyncha</i>) in Captive Conditions in Nhon Tan, An Nhon, Binh Dinh Tran Thanh Son, Vo Trong Hoa, Ngo Thi Kim Thoa	131
15. Affects of Cracked Location to the Vibration of the Plate Using XFEM Nguyen Ngoc Thang, Hoang Cong Vu, Tran Thanh Tuan	139