

**TẠP CHÍ KHOA HỌC**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC HỒNG ĐỨC**  
**SỐ 24 (7 - 2015)**

**MỤC LỤC**

1	<i>Lê Anh Minh</i> <i>Đỗ Văn Lợi</i> <i>Lê Trần Tình</i>	Sự cân bằng tiệm cận của các phương trình vi - tích phân trong không gian banach	5
2	<i>Nguyễn Hữu Quang</i> <i>Đồng Khắc Soạn</i>	Một số tính chất của liên thông phẳng trên đa tạp khả vi	15
3	<i>Lê Trần Trung</i> <i>Lương Tú Hạnh</i>	Tính chia hết trên tập các số Fibonacci	21
4	<i>Nguyễn Hoàng Hà</i> <i>Lê Thị Giang</i> <i>Lê Thị Thanh Tâm</i>	Nghiên cứu sự hình thành các pha của $Ge_{1-x}Mn_xDMS$ được phát triển trên đế Ge(001)	27
5	<i>Lê Phương Hảo</i> <i>Trần Hùng Cường</i>	Nghịch lưu đa mức trên cơ sở bộ biến đổi kiểu ma trận với các khâu DC liên kết cách ly tần số cao	34
6	<i>Nguyễn Thị Ngọc Mai</i>	Phản ứng giữa dẫn xuất nitro dạng quinon-axi của metyleugenol với thiosemicacbazit	42
7	<i>Vũ Thị Hà Mai</i> <i>Vũ Văn Tùng</i>	Nghiên cứu ảnh hưởng của ion sắt (III) đến sự thủy phân của một số ion kim loại nặng trong mỏ đồng Sinh Quyền	51
8	<i>Lê Huy Tuấn</i> <i>Bùi Thị Diệu</i>	Phương pháp phân tích xác định hydrocarbon đa vòng thơm (PAHs) trong nước biển	59
9	<i>Nguyễn Thị Ngọc Vinh</i>	Nghiên cứu tổng hợp, thành phần, cấu tạo phức chất của crom với Azo DQ1	70
10	<i>Lê Đình Chấn</i>	Kết quả nhân bản và xác định trình tự đoạn epitope của gen mã hóa kháng nguyên cyfra21-1	77

11	<i>Mai Thị Ngọc Hằng</i>	Ứng dụng mô hình mike 11 đánh giá hiện trạng và đưa ra các giải pháp nhằm tăng cường khả năng lấy nước của hệ thống thủy lợi Nam Thanh - Hải Dương	85
12	<i>Lê Phương Thanh</i>	Hệ thống ga thu nước mặt đường kiểu mới giảm thiểu ô nhiễm môi trường đô thị	96
13	<i>Lê Đình Nghiệp</i> <i>Trịnh Thị Phú</i> <i>Lê Văn Hào</i>	Mã hóa dữ liệu - cân bằng giữa sự bảo mật và hiệu suất thực thi ứng dụng	106

# SỰ CÂN BẰNG TIỆM CẬN CỦA CÁC PHƯƠNG TRÌNH VI - TÍCH PHÂN TRONG KHÔNG GIAN BANACH

Lê Anh Minh<sup>1</sup>, Đỗ Văn Lợi<sup>2</sup>, Lê Trần Tình<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự cân bằng tiệm cận của một số lớp phương trình vi - tích phân trong không gian Banach, thỏa mãn một số điều kiện thích hợp.*

**Từ khóa:** Phương trình vi - tích phân, không gian Banach

## 1. GIỚI THIỆU

Bài toán cân bằng tiệm cận của các phương trình vi phân từ lâu đã được nhiều nhà toán học quan tâm và đã có một số công trình được công bố. Mitchell trong [4], đưa ra một số điều kiện dựa vào độ đo của tập không compact để thu được kết quả về sự cân bằng tiệm cận của các phương trình vi phân thường trong không gian Banach. Bên cạnh đó, ta có thể tìm thấy một số kết quả về sự cân bằng tiệm cận của các dạng phương trình vi phân khác nhau: phương trình vi phân đa trị, phương trình vi phân mờ, phương trình vi phân hàm,..., ở các tài liệu ([3], [6], [7],...). Tuy nhiên, sự cân bằng tiệm cận của các lớp phương trình vi - tích phân vẫn chưa được trình bày rõ ràng. Bài báo này, xét sự cân bằng tiệm cận của một số lớp phương trình vi - tích phân trong không gian Banach bằng cách đề xuất một số điều kiện phù hợp cho từng lớp. Cụ thể, với  $A(t)$  là toán tử tuyến tính trong không gian Hilbert  $H$  ta xét lớp phương trình

$$\frac{dx(t)}{dt} = A(t) \left( x(t) + \int_{t_0}^t m(t-s)x(s)ds \right), \quad t \geq t_0 \quad (1)$$

và trong không gian Banach tổng quát  $X$  ta xét lớp phương trình

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(t, x(t)) + \int_{t_0}^t k(t, s, x(s))ds, \quad t \geq t_0 \quad (2)$$

trong đó  $f, k$  là các toán tử phi tuyến compact.

Trước tiên, ta nhắc lại một số khái niệm và mệnh đề sau (xem [4],[8])

**Định nghĩa 1.1** ([8]). Phương trình (1) (hay (2)) được gọi là có sự cân bằng tiệm cận nếu mọi nghiệm của nó đều có giới hạn hữu hạn tại vô cùng và với mọi  $h_0 \in H$  (hay  $X$  tương ứng), đều tồn tại nghiệm  $x(t)$  của (1) (hay (2)) sao cho  $x(t) \rightarrow h_0$  khi  $t \rightarrow \infty$ .

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên Khoa Khoa học Tự nhiên, trường Đại học Hồng Đức

<sup>2</sup> TS. Giảng viên Khoa Khoa học Tự nhiên, trường Đại học Hồng Đức

**Mệnh đề 1.2.** ([8]). Cho  $f : [0, T] \times X \rightarrow X$  là một toán tử compact. Khi đó, toán tử

$$(Fx)(t) = x_0 + \int_0^t f(\tau, x(\tau)) d\tau, \quad t \in [0, T], x \in D$$

cũng là một toán tử compact, với  $D$  là tập hợp tất cả các hàm liên tục  $x : [0, T] \rightarrow X$ .

**Mệnh đề 1.3.** ([5]) Cho  $u, f : [0, T] \rightarrow \mathbb{R}_+$ ,  $k(t, s) : [0, T] \times [0, T] \rightarrow \mathbb{R}_+$ , với  $t_0 \leq s \leq t$  là các hàm khả tích và  $g(r)$  với  $r > 0$  là một hàm giá trị dương, liên tục, không giảm. Giả sử

$$u(t) \leq c + \int_{t_0}^t \left[ f(s)g(u(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi)g(u(\xi))d\xi \right] ds \quad (3)$$

với mọi  $t \geq t_0$ , ở đây  $c$  là một hằng số không âm. Khi đó

$$\int_c^{u(t)} \frac{ds}{g(s)} \leq \int_{t_0}^t \left[ f(s) + \int_{t_0}^s k(s, \xi)d\xi \right] ds. \quad (4)$$

## 2. SỰ CÂN BẰNG TIỆM CẬN CỦA MỘT LỚP PHƯƠNG TRÌNH DẠNG TUYẾN TÍNH

Xét phương trình (1) trong không Hilbert  $H$ .

Giả sử:

(M<sub>1</sub>) Với mỗi  $t \geq t_0$ ,  $A(t)$  là toán tử tuyến tính liên tục mạnh và tự liên hợp;

(M<sub>2</sub>) Hàm  $m$  thỏa mãn

$$L := \int_0^{+\infty} |m(\theta)| d\theta < +\infty.$$

(M<sub>3</sub>) Tồn tại số dương  $q$  sao cho

$$\sup_{h \in S(0,1)} \int_T^\infty \|A(t)h\| dt < q < \frac{1}{\kappa} \quad \text{với } T > 0, \text{ trong đó } \kappa = L + 1.$$

Ta có kết quả sau:

**Định lý 2.1.** Nếu các điều kiện  $(M_1)$ ,  $(M_2)$  và  $(M_3)$  thỏa mãn thì phương trình (1) có sự cân bằng tiệm cận.

*Chứng minh.* Trước hết, ta chứng minh nếu các điều kiện  $(M_1)$ ,  $(M_2)$  và  $(M_3)$  được thỏa mãn thì mọi nghiệm của phương trình (1) đều có giới hạn hữu hạn tại vô cùng. Thật vậy, phương trình (1) có thể được viết lại dưới dạng:

$$x(t) = x(t_0) + \int_{t_0}^t A(\xi) \left( x(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta \right) d\xi.$$

Khi đó, với  $t \geq s \geq T$  ta có:

$$x(t) = x(s) + \int_s^t A(\xi) \left( x(\xi) + \int_0^{\xi-s} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta \right) d\xi$$

và

$$\begin{aligned} \|x(t)\| &= \sup_{h \in S(0,1)} \left\langle x(s) + \int_s^t A(\xi) \left( x(\xi) + \int_0^{\xi-s} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta \right) d\xi, h \right\rangle \\ &\leq \|x(s)\| + \sup_{h \in S(0,1)} \left\langle \int_s^t A(\xi) \left( x(\xi) + \int_0^{\xi-s} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta \right) d\xi, h \right\rangle \\ &\leq \|x(s)\| + \sup_{h \in S(0,1)} \int_s^t \left\langle A(\xi) \left( x(\xi) + \int_0^{\xi-s} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta \right), h \right\rangle d\xi \\ &\leq \|x(s)\| + \sup_{h \in S(0,1)} \int_s^t \left\langle x(\xi) + \int_0^{\xi-s} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta, A(\xi)h \right\rangle d\xi \\ &\leq \|x(s)\| + q\kappa \sup_{\tau \in [0,t]} \|x(\tau)\| \end{aligned}$$

Ta đặt

$$\| \|x(t)\| \| = \sup_{[0,t]} \|x(\xi)\|$$

Khi đó, từ bất đẳng thức ở trên ta suy ra

$$\| \|x(t)\| \| \leq \|x(s)\| + q\kappa \| \|x(t)\| \|$$

hay

$$\| \|x(t)\| \| \leq \frac{\|x(s)\|}{1 - q\kappa} \tag{5}$$

Do

$$0 < q < \frac{1}{\kappa} \Rightarrow q\kappa < 1$$

nên từ (5), ta thấy  $x(t)$  là bị chặn.

Bây giờ, ta đặt

$$M = \sup_{t \in [t_0, +\infty)} \|x(t)\|$$

Suy ra, với  $t_1, t_2 \geq t_0$  tùy ý và  $t_2 > t_1$

$$\begin{aligned} \|x(t_2) - x(t_1)\| &= \sup_{h \in S(0,1)} \langle x(t_2) - x(t_1), h \rangle \\ &\leq \sup_{h \in S(0,1)} \int_{t_1}^{t_2} \left\langle A(\xi) \left( x(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta \right), h \right\rangle d\xi \\ &\leq M\kappa \sup_{h \in S(0,1)} \int_{t_1}^{t_2} \|A(\xi)h\| d\xi \rightarrow 0 \end{aligned}$$

khi  $t_2 \geq t_1 \rightarrow +\infty$ . Như vậy, tồn tại hữu hạn  $\lim_{t \rightarrow +\infty} x(t)$ .

Tiếp theo, ta chỉ ra rằng với  $h_0 \in H$  tùy ý, tồn tại nghiệm  $x(t)$  của (1) sao cho  $\lim_{t \rightarrow +\infty} x(t) = h_0$ . Thật vậy, với  $h_0 \in H$ , ta chọn  $x_0(t) \equiv h_0$  và xét phiếm hàm

$$g_1(t, h) = \langle h_0, h \rangle - \int_t^{+\infty} \left\langle A(\xi) \left( x_0(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta)x_0(\xi-\theta)d\theta \right), h \right\rangle d\xi$$

Ta có

$$|g_1(t, h)| \leq \|h_0\| \|h\| + \int_t^{+\infty} \left\| x_0(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta)x_0(\xi-\theta)d\theta \right\| \|A(\xi)h\| d\xi$$

Từ  $x_0(\tau) \equiv h_0$  ta được

$$|g_1(t, h)| \leq \|h_0\| (\|h\| + q\kappa).$$

Lúc này, theo định lý Riesz, tồn tại  $x_1(t) \in H$  sao cho

$$g_1(t, h) = \langle x_1(t), h \rangle$$

Dễ thấy

$$\|x_1(t)\| \leq \|h_0\| (1 + q\kappa)$$

Bây giờ, ta xét phiếm hàm

$$g_2(t, h) = \langle h_0, h \rangle - \int_t^{+\infty} \left\langle A(\xi) \left( x_1(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta) x_1(\xi - \theta) d\theta \right), h \right\rangle d\xi$$

Ta lại có

$$\begin{aligned} |g_2(t, h)| &\leq \|h_0\| \|h\| + \int_t^{+\infty} \left\| x_1(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta) x_1(\xi - \theta) d\theta \right\| \|A(\xi)h\| d\xi \\ &\leq \|h_0\| \|h\| + (1 + q\kappa) \|h_0\| q\kappa \\ &\leq \|h_0\| [\|h\| + q\kappa + (q\kappa)^2] \end{aligned}$$

Khi đó, lại theo định lý Riesz, tồn tại  $x_2(t) \in H$  sao cho

$$g_2(t, h) = \langle x_2(t), h \rangle$$

và 
$$\|x_2(t)\| \leq \|h_0\| (1 + q\kappa + (q\kappa)^2)$$

Tiếp tục quá trình này, ta thu được các phiếm hàm tuyến tính liên tục

$$g_n(t, h) = \langle h_0, h \rangle - \int_t^{+\infty} \left\langle A(\xi) \left( x_{n-1}(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta) x_{n-1}(\xi - \theta) d\theta \right), h \right\rangle d\xi \quad (6)$$

và dãy các  $x_n(t) \in H$  sao cho

$$g_n(t, h) = \langle x_n(t), h \rangle$$

thỏa mãn đánh giá

$$\|x_n(t)\| \leq (1 + q\kappa + (q\kappa)^2 + \dots + (q\kappa)^n) \|h_0\| \leq \frac{\|h_0\|}{1 - q\kappa}.$$

Hơn nữa, 
$$\|x_n(t) - x_{n-1}(t)\| \leq \|h_0\| (q\kappa)^n$$

Từ đó suy ra  $\{x_n(t)\}$  là hội tụ đều trên  $[T, +\infty)$ . Đặt

$$x(t) = \lim_{n \rightarrow +\infty} x_n(t)$$

Trong (6), cho  $n \rightarrow +\infty$  ta được

$$\langle x(t), h \rangle = \langle h_0, h \rangle - \int_t^{+\infty} \left\langle A(\xi) \left( x(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta)x(\xi-\theta)d\theta \right), h \right\rangle d\xi \quad (7)$$

và do

$$|\langle x_n(t), h_0 \rangle| \leq \int_T^{+\infty} \left\| x_{n-1}(\xi) + \int_0^{\xi-t_0} m(\theta)x_{n-1}(\xi-\theta)d\theta \right\| \|A(\xi)h\| d\xi$$

hay

$$|\langle x_n(t), h_0 \rangle| \leq \frac{\|h_0\| q}{1 - q\kappa}$$

ta suy ra  $x_n(t) \rightarrow h_0$  khi  $q \rightarrow 0$ . Định lý được chứng minh.

### 3. SỰ CÂN BẰNG TIỆM CẬN CỦA MỘT LỚP PHƯƠNG TRÌNH PHI TUYẾN

Xét lớp phương trình trong không gian Banach tổng quát X:

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(t, x(t)) + \int_{t_0}^t k(t, s, x(s))ds, \quad t \geq t_0 \quad (8)$$

Trong đó  $f, k$  là các tuyến tử phi tuyến compact.

Giả sử:  $(N_1) \|f(t, x)\| \leq a(t)g(\|x(t)\|)$  ở đây  $g$  là một hàm giá trị dương, liên tục và không giảm thỏa mãn

$$\int_{u_0}^{+\infty} \frac{du}{g(u)} = +\infty$$

và

$$(N_2) \|k(t, s, x)\| \leq b(t, s)g(\|x(s)\|)$$

với

$$\int_{t_0}^{+\infty} \left[ a(s) + \int_{t_0}^s b(s, \xi)d\xi \right] ds < +\infty \quad (9)$$

Khi đó, ta có: **Định lý 3.1.** Nếu các điều kiện  $(N_1)$  và  $(N_2)$  thỏa mãn, thì phương trình (2) có sự cân bằng tiệm cận.



Chứng minh. Ta viết (2) dưới dạng

$$x(t) = x(t_0) + \int_{t_0}^t \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds.$$

Khi đó

$$\|x(t)\| \leq \|x(t_0)\| + \int_{t_0}^t \left[ a(s)g(\|x(s)\|) + \int_{t_0}^s b(s, \xi)g(\|x(\xi)\|) d\xi \right] ds$$

Áp dụng **Mệnh đề 1.3**, ta được

$$\int_{x(t_0)}^{x(t)} \frac{ds}{g(s)} \leq \int_{t_0}^t \left[ a(s) + \int_{t_0}^s b(s, \xi) d\xi \right] ds < +\infty$$

suy ra  $x(t)$  bị chặn và do vậy ta có thể giả sử tồn tại  $M > 0$  để  $\|x(t)\| \leq M$  với mọi  $t \geq t_0$ . Giả sử  $\varepsilon$  là số dương bất kỳ cho trước và  $t_1, t_2 > t_0$  đủ gần sao cho

$$\left| \int_{t_1}^{t_2} \left[ a(s) + \int_{t_0}^s b(s, \xi) d\xi \right] ds \right| < \frac{\varepsilon}{g(M)}.$$

Khi đó, ta có

$$\begin{aligned} \|x(t_2) - x(t_1)\| &= \int_{t_1}^{t_2} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds \\ &\leq \int_{t_1}^{t_2} \left[ a(s)g(\|x(s)\|) + \int_{t_0}^s b(s, \xi)g(\|x(\xi)\|) d\xi \right] ds \\ &\leq g(M) \left| \int_{t_1}^{t_2} \left[ a(s) + \int_{t_0}^s b(s, \xi) d\xi \right] ds \right| < \varepsilon \end{aligned}$$

Như vậy  $\lim_{t \rightarrow +\infty} x(t)$  tồn tại hữu hạn.

Bây giờ, cho  $h_0$  là một phần tử tùy ý của  $X$ , nếu  $\lim_{t \rightarrow +\infty} x(t) = h_0$  thì

$$h_0 = x(0) + \int_{t_0}^{+\infty} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds$$

Do đó

$$x(t) = h_0 - \int_t^{+\infty} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds \quad (10)$$

nên ta chỉ cần chứng minh sự tồn tại nghiệm của (9). Thật vậy, ta đặt

$$\Gamma = \{x \in C(t_0, \infty) : \|x(t)\| \leq R, t \geq t_0 \geq 0\}$$

và xây dựng ánh xạ

$$(\Lambda x)(t) := h_0 - \int_t^{+\infty} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds.$$

Khi đó

$$\begin{aligned} \|(\Lambda x)(t)\| &\leq \|h_0\| + \left\| \int_t^{+\infty} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds \right\| \\ &\leq \|h_0\| + g(R) \int_{t_0}^{+\infty} \left[ a(s) + \int_{t_0}^s b(s, \xi) d\xi \right] ds \\ &\leq \frac{R}{2} + g(R) \frac{R}{2g(R)} = R \end{aligned}$$

với  $R > 2\|h_0\|$  và  $t_0$  đủ lớn, tức  $\Lambda : \Gamma \rightarrow \Gamma$ . Cho  $T > t_0$  là số thực cho trước, ta phân tích  $\Lambda$  thành  $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$  trong đó

$$(\Lambda_1 x)(t) := h_0 - \int_t^T \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds \quad (11)$$

$$(\Lambda_2 x)(t) := - \int_T^{+\infty} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds \quad (12)$$

Theo (8), ta có thể chọn  $T$  đủ lớn sao cho

$$\int_T^{+\infty} \left[ a(s) + \int_{t_0}^s b(s, \xi) d\xi \right] ds < \frac{\varepsilon}{g(R)}$$

và khi đó

$$\begin{aligned} \|(\Lambda_2 x)(t)\| &\leq \left\| \int_T^{+\infty} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds \right\| \\ &< g(R) \int_T^{+\infty} \left[ a(s) + \int_{t_0}^s b(s, \xi) d\xi \right] ds \\ &< \varepsilon \end{aligned} \quad (13)$$

Do  $f, k$  là các toán tử compact nên từ **Mệnh đề 1.2** ta có  $\Lambda_1$  là compact và theo (12) ta được  $\Lambda$  compact. Áp dụng định lý Schauder, suy ra tồn tại  $x \in \Gamma$  sao cho  $x = \Lambda x$  hay

$$x(t) = h_0 - \int_t^{+\infty} \left[ f(s, x(s)) + \int_{t_0}^s k(s, \xi, x(\xi)) d\xi \right] ds$$

Định lý được chứng minh.  $\square$

#### 4. KẾT LUẬN

Bài báo đã phát biểu và chứng minh một tiêu chuẩn để một lớp phương trình dạng tuyến tính trong không gian Hilbert có sự cân bằng tiệm cận. Bài toán cũng được mở rộng cho trường hợp hệ phi tuyến trong không gian Banach tổng quát.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W. Desch, R. Grimmer and W. Schappacher, *Wellposedness and wave propagation for a class of integrodifferential equations in Banach space*, Journal of Differential Equations, **74**, 391 - 411, 1988.
- [2] D. E. Edmunds, V. Kokilashvili and A. Meskhi, *Bounded and Compact Integral Operators*, Springer, 2002.
- [3] P. Gonzalez and M. Pinto, *Asymptotic equilibrium for certain type of differential equations with maximum*, Proyecciones, **21**, 9 - 19, 2002.
- [4] A. R. Mitchell, R. W. Mitchell, *Asymptotic equilibrium of ordinary differential systems in a Banach space*, Theory of Computing Systems, **9** (3), 308 - 314, 1975.
- [5] B. G. Pachpatte, *Inequalities for Differential and Integral Equations*, Academic Press, 1998.
- [6] S. W. Seah, *Existence of solutions and asymptotic equilibrium of multivalued differential systems*, Journal of Mathematical Analysis and Applications, **89**, 648 - 663, 1982.
- [7] S. Song and C. Wu, *Asymptotic equilibrium and stability of fuzzy differential equations*, Computers and Mathematics with Applications, **49**, 1267 - 1277, 2005.
- [8] N.S Bay, N.T. Hoan and N.M. Man, *On the asymptotic equilibrium and asymptotic equivalence of differential equations in Banach spaces*, Ukrainian Mathematical Journal, Vol. 60, No. 5, 2008.

# ASYMPTOTIC EQUILIBRIUM OF INTEGRO-DIFFERENTIAL EQUATION IN BANACH SPACES

Le Anh Minh, Do Van Loi, Le Tran Tinh

## ABSTRACT

*In this paper, we investigate the asymptotic equilibrium of integro-differential equations which satisfy some suitable conditions*

**Key words:** *Integro-differential equation, banach spaces*

# MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA LIÊN THÔNG PHẪNG TRÊN ĐA TẬP KHẢ VI

Nguyễn Hữu Quang<sup>1</sup>, Đồng Khắc Soạn<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

*Trong bài viết này, chúng tôi trình bày một số tính chất của liên thông phẳng, đạo hàm Lie của liên thông phẳng trên đa tạp và ứng dụng chúng vào việc khảo sát độ cong của đa tạp.*

**Từ khóa:** Liên thông phẳng; độ cong; đa tạp; đạo hàm Lie.

## 1. MỞ ĐẦU

**1.1.** Các khái niệm liên thông tuyến tính  $\nabla$  và đạo hàm Lie của  $\nabla$  trên đa tạp khả vi hữu hạn chiều  $M$  là những khái niệm cơ bản, được sử dụng để trình bày các tính chất hình học của  $M$ , đặc biệt chúng được dùng để xác định độ cong và độ xoắn của đa tạp  $M$ .

Năm 2010, Sultanov đã trình bày các tính chất cơ bản của các đạo hàm Lie và ứng dụng chúng vào việc khảo sát các độ cong và độ xoắn trên các đại số kết hợp, giao hoán và có đơn vị (Xem [4], 362-412). Năm 2014, Nguyễn Hữu Quang và Đồng Khắc Soạn đã trình bày một số tính chất của đạo hàm liên kết với liên thông pháp dạng, từ đó chỉ ra được một số ứng dụng của chúng vào việc tìm độ cong pháp dạng của một mặt trong  $R^n$  (Xem [1], trang 24-28, xem [2], trang 14-18 ;xem [3], trang 5-10).

Trong bài viết này, chúng tôi trình bày một số tính chất của liên thông phẳng, đạo hàm Lie của nó và ứng dụng vào việc tính độ cong của đa tạp khả vi  $M$ .

**1.2.** Trong suốt bài viết này, ta ký hiệu  $M$  là một đa tạp khả vi hữu hạn chiều,  $B(M)$  là môđun các trường véc tơ khả vi của  $M$  trên vành các hàm số khả vi  $F(M)$ .

Như chúng ta đã biết, một liên thông tuyến tính trên  $M$ , là ánh xạ  $\nabla : B(M) \times B(M) \rightarrow B(M); (X, Y) \mapsto \nabla_X Y$ , thỏa mãn các điều kiện

- 1)  $\nabla_{X_1+X_2} Y = \nabla_{X_1} Y + \nabla_{X_2} Y; \forall X_1, X_2 \in B(M)$ .
- 2)  $\nabla_{\varphi X} Y = \varphi \cdot \nabla_X Y; \forall \varphi \in F(M); X, Y \in B(M)$ .
- 3)  $\nabla_X (Y_1 + Y_2) = \nabla_X Y_1 + \nabla_X Y_2; \forall X, Y_1, Y_2 \in B(M)$ .
- 4)  $\nabla_X (\varphi Y) = X[\varphi]Y + \varphi \cdot \nabla_X Y; \forall \varphi \in F(M); X, Y \in B(M)$ .

<sup>1</sup> PGS. TS. Giảng viên Khoa Toán, Trường Đại học Vinh

<sup>2</sup> ThS. Giảng viên Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

**Chú ý :** Với mỗi  $X$  cố định, ánh xạ  $\nabla_X : B(M) \rightarrow B(M); Y \mapsto \nabla_X Y$ , được gọi là đạo hàm hiệp biến theo hướng  $X$ .

- Với  $\nabla$  đã cho trên  $M$ , ánh xạ  $T : B(M) \times B(M) \rightarrow B(M)$ ,

$$T(X, Y) = \nabla_X Y - \nabla_Y X - [X, Y];$$

được gọi là độ xoắn của  $M$ .

- Ánh xạ  $R : B(M) \times B(M) \times B(M) \rightarrow B(M)$ ;

$$R(X, Y, Z) = \nabla_X \nabla_Y Z - \nabla_Y \nabla_X Z - \nabla_{[X, Y]} Z,$$

được gọi là độ cong của  $M$ .

### 1.3. Định nghĩa (xem [4])

a) Liên thông tuyến tính  $\nabla$  được gọi là liên thông phẳng trên  $M$  nếu  $T=0$ .

b) Trường véctor  $X \in B(M)$  được gọi là song song theo  $\nabla$  nếu  $\nabla_Z X = 0; \forall Z \in B(M)$ .

**1.4. Nhận xét:** Trong trường hợp riêng:  $M = R^n$  và  $\nabla = D$  ( $D$  là phép đạo hàm theo hướng thông thường trong  $R^n$ ) thì  $D$  là liên thông phẳng và trường véctor song song theo  $D$  là trường véctor hằng (các tọa độ của trường véctor  $X$  là các hàm hằng đối với cơ sở tự nhiên trong  $R^n$ ).

- Đối với liên thông phẳng  $\nabla$  thì  $[X, Y] = \nabla_X Y - \nabla_Y X$ . Trong trường hợp  $R^n$  thì ta có:  $[X, Y] = D_X Y - D_Y X$ , nếu  $X, Y$  là các trường véctor song song ứng với  $\nabla$  thì  $[X, Y] = 0$ .

- Giả sử  $\nabla_1, \nabla_2$  là các liên thông tuyến tính trên  $M$ ,  $\varphi \in F(M)$ ; khi đó  $\varphi \nabla_1 + (1 - \varphi) \nabla_2$  cũng là một liên thông tuyến tính trên  $M$ ; (ở đây  $\varphi \nabla(X, Y) = \varphi \nabla_X Y; \forall X, Y \in B(M)$ ).

### 1.5. Định nghĩa (Xem [4])

Giả sử  $\nabla$  là một liên thông tuyến tính trên  $M$ , đạo hàm Lie của  $\nabla$  theo hướng  $X \in B(M)$ , được ký hiệu  $L_X \nabla$  và được xác định bởi:  $L_X \nabla(Y, Z) = [X, \nabla_Y Z] - \nabla_{[X, Y]} Z - \nabla_Y [X, Z]; \forall Y, Z \in B(M)$ . Như vậy, đạo hàm Lie của  $\nabla$  theo hướng  $X$  là một ánh xạ  $L_X \nabla : B(M) \times B(M) \rightarrow B(M); (Y, Z) \mapsto L_X \nabla(Y, Z)$ .

## 2. CÁC KẾT QUẢ

### 2.1. Mệnh đề

Giả sử  $\nabla_1, \nabla_2$  là các liên thông phẳng trên đa tạp  $M$ .

Khi đó  $\varphi \nabla_1 + (1 - \varphi) \nabla_2$  cũng là một liên thông phẳng trên  $M$ ;  $\forall \varphi \in F(M)$ .

**Chứng minh:**  $\forall X, Y \in B(M)$ , ta có

$$\begin{aligned} & (\varphi \nabla_1 + (1 - \varphi) \nabla_2)(X, Y) - (\varphi \nabla_1 + (1 - \varphi) \nabla_2)(Y, X) - X, Y \\ &= \varphi(\nabla_{1X} Y - \nabla_{1Y} X - X, Y) + (1 - \varphi)(\nabla_{2X} Y - \nabla_{2Y} X - X, Y) = 0 \end{aligned}$$

## 2.2. Mệnh đề

Giả sử  $\nabla$  là liên thông phẳng trên  $M$ . Khi đó ánh xạ  $L_X \nabla$  có tính chất đối xứng với  $\forall X \in B(M)$ ; nghĩa là  $(L_X \nabla)(Y, Z) = (L_X \nabla)(Z, Y); \forall Y, Z \in B(M)$ .

**Chứng minh:** Ta xét  $(L_X \nabla)(Y, Z) - (L_X \nabla)(Z, Y)$

$$\begin{aligned} &= ([X, \nabla_Y Z] - \nabla_{[X, Y]} Z - \nabla_Y [X, Z]) - ([X, \nabla_Z Y] - \nabla_{[X, Z]} Y - \nabla_Z [X, Y]). \\ &= [X, \nabla_Y Z - \nabla_Z Y] - (\nabla_{[X, Y]} Z - \nabla_Z [X, Y]) - (\nabla_Y [X, Z] - \nabla_{[X, Z]} Y) \\ &= [X, [Y, Z]] - [[X, Y], Z] - [Y, [X, Z]]; (do T = 0); \\ &= [X, [Y, Z]] + [Z, [X, Y]] + [Y, [Z, X]] = 0; \end{aligned}$$

(theo đẳng thức Jacob)

Từ đó ta có:  $L_X \nabla(Y, Z) = L_X \nabla(Z, Y); \forall Y, Z \in B(M)$ . Ta ký hiệu  $L(M)$  là tập tất cả các liên thông phẳng trên  $M$ , từ tính chất phẳng của  $\nabla$  và tính chất song tuyến tính của  $L_X \nabla$ , ta có kết quả sau:

## 2.3. Mệnh đề

Giả sử  $\nabla \in L(M)$ . Khi đó  $(\nabla + L_X \nabla) \in L(M); \forall X \in B(M)$ .

**Chứng minh :**

$$\begin{aligned} &(\nabla + L_X \nabla)(Y, Z) - (\nabla + L_X \nabla)(Z, Y) - [Y, Z] = \nabla_Y Z + L_X \nabla(Y, Z) - \nabla_Z Y - L_X \nabla(Z, Y) - [Y, Z] \\ &= (\nabla_Y Z - \nabla_Z Y - [Y, Z]) + (L_X \nabla(Y, Z) - L_X \nabla(Z, Y)) = T(Y, Z) = 0; (theo 2.2 do T = 0) \end{aligned}$$

Vậy độ xoắn theo  $(\nabla + L_X \nabla)$  bằng 0. Hay  $(\nabla + L_X \nabla)$  là liên thông phẳng trên  $M$ . Từ kết quả 2.3, ta thấy rằng liên thông phẳng trên  $M$  không duy nhất.

## 2.4. Hệ quả

Giả sử  $D$  là phép đạo hàm theo hướng thông thường trên  $R^n$  và  $X$  là trường véctơ song song, thì  $D + L_X D = D$ .

Thật vậy, ta có

$$\begin{aligned} L_X D(Y, Z) &= [X, D_Y Z] - D_{[X, Y]} Z - D_Y [X, Z] = D_X D_Y Z - D_{D_Y X} Z - D_{[X, Y]} Z - D_Y D_X Z + D_Y D_Z X \\ &= D_X D_Y Z - D_Y D_X Z - D_{[X, Y]} Z = R(X, Y, Z) = 0 \end{aligned}$$

(Do  $X$  song song đối với  $D$ ). Từ đó  $D + L_X D = D$ .

## 2.5. Định nghĩa

a) Giả sử  $\theta$  là một đồng cấu môđun từ  $B(M) \rightarrow B(M)$ . Đạo hàm hiệp biến của  $\theta$  theo hướng  $X$ , được ký hiệu  $\nabla_X \theta$  và được xác định bởi

$$\nabla_X \theta(Y) = \nabla_X (\theta(Y)) - \theta(\nabla_X Y); \forall Y \in B(M).$$

b) Đạo hàm Lie theo hướng X của  $\theta$ , được ký hiệu  $L_X \theta$  và được xác định bởi

$$L_X \theta(Y) = [X, \theta(Y)] - \theta[X, Y]; \forall Y \in B(M).$$

c) Tích Lie của  $L_X$  và  $\nabla_Y$ ; được ký hiệu  $[L_X, \nabla_Y]$  và được xác định bởi

$$[L_X, \nabla_Y](Z) = [X, \nabla_Y Z] - \nabla_Y [X, Z]; \forall Z \in B(M).$$

Từ định nghĩa trên, ta thấy rằng, nếu I là phép đồng nhất từ  $B(M) \rightarrow B(M)$ , thì  $\nabla_X I = 0$  và  $L_X I = 0$ . Thật vậy:  $\nabla_X I(Y) = \nabla_X (I(Y)) - I(\nabla_X Y) = \nabla_X Y - \nabla_X Y = 0$ . Mặt khác

$$L_X I(Y) = [X, I(Y)] - I[X, Y] = [X, Y] - [X, Y] = 0.$$

Mệnh đề sau đây cho ta cách xác định độ cong của  $M$ , trong trường hợp X, Y là các trường vector song song.

## 2.6. Mệnh đề

Giả sử X, Y là các trường vectơ song song theo liên thông phẳng  $\nabla$ .

$$\text{Khi đó } [L_X, \nabla_Y](Z) = R(X, Y, Z); \forall Z \in B(M).$$

**Chứng minh** Từ (2.5 c), ta có

$$\begin{aligned} L_X, \nabla_Y (Z) &= X, \nabla_Y Z - \nabla_Y X, Z = \nabla_X \nabla_Y Z - \nabla_{\nabla_Y Z} X - \nabla_Y \nabla_X Z - \nabla_Y \nabla_Z X \\ &= \nabla_X \nabla_Y Z - \nabla_Y \nabla_X Z - \nabla_{\nabla_Y Z} X + \nabla_Y \nabla_Z X = R(X, Y, Z) \end{aligned}$$

Mặt khác, do X, Y là các trường vectơ song song theo hướng  $\nabla$  nên  $[X, Y] = 0$ .

$$\text{Do đó: } [L_X, \nabla_Y](Z) = \nabla_X \nabla_Y Z - \nabla_Y \nabla_X Z - \nabla_{[X, Y]} Z = R(X, Y, Z).^*$$

Từ đẳng thức \*, ta suy ra, nếu X, Y, Z đều là các trường vectơ song song theo  $\nabla$ , thì  $R(X, Y, Z) = 0$ .

Bây giờ ta chú ý tới vi phân  $f$  từ  $M$  vào đa tạp khả vi  $N$ . Khi đó ánh xạ tiếp xúc của  $f$  được ký hiệu là  $f_*: B(M) \rightarrow B(N)$ ;  $f_*$  là một đẳng cấu môđun. Ta ký hiệu

$$\nabla^*: B(N) \times B(N) \rightarrow B(N); \text{ được cho bởi: } \nabla^*(f_* X, f_* Y) = f_*(\nabla_X Y); \forall X, Y \in B(M).$$

Như ta biết  $\nabla^*$  là một liên thông tuyến tính trên  $N$ .

## 2.7. Mệnh đề

a) Nếu  $\nabla$  là liên thông phẳng trên  $M$  thì  $\nabla^*$  là liên thông phẳng trên  $N$ .

$$\text{b) } [L_{f_* X}, \nabla_{f_* Y}^*] \cdot f_* = f_* [L_X, \nabla_Y]; \forall X, Y \in B(M).$$

**Chứng minh** a) ta gọi  $T^*$  là độ xoắn của  $N$  ứng với liên thông  $\nabla^*$ . Khi đó, ta có



$$\begin{aligned} T^*(f_*X, f_*Y) &= \nabla_{f_*X}^*(f_*Y) - \nabla_{f_*Y}^*(f_*X) - f_*X, f_*Y \\ &= f_*(\nabla_X Y) - f_*(\nabla_Y X) - f_*X, Y = f_*(\nabla_X Y - \nabla_Y X - X, Y) = f_*(T(X, Y)) = 0. \end{aligned}$$

Vậy  $T^* = 0$ , nên  $\nabla^*$  là liên thông phẳng trên  $N$ . Như vậy tính phẳng của liên thông được bảo tồn qua phép vi phôi  $M \rightarrow N$ .

b) Với  $\forall Z \in B(M)$ ; ta có

$$\begin{aligned} [L_{f_*X}, \nabla_{f_*Y}^*](f_*Z) &= [f_*X, \nabla_{f_*Y}^*(f_*Z)] - \nabla_{f_*Y}^*[f_*X, f_*Z] \\ &= [f_*X, f_*(\nabla_Y Z)] - \nabla_{f_*Y}^*(f_*[X, Z]) = f_*[X, \nabla_Y Z] - f_*(\nabla_Y [X, Z]) \\ &= f_*([X, \nabla_Y Z] - \nabla_Y [X, Z]) = f_*([L_X, \nabla_Y](Z)). \end{aligned}$$

## 2.8. Định nghĩa

Ảnh xạ đối tiếp xúc của  $f$  được ký hiệu là  $f^*$  và được xác định bởi:

$$f^* : \text{End}(B(N)) \rightarrow \text{End}(B(M)); \theta \mapsto f^*\theta; f^*\theta(Y) = f_*^{-1}(f_*\theta(Y)); \forall Y \in B(M).$$

(Ở đây  $\text{End}(B(M))$  và  $\text{End}(B(N))$ ; tương ứng là không gian các tự đồng cấu môđun của  $B(M)$  và  $B(N)$ ).

## 2.9. Mệnh đề

Với  $\forall X \in B(M)$  và  $\forall \theta \in \text{End}(B(N))$ ; ta có :  $\nabla_X(f^*\theta) = f^*(\nabla_{f_*X}^*\theta)$ .

**Chứng minh** Ta xét

$$\begin{aligned} f_*(\nabla_X(f^*\theta)(Y)) &= f_*(\nabla_X(f^*\theta)(Y)) - f^*\theta(Y) \\ &= f_*(\nabla_X(f_*^{-1}(\theta(f_*Y)))) - f_*^{-1}(\theta(f_*Y)) = \nabla_{f_*X}^*(\theta(f_*Y)) - \theta(\nabla_{f_*X}^*(f_*Y)) = (\nabla_{f_*X}^*\theta)(f_*Y); \\ &\quad \forall Y \in B(M) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \nabla_X(f^*\theta)(Y) = f_*^{-1}(\nabla_{f_*X}^*\theta(f_*Y)) = f^*(\nabla_{f_*X}^*\theta)(Y); \forall Y \in$$

$B(M)$ .  $\Rightarrow \nabla_X(f^*\theta) = f^*(\nabla_{f_*X}^*\theta)$ .

Mệnh đề này cho ta thấy rằng ảnh xạ đối tiếp xúc của một vi phôi  $f$  giao hoán được với đạo hàm hiệp biến  $\nabla_X$ .

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Hữu Quang, Đồng Khắc Soạn, *Đạo hàm các ánh xạ Weigarten*, Tạp chí Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, No 8-6/2011, T. 24-28.
- [2] Nguyễn Hữu Quang, Đồng Khắc Soạn, *Về độ cong của đa tạp Rieman*, Tạp chí Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, No 13-12-2012, T. 14-18.
- [3] Đồng Khắc Soạn, Nguyễn Hữu Quang, *Liên thông pháp dạng của mặt trong  $R^n$* , Tạp chí Khoa học và Công nghệ, No 21-10-2014, T. 5-10.

- [4] A.Ya.Sultanov, *Derivations of linear algebras and linear connetions*; Journal of Mathematical scieuces, 2010. Vol 169, No3, pp 362-412.

## **SOME PROPERTIOS OF FLAT CONNECTON ON MANIFOLD**

**Nguyen Huu Quang, Dong Khắc Soan**

### **ABSTRACT**

*In this paper, We present the some properties of flat connection Lie derivative of flat connection on manifold and applying those properties in presenting for presenting the curvature of manifold.*

**Key words:** *Flat connection, curvature, manifold*

# TÍNH CHIA HẾT TRÊN TẬP CÁC SỐ FIBONACCI

Lê Trần Trung<sup>1</sup>, Lương Tú Hạnh<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

*Dãy số Fibonacci được nhà Toán học Leonardo Pisano Fibonacci(1170-1240), người Ý, tìm ra vào năm 1202 là một dãy số có nhiều tính chất số học như: tính chia hết, tính chính phương,... Có rất nhiều nhà toán học đã quan tâm và nghiên cứu các tính chất của nó. Trong bài viết này, chúng tôi xin giới thiệu một trong số các tính chất của nó, đó là “Tính chia hết trên tập các số Fibonacci”.*

**Từ khóa:** Số Fibonacci

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Dãy số Fibonacci đã xuất hiện từ rất lâu và là một trong những vẻ đẹp của toán học. Trước hết, nó đẹp trong xuất xứ của bài toán dẫn đến việc hình thành của dãy số. Tiếp theo, nó đẹp vì dãy số này có rất nhiều tính chất. Cuối cùng, tất cả những người quan tâm nó đều có thể tìm ra cho mình những tính chất mới.

Trong bài viết này, chúng tôi giới thiệu “Tính chia hết trên tập các số Fibonacci”.

### 2. NỘI DUNG

#### 2.1. Định nghĩa

Dãy số  $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n, \dots$  với  $u_1 = u_2 = 1, u_{n+1} = u_n + u_{n-1}$ , với mọi  $n \geq 2$ , được gọi là dãy Fibonacci. Mỗi số hạng của dãy Fibonacci được gọi là một số Fibonacci.

#### 2.2. Tính chia hết trên tập các số Fibonacci

Vì mỗi số Fibonacci là một số tự nhiên, nên ta có thể phân tập các số Fibonacci theo tính chẵn, lẻ. Ta có mệnh đề sau:

**Mệnh đề 1.** Với mọi  $n \geq 1$ , ta có  $u_{3n}$  là số tự nhiên chẵn.

#### Chứng minh

Ta chứng minh bằng quy nạp theo  $n$ .

Với  $n = 1$ , ta có  $u_3 = 2$  là số chẵn, suy ra mệnh đề đúng với  $n = 1$ .

Giả sử mệnh đề đúng với  $n = k$ , nghĩa là  $u_{3k}$  là số tự nhiên chẵn.

<sup>1,2</sup> ThS. Giảng viên Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

Với  $n = k + 1$ , ta có  $u_{3(k+1)} = u_{3k+3} = u_{3k+1} + u_{3k+2} = u_{3k+1} + (u_{3k} + u_{3k+1}) = 2u_{3k+1} + u_{3k}$

Vì  $u_{3k}$  là số tự nhiên chẵn, nên  $u_{3(k+1)}$  là số tự nhiên chẵn, suy ra mệnh đề cũng đúng với  $n = k + 1$ . Vậy mệnh đề đúng với mọi  $n \geq 1$ .

Bằng cách chứng minh tương tự mệnh đề 1, chúng ta có các mệnh đề sau:

**Mệnh đề 2.** Với mọi số tự nhiên  $n$ , ta có  $u_{3n+1}$  là số tự nhiên lẻ.

**Mệnh đề 3.** Với mọi số tự nhiên  $n$ , ta có  $u_{3n+2}$  là số tự nhiên lẻ.

**Hệ quả 4.** Với  $u_n$  là số Fibonacci, ta có  $u_n$  là số tự nhiên chẵn khi và chỉ khi  $n$  là số tự nhiên chia hết cho 3 và  $u_n$  là số tự nhiên lẻ khi và chỉ khi  $n$  là số tự nhiên không chia hết cho 3.

**Mệnh đề 5.** Với mọi số tự nhiên  $n \neq 0$  ta có  $u_{4n}$  là số tự nhiên chia hết cho 3.

**Mệnh đề 6.** Với mọi số tự nhiên  $n \neq 0$  ta có  $u_{5n}$  là số tự nhiên chia hết cho 5.

**Mệnh đề 7.** Với mọi số tự nhiên  $n \neq 0$  ta có  $u_{8n}$  là số tự nhiên chia hết cho 7.

### Chứng minh

Ta chứng minh bằng quy nạp theo  $n$ .

Với  $n = 1$ , ta có  $u_8 = 21$  là số tự nhiên chia hết cho 7, suy ra mệnh đề đúng với  $n = 1$ .

Giả sử mệnh đề đúng với  $n = k$ , nghĩa là  $u_{8k}$  là số tự nhiên chia hết cho 7.

Với  $n = k + 1$ , ta có

$$\begin{aligned} u_{8(k+1)} &= u_{8k+8} = u_{8k+6} + u_{8k+7} = u_{8k+6} + (u_{8k+5} + u_{8k+6}) = u_{8k+5} + 2u_{8k+6} = \\ &= u_{8k+5} + 2(u_{8k+4} + u_{8k+5}) = 2u_{8k+4} + 3u_{8k+5} = 2u_{8k+4} + 3(u_{8k+3} + u_{8k+4}) = 3u_{8k+3} + 5u_{8k+4} \end{aligned}$$

$$3u_{8k+3} + 5(u_{8k+2} + u_{8k+3}) = 5u_{8k+2} + 8u_{8k+3} = 5u_{8k+2} + 8(u_{8k+1} + u_{8k+2}) = 8u_{8k+1} + 13u_{8k+2}$$

$$8u_{8k+1} + 13u_{8k+2} = 8u_{8k+1} + 13(u_{8k} + u_{8k+1}) = 13u_{8k} + 21u_{8k+1}.$$

Vì  $u_{8k}$  là số tự nhiên chia hết cho 7 nên  $u_{8(k+1)}$  chia hết cho 7, suy ra mệnh đề cũng đúng với  $n = k + 1$ .

Vậy mệnh đề đúng với mọi  $n \geq 1$ .

Nhận xét: Theo mệnh đề 4 thì  $u_{8n}$  là số tự nhiên chia hết cho 3. Vì 3 và 7 là các số nguyên nguyên tố cùng nhau nên  $u_{8n}$  là số tự nhiên chia hết cho 21.

**Mệnh đề 8.** Với mọi số tự nhiên  $n \neq 0$  ta có  $u_{10n}$  là số tự nhiên chia hết cho 11.

### Chứng minh

Ta chứng minh bằng quy nạp theo  $n$ .

Với  $n=1$ , ta có  $u_{10} = 55$  là số tự nhiên chia hết cho 11, suy ra mệnh đề đúng với  $n=1$ .

Giả sử mệnh đề đúng với  $n=k$ , nghĩa là  $u_{10k}$  là số tự nhiên chia hết cho 11.

Với  $n=k+1$ , ta có

$$\begin{aligned} u_{10(k+1)} &= u_{10k+10} = u_{10k+8} + u_{10k+9} =_{10k+8} + (u_{10k+7} + u_{10k+8}) = u_{10k+7} + 2u_{10k+8} = \\ &= u_{10k+7} + 2(u_{10k+6} + u_{10k+7}) = 2u_{10k+6} + 3u_{10k+7} = 2u_{10k+6} + 3(u_{10k+5} + u_{10k+6}) = 3u_{10k+5} + 5u_{10k+6} = \\ &= 3u_{10k+5} + 5(u_{10k+4} + u_{10k+5}) = 5u_{10k+4} + 8u_{10k+5} = 5u_{10k+4} + 8(u_{10k+3} + u_{10k+4}) = 8u_{10k+3} + 13u_{10k+4} = \\ &= 8u_{10k+3} + 13(u_{10k+2} + u_{10k+3}) = 13u_{10k+2} + 21u_{10k+3} = 13u_{10k+2} + 21(u_{10k+1} + u_{10k+2}) = 21u_{10k+1} + 34u_{10k+2} = \\ &= 21u_{10k+1} + 34(u_{10k} + u_{10k+1}) = 34u_{10k} + 55u_{10k+1} \end{aligned}$$

Vì  $u_{10k}$  là số tự nhiên chia hết cho 11 nên  $u_{10(k+1)}$  chia hết cho 11, suy ra mệnh đề cũng đúng với  $n=k+1$ .

Vậy mệnh đề đúng với mọi  $n \geq 1$ .

**Dưới đây là một kết quả mạnh hơn mà từ đó ta có thể dễ dàng suy ra các kết quả trên.**

**Mệnh đề 9.** Nếu  $n$  chia hết cho  $k$  thì  $u_n$  chia hết cho  $u_k$ .

Trước hết ta chứng minh bổ đề sau.

**Bổ đề 1:** Với mọi số tự nhiên  $m \neq 0$  và  $n \geq 2$  ta có  $u_{m+n} = u_m u_{n-1} + u_{m+1} u_n$

Ta cố định  $n$ , dễ dàng kiểm tra được bổ đề đúng với  $m=1$ .

Với  $m=2$  ta có  $u_2 u_{n-1} + u_3 u_n = 1.u_{n-1} + 2u_n = (u_{n-1} + u_n) + u_n = u_{n+1} + u_n = u_{n+2}$ , suy ra bổ đề cũng đúng với  $m=2$ .

Giả sử bổ đề đúng với mọi  $m \leq k, k \geq 2$ .

Với  $m=k+1$  ta có  $u_{k+1+n} = u_{k+n} + u_{(k-1)+n}$ .

Theo giả thiết quy nạp ta có  $u_{k+n} = u_k u_{n-1} + u_{k+1} u_n$  và  $u_{(k-1)+n} = u_{k-1} u_{n-1} + u_k u_n$

Khi đó  $u_{k+1+n} = u_{k+n} + u_{(k-1)+n} = u_k u_{n-1} + u_{k+1} u_n + u_{k-1} u_{n-1} + u_k u_n =$

$= (u_{k-1} + u_k) u_{n-1} + (u_{k+1} + u_k) u_n = u_{k+1} u_{n-1} + u_{k+2} u_n$ , suy ra bổ đề cũng đúng với  $m=k+1$ . Vậy bổ đề được chứng minh.

### Chứng minh

Mệnh đề cần chứng minh tương đương với  $u_{kn}$  chia hết cho  $u_k$  với mọi số nguyên dương  $n$  và  $k$ .

Ta chứng minh mệnh đề bằng quy nạp theo  $n$ .

Với  $n=1$  ta có  $u_k$  chia hết cho  $u_k$  đúng, suy ra mệnh đề đúng với  $n=1$ .

Giả sử mệnh đề đúng với  $n = m$ , nghĩa là ta có  $u_{km}$  chia hết cho  $u_k$ .

Với  $n = m+1$ , kết hợp với bổ đề 1, ta có  $u_{(m+1)k} = u_{km+k} = u_{km}u_{k-1} + u_{km+1}u_k$

Vì  $u_{km}$  chia hết cho  $u_k$  và  $u_k$  chia hết cho  $u_k$  nên  $u_{(m+1)k}$  chia hết cho  $u_k$ , suy ra mệnh đề cũng đúng với  $n = m+1$ . Vậy mệnh đề được chứng minh.

**Mệnh đề 10.** Với mọi số nguyên dương  $n$  ta đều có  $u_n - 2n.3^n$  là một số nguyên chia hết cho 5.

**Chứng minh**

Ta chứng minh bằng quy nạp theo  $n$ .

Với  $n = 1$ , ta có  $u_1 - 2.1.3^1 = -5$  là số nguyên chia hết cho 5, suy ra mệnh đề đúng với  $n = 1$ .

Với  $n = 2$ , ta có  $u_2 - 2.2.3^2 = -35$  là số nguyên chia hết cho 5, suy ra mệnh đề đúng với  $n = 2$ .

Giả sử mệnh đề đúng với mọi  $n \leq k, k \geq 2$ , nghĩa là ta có  $u_{k-1} - 2(k-1).3^{k-1}$  và  $u_k - 2k.3^k$  là các số nguyên chia hết cho 5. Từ đây suy ra

$[u_{k-1} - 2(k-1).3^{k-1}] + [u_k - 2k.3^k] = u_{k+1} - [2k.3^k + 2(k-1)3^{k-1}] = u_{k+1} - (8k-2)3^{k-1}$  là số nguyên chia hết cho 5.

Với  $n = k+1$  ta có  $u_{k+1} - 2(k+1).3^{k+1} = [u_{k+1} - (8k-2)3^{k-1}] + [(8k-2)3^{k-1} - 2(k+1).3^{k+1}] = [u_{k+1} - (8k-2)3^{k-1}] - (10k+20)3^{k-1}$ . Vì  $u_{k+1} - (8k-2)3^{k-1}$  là số nguyên chia hết cho 5 nên  $u_{k+1} - 2(k+1).3^{k+1}$  cũng là số nguyên chia hết cho 5, nghĩa là mệnh đề cũng đúng với  $n = k+1$ , và ta được đpcm.

*Một tính chất rất đặc biệt của các số Fibonacci là ước chung lớn nhất của hai số Fibonacci bất kỳ là một số Fibonacci.*

**Mệnh đề 11.** Với mọi số nguyên dương  $m$  và  $n$  ta đều có  $(u_m; u_n) = u_{(m;n)}$

Trước hết ta chứng minh các bổ đề sau

**Bổ đề 2.** Với mọi số tự nhiên  $n$  ta có  $(u_{n+1}; u_n) = 1$ .

Thật vậy, ta có  $u_{n+1} = u_n + u_{n-1} \Rightarrow (u_{n+1}; u_n) = (u_n; u_{n-1})$ . Hoàn toàn tương tự ta được

$$(u_{n+1}; u_n) = (u_n; u_{n-1}) = (u_{n-1}; u_{n-2}) = \dots = (u_2; u_1) = (1; 1) = 1.$$

**Bổ đề 3.** Nếu  $a = bq + r$ , với số nguyên  $a, b, q, r$  thì  $(a; b) = (b; r)$ .

Thật vậy, nếu  $d$  là một ước chung bất kỳ của  $a$  và  $b$  thì từ  $r = a - bq$  suy ra  $d$  cũng là ước của  $r$ . Vậy  $d$  là một ước chung của  $b$  và  $r$ .

Ngược lại, nếu  $d$  là một ước chung bất kỳ của  $b$  và  $r$  thì từ  $a = bq + r$  suy ra  $d$  cũng là ước của  $a$ . Vậy  $d$  là một ước chung của  $a$  và  $b$ . Vậy  $(a; b) = (b; r)$ .

**Bổ đề 4.** Với  $a, b, c$  là các số nguyên, nếu  $(a; b) = 1$  thì  $(ac; b) = (c; b)$ .

Thật vậy, ta có mọi ước chung của  $b$  và  $c$  đều là ước chung của  $ac$  và  $b$ .

Vì  $(a; b) = 1$  nên tồn tại các số nguyên  $u, v$  sao cho  $au + bv = 1 \Rightarrow (ac)u + b(cv) = c \Rightarrow$  mọi ước chung của  $b$  và  $ac$  đều là ước chung của  $c$  và  $b$ , và ta được điều phải chứng minh.

**Bổ đề 5.** Nếu  $m = nq + r$  và  $n = rq_1 + r_1$ , với  $m, n, q, q_1, r, r_1$  là các số nguyên dương thì  $(u_m; u_n) = (u_n; u_r)$ .

Thật vậy, theo mệnh đề 9 ta có  $u_{nq} = pu_n$ , với  $p$  là số nguyên.

Áp dụng bổ đề 1, ta có:

$u_m = u_{nq+r} = u_{nq-1}u_r + u_{nq}u_{r+1} = u_{nq-1}u_r + pu_nu_{r+1} = u_n(pu_{r+1}) + u_{nq-1}u_r$ . Áp dụng bổ đề 3, ta có  $(u_m; u_n) = (u_n; u_{nq-1}u_r)$

Áp dụng bổ đề 2, ta có  $1 = (u_{nq}; u_{nq-1}) = (pu_n; u_{nq-1}) \Rightarrow (u_n; u_{nq-1}) = 1$ .

Áp dụng bổ đề 4, ta được  $(u_m; u_n) = (u_n; u_{nq-1}u_r) = (u_n; u_r)$ , suy ra bổ đề được chứng minh.

**Chứng minh**

Ta chứng minh mệnh đề.

Áp dụng thuật toán Ôclit ta có

$$m = nq + r, \quad 0 < r < n$$

$$n = rq_1 + r_1, \quad 0 < r_1 < r$$

$$r = r_1q_2 + r_2, \quad 0 < r_2 < r_1$$

.....

$$r_{t-1} = r_tq_{t+1} + r_{t+1}, \quad r_{t+1} = 0.$$

Suy ra  $(m; n) = r_t$ . Áp dụng bổ đề 5 ta được:

$$(u_m; u_n) = (u_n; u_r) = (u_r; u_{r_1}) = (u_{r_1}; u_{r_2}) = \dots = (u_{r_{t-1}}; u_{r_t}) = (u_{q_{t+1}r_t}; u_{r_t}) = u_{r_t} = u_{(m;n)}$$

Suy ra mệnh đề được chứng minh.

Áp dụng mệnh đề 11 ta có các mệnh đề sau.

**Mệnh đề 12.** Có vô số số Fibonacci là các số nguyên tố sánh đôi.

**Chứng minh**

Theo mệnh đề 10, nếu  $(m; n) = 1$  thì  $(u_m; u_n) = u_1 = 1$ . Do đó, nếu ta chọn dãy con

$M = \{u_p \mid p \text{ là số nguyên tố}\}$  của dãy Fibonacci thì các số của  $M$  nguyên tố cùng nhau từng đôi một. Vì có vô số số nguyên tố nên  $M$  có vô số phần tử. Vậy mệnh đề được chứng minh.

**Mệnh đề 13.** Với  $m$  và  $n$  là các số nguyên dương, ta có  $u_m$  chia hết cho  $u_n$  khi và chỉ khi  $m$  chia hết cho  $n$ .

**Chứng minh**

Ta có  $u_m$  chia hết cho  $u_n$  khi và chỉ khi  $(u_m; u_n) = u_n$  khi và chỉ khi  $u_{(m;n)} = u_n \Leftrightarrow (m;n) = n \Leftrightarrow m$  chia hết cho  $n$ , suy ra đpcm.

**3. KẾT LUẬN**

Trên đây, chúng tôi đã giới thiệu một trong rất nhiều các tính chất của dãy Fibonacci, đó là tính chia hết trên tập các số Fibonacci. Mặc dù số lượng chưa nhiều, nhưng chúng tôi tin rằng, những ai quan tâm và đặc biệt là các em học sinh sẽ làm cho số lượng của nó tăng một cách đáng kể.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] Phan Huy Khải (2009), *Các chuyên đề bồi dưỡng học sinh giỏi Toán Trung học*, Nxb. Giáo dục, Hà Nội.
- [2] Nguyễn Văn Mậu (Chủ biên) (2008), *Một số vấn đề Số học chọn lọc*, Nxb. Giáo dục, Hà Nội.
- [3] Nguyễn Vũ Lương (Chủ biên) (2009), *Các bài giảng về Số học*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
- [4] Bùi Huy Hiền, Nguyễn Hữu Hoan (1985), *Bài tập Đại số và Số học*, Nxb. Giáo dục, Hà Nội.

**THE DIVISIBILITY ON THE SET OF FIBONACCI NUMBERS**

**Le Tran Trung, Luong Tu Hanh**

**ABSTRACT**

*Fibonacci sequences were given by Leonardo Pisano Fibonacci (1170-1240) in 1202. It has many arithmetic properties: divisibility properties, square properties, ... The properties are interested and studied by many mathematicians. In this paper, we give some properties of Fibonacci sequences, that is: "The divisibility on the set of Fibonacci numbers".*

**Key words:** *Fibonacci*



# NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH CÁC PHA CỦA $Ge_{1-x}Mn_x$ DMS ĐƯỢC PHÁT TRIỂN TRÊN ĐẾ $Ge(001)$

Nguyễn Hoàng Hà<sup>1</sup>, Lê Thị Giang<sup>2</sup>, Lê Thị Thanh Tâm<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Kết quả phân tích cấu trúc được kết hợp với kết quả phân tích tính chất từ để nghiên cứu động học sự hình thành các pha của bán dẫn pha loãng từ (DMS)  $Ge_{1-x}Mn_x$  được phát triển trên đế  $Ge(001)$  bằng phương pháp Epitaxy chùm phân tử (BME). Tùy thuộc vào hàm lượng Mn, chúng tôi đã xác định được sự hình thành ba pha trong quá trình phát triển của các màng: pha  $GeMn$  DMS, pha các cột nano  $GeMn$  và pha gồm các đám  $Mn_5Ge_3$ . Trên cơ sở đó, điều kiện chế tạo ra các màng  $GeMn$  có cấu trúc chỉ bao gồm các cột nano và có nhiệt độ Curie cao trên 400K cũng đã được thiết lập.*

**Từ khóa:**  $Ge_{1-x}Mn_x$  DMS, Đế  $Ge(001)$

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Khái niệm Spin - transistor được đưa ra bởi Datta và Das từ những năm 90 của thế kỷ trước [1]. Trong đó, việc điều khiển dòng  $I_d$  của kênh bán dẫn được thay thế bằng việc điều khiển các trạng thái lượng tử của spin (up hoặc down). Việc thay đổi định hướng của spin dễ dàng hơn rất nhiều so với việc vận chuyển dòng điện tích qua kênh bán dẫn truyền thống. Điều này dẫn đến việc sử dụng các tranzito hiệu ứng trường điều khiển bằng spin (Spin-FET) trong thiết bị vừa giảm đáng kể năng lượng tiêu thụ, vừa làm tăng tốc độ xử lý. Vấn đề đặt ra là cần phải tổng hợp được vật liệu để bơm dòng spin phân cực vào bán dẫn nên một cách hiệu quả nhất.

Các nhà khoa học vật liệu đã khám phá ra được hai phương pháp chính để bơm dòng spin phân cực vào bán dẫn nền. Cách thứ nhất, sử dụng tính sắt từ của các kim loại chuyển tiếp như Co, Fe, Ni hoặc các hợp kim của chúng. Dòng spin phân cực từ kim loại được bơm vào bán dẫn bởi hiệu ứng đường hầm thông qua một lớp điện môi hoặc hàng rào Shottky. Hiệu suất bơm spin bằng phương pháp này hiện còn rất thấp. Lý do là bởi hầu hết các kim loại sắt từ tương tác với bán dẫn (Si hoặc Ge) tạo ra một lớp oxit trên bề mặt tiếp xúc, mà chúng thường là không có tính sắt từ. Hơn nữa, rất khó có thể tạo ra được một lớp oxit phát triển một cách epitaxy ở giữa một kim loại sắt từ và một bán dẫn, do đó việc bơm spin sẽ bị hạn chế bởi sự thô ráp giữa bề mặt tiếp xúc [2-6].

Để vượt qua hạn chế này, ta dùng cách thứ 2: Sử dụng các bán dẫn pha loãng từ (DMS) được tổng hợp dựa trên cơ sở là các bán dẫn truyền thống và được pha tạp bởi

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên Khoa Khoa Kỹ thuật Công nghệ, trường Đại học Hồng Đức

<sup>2</sup> TS. Giảng viên Khoa Khoa Kỹ thuật Công nghệ, trường Đại học Hồng Đức

các kim loại chuyển tiếp như Mn, Cr, Ni, Fe hay Co, trong đó một số nút trong ma trận bán dẫn được thay thế ngẫu nhiên bởi các ion kim loại chuyển tiếp. Vật liệu này thể hiện tính sắt từ trong khi vẫn giữ được tính bán dẫn của chúng. Tuy nhiên, nhiệt độ chuyển pha Curie ( $T_c$ ) trong các vật liệu này vẫn còn khá thấp và nó phụ thuộc vào hàm lượng kim loại chuyển tiếp trong vật liệu cũng như điều kiện chế tạo của vật liệu [7-10].

Để giải quyết vấn đề này, các nhà khoa học vật liệu hiện đang tập trung nghiên cứu các bán dẫn từ nhóm IV bởi khả năng tương thích của nó với công nghệ silicon hiện có. Trong số các pha của  $Ge_{1-x}Mn_x$  DMS, thì cột nano  $Ge_{1-x}Mn_x$  là pha duy nhất có nhiệt độ  $T_c > 400K$  [11,12]. Do vậy, việc tổng hợp được các cột nano  $Ge_{1-x}Mn_x$  sẽ mang lại nhiều ứng dụng trong công nghệ điện tử spin. Tuy nhiên, pha có cấu trúc cột nano  $Ge_{1-x}Mn_x$  ở trạng thái không ổn định (các cột nano bị phá hủy ở nhiệt độ  $> 450^\circ C$ ). Vấn đề đặt ra là để có thể đưa vào các ứng dụng spintronic thì cần phải tìm cách ổn định pha trên. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu về sự hình thành các màng GeMn có cấu trúc dạng cột nano và  $T_c > 400K$ .

## 2. THỰC NGHIỆM

Các màng mỏng  $Ge_{1-x}Mn_x$  được tổng hợp bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử trên đế đơn tinh thể Ge(001). Kỹ thuật MBE được thực hiện trong môi trường chân không siêu cao (áp suất thấp hơn  $10^{-9}$  Torr), các màng được mọc lên từ đế đơn tinh thể với tốc độ rất thấp, do vậy sẽ có độ tinh khiết và hoàn hảo cao, có cấu trúc tinh thể gần với cấu trúc của lớp đế. Kỹ thuật nhiễu xạ điện tử phản xạ năng lượng cao (Reflection High- Energy Electron Diffraction - RHEED) được sử dụng để theo dõi quá trình hình thành màng thông qua phổ nhiễu xạ điện tử được ghi trực tiếp.

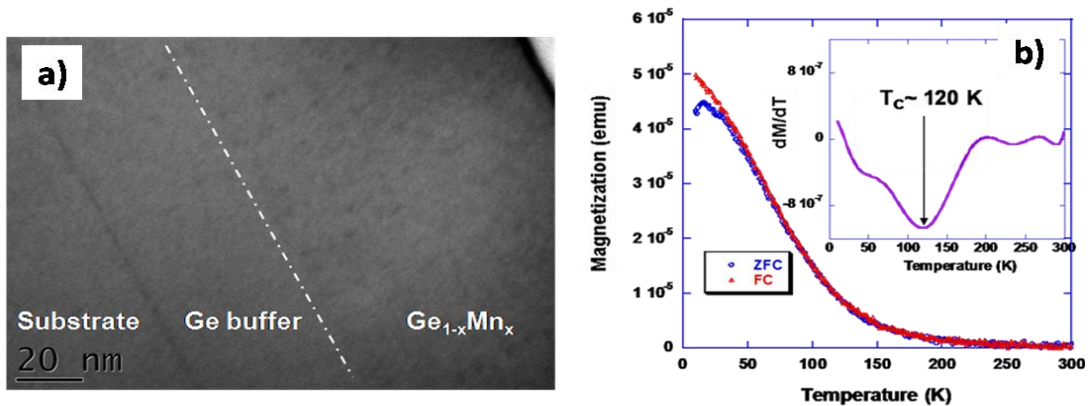
Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electronic Microscopy - TEM) được sử dụng để khảo sát cấu trúc của vật liệu; Thành phần hóa học và sự phân bố các nguyên tố trong vật liệu được khảo sát bởi Máy chụp cắt lớp bằng đầu dò nguyên tử (LP-APT). Các tính chất từ của vật liệu được khảo bởi hệ đo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

## 3. MỘT SỐ KẾT QUẢ

Triển khai nghiên cứu trên hệ vật liệu này, sau khi xác định nhiệt độ chế tạo là  $130^\circ C$ , chúng tôi đã chế tạo và khảo sát sự phát triển của các mẫu theo nồng độ Mn ( $C_{Mn}$ ) tăng từ 1 đến 14%. Từ đó xác định được sự hình thành các pha trong vật liệu tùy thuộc vào nồng độ pha tạp Mn như sau:

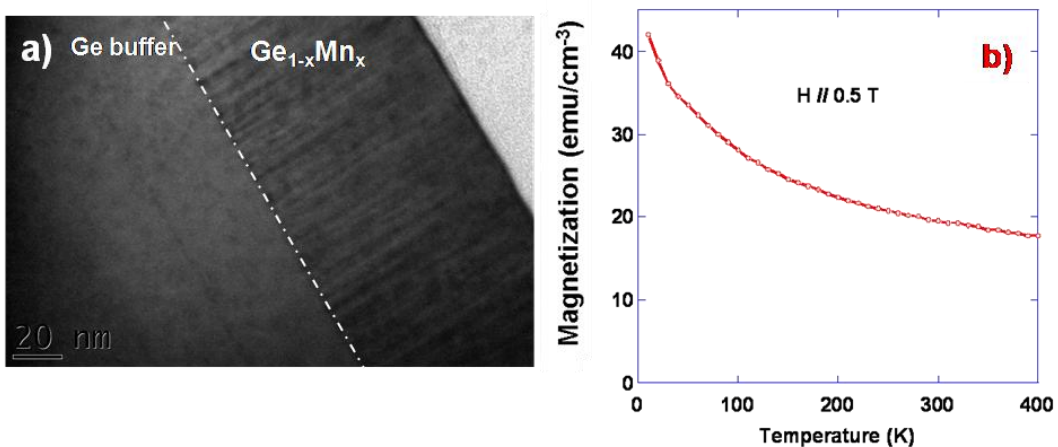
Với  $C_{Mn}$  từ 1 ÷ 3%, kết quả chụp TEM như trong hình 1a cho thấy, màng  $Ge_{1-x}Mn_x$  có cấu trúc không đồng nhất mà bao gồm các đám giàu Mn có kích thước cỡ vài nanomet, xuất hiện một cách ngẫu nhiên trong quá trình phát triển của màng. Điều này

chứng tỏ rằng, thậm chí hàm lượng Mn giảm xuống 1% vẫn không thể chế tạo thành công được màng  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  có cấu trúc đồng nhất. Kết quả đo sự phụ thuộc của độ từ hóa vào nhiệt độ trong hình 1b cho thấy, độ từ hóa của màng giảm đơn điệu khi tăng nhiệt độ, chứng tỏ rằng nó được hình thành từ một pha duy nhất. Nhiệt độ chuyển pha của màng được xác định vào khoảng 120K, đây chính là giá trị mong muốn đối với hợp kim  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  có hàm lượng Mn tương ứng khoảng 2%.



Hình 1. Ảnh TEM tổng quát chụp theo chiều dọc (a) và Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa (b) của màng  $\text{Ge}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$  phát triển ở  $130^\circ\text{C}$ , chiều dày  $\sim 80$  nm.

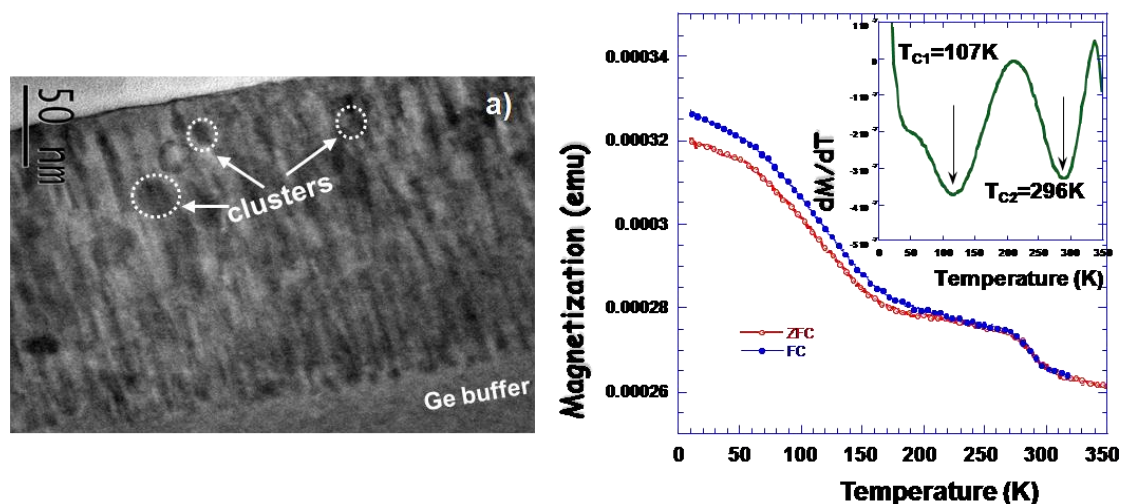
Với  $C_{\text{Mn}}$  từ  $4 \div 8\%$ : Hình ảnh chụp TEM ở hình 2a cho thấy sự hình thành các cột nano trong màng. Nghiên cứu chi tiết về pha này, kết quả của chúng tôi được công bố trong [13] chỉ ra rằng, các cột nano được hình thành dọc theo chiều phát triển của màng và vuông góc với đế, kích thước cột vào cỡ khoảng 5 - 8 nm, có cấu trúc kim cương giống như của Ge. Hình 2b cho thấy đây là pha duy nhất có nhiệt độ Curie  $> 400$  K;



Hình 2. Ảnh TEM tổng quát chụp theo chiều dọc (a) và Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa (b) của màng  $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$  phát triển ở  $130^\circ\text{C}$ , chiều dày  $\sim 80$  nm.

Với  $C_{Mn}$  từ  $8 \div 13\%$ : Ở nồng độ này, ảnh TEM ở hình 3a của màng GeMn với độ dày cỡ 130 nm và nồng độ Mn 10% cho thấy trong màng hình thành 3 pha cùng tồn tại: pha DMS; pha GeMn cột nano và các đám  $Mn_5Ge_3$ . Điều này chứng tỏ có sự cạnh tranh phát triển giữa các cột nano với các đám  $Mn_5Ge_3$ . Ở khu vực gần mặt tiếp giáp giữa lớp đệm Ge và màng GeMn, các cột nano hoàn toàn thống trị. Tuy nhiên, bắt đầu khoảng 30nm tính từ mặt tiếp giáp bắt đầu có sự xuất hiện của các đám  $Mn_5Ge_3$ , đồng thời các cột nano đã bắt đầu bị phá hủy và phát triển một cách mất trật tự. Ở khu vực gần bề mặt của màng hầu như không có mặt cột nano nào mà hoàn toàn chỉ có các đám  $Mn_5Ge_3$ .

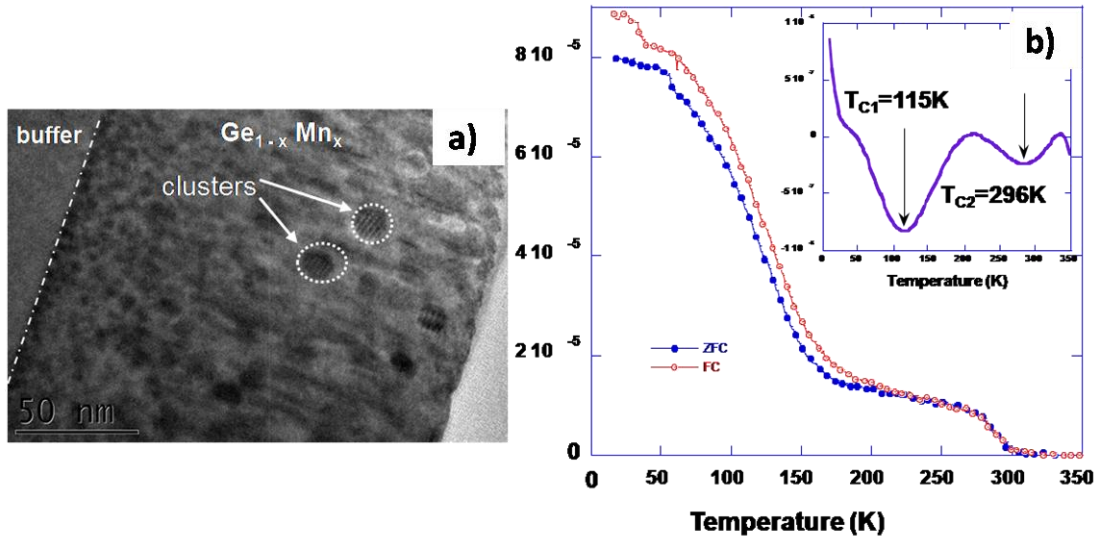
Hình 3b biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa của màng với từ trường được sử dụng là 0,1 T song song với bề mặt mẫu. Đầu tiên, sự khác nhau giữa 2 đường ZFC và FC khẳng định lần nữa sự tồn tại của các đám  $Mn_5Ge_3$  trong màng [11,12]. Thứ hai, giá trị cỡ  $2.6 \cdot 10^{-4}$  emu của độ từ hóa vẫn tồn tại ở 350 K chỉ ra rằng màng vẫn thể hiện tính sắt từ ở nhiệt độ này. Thêm vào đó, hình nhỏ bên trong hình 3b thể hiện các cực trị của đường từ hóa cho hai giá trị ở khoảng 107 K và 296 K. Trong đó  $T_{C2} \sim 296K$  chính là nhiệt độ chuyển pha của  $Mn_5Ge_3$  [14],  $T_{C1} \sim 107K$  có thể được gán cho pha DMS. Như vậy, nhiệt độ  $T_{C3} > 350K$  là của pha cột nano.



Hình 3. Ảnh TEM tổng quát chụp theo chiều dọc (a) và Sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa (b) của màng  $Ge_{0.9}Mn_{0.1}$  phát triển ở  $130^{\circ}C$ , chiều dày  $\sim 130$  nm.

Với  $C_{Mn} > 13\%$ : Ảnh chụp TEM của màng  $Ge_{0.86}Mn_{0.14}$  cho thấy một sự khác biệt hoàn toàn so với hình 3a, chúng ta không hề thấy sự góp mặt của bất cứ cột nano nào mà chủ yếu là các đám  $Mn_5Ge_3$  được xuất hiện một cách ngẫu nhiên trong màng. Những quan sát trước đây nhấn mạnh rằng, với hàm lượng  $Mn > 14\%$ , sự hình thành các đám  $Mn_5Ge_3$  thuận lợi hơn so với sự phát triển của các cột nano GeMn [15]. Điều thú vị được quan sát trong hình 4b là ngay khi trong màng không có các cột nano

GeMn thì trật tự từ cũng mất hoàn toàn ở khoảng nhiệt độ cỡ 300K. Nhiệt độ chuyển pha của GeMn DMS xung quanh các đám  $Mn_5Ge_3$  tăng lên một chút lên  $T_{C1} \sim 115K$ .



Hình 4. Ảnh TEM tổng quát chụp theo chiều dọc (a) và sự phụ thuộc nhiệt độ của độ từ hóa (b) của màng  $Ge_{0.86}Mn_{0.14}$  phát triển ở  $130^\circ C$ , chiều dày  $\sim 130$  nm.

#### 4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng Mn ảnh hưởng đến sự hình thành các pha trong màng  $Ge_{1-x}Mn_x$ . Với  $C_{Mn}$  từ 1 ÷ 3%, trong màng bắt đầu xuất hiện rải rác các đám GeMn kích thước cỡ vài nanomet.  $C_{Mn}$  từ 8 ÷ 13%, trong màng đồng thời tồn tại 3 pha: GeMn DMS,  $Mn_5Ge_3$  và các cột nano GeMn. Khi  $C_{Mn}$  tăng lên > 13%, màng chỉ tồn tại pha GeMn DMS bao xung quanh các đám  $Mn_5Ge_3$ . Ta còn chứng tỏ được có sự cạnh tranh phát triển của các cột nano và các đám  $Mn_5Ge_3$  không chỉ phụ thuộc vào hàm lượng Mn mà còn phụ thuộc cả vào chiều dày của màng. Và điều quan trọng là chúng ta đã tìm ra được điều kiện để chế tạo các màng có cấu trúc cột nano, không chứa các đám  $Mn_5Ge_3$  và nhiệt độ Curie cao là:  $C_{Mn}$  từ 4 ÷ 8%; chế tạo ở nhiệt độ  $130^\circ C$  và độ dày khoảng 80 nm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Datta, B. Das, “*Electronic analog of the electrooptic modulator*”. Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- [2] A. Spiesser, S.F. Olive-Mendez, M.-T. Dau, L.A. Michez, A. Watanabe, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, A. Barski, M. Jamet, Thin Solid Films **518**, S113 (2010).

- [3] N. Pinto, L. Morresi, M. Ficcadenti, R. Murri, F. D’Orazio, F. Lucari, L. Boarino, and G. Amato, “*Magnetic and electronic transport percolation in epitaxial  $Ge_{1-x}Mn_x$  films*”, Phys. Rev. B **72**, 165203 (2005).
- [4] F. Tsui, L. He, L. Ma, A. Tkachuk, Y. S. Chu, K. Nakajima, and T. Chikyow, “*Novel Germanium-Based Magnetic Semiconductors*”, Phys. Rev. Lett. **91**, 177203 (2003).
- [5] L. Morresi, J. Ayoub, N. Pinto, M. Ficcadenti, R. Murri, A. Ronda, and I. Berbezier, “*Formation of  $Mn_5Ge_3$  nanoclusters in highly diluted  $Mn_xGe_{1-x}$  alloys*”, Mater. Sci. Semicond. Process. **9**, 836, (2006).
- [6] A.P. Li, J.F. Wendelken, J. Shen, L.C. Feldman, J.R. Thompson, H.H. Weitering, “*Magnetism in  $Ge_{1-x}Mn_x$  semiconductors mediated by impurity band carriers*”, Phys. Rev. B **72**, 195205 (2005).
- [7] A. P. Li, J. Shen, J. R. Thompson, and H. H Weitering, “*Ferromagnetic percolation in  $MnxGe_{1-x}$  dilute magnetic semiconductor*”, Appl. Phys. Lett. **86**, 152507 (2005).
- [8] S. Cho, S. Choi, S.C. Hong, Y. Kim, J.B. Ketterson, B.-J. Kim, Y.C. Kim, J.-H. Jung, “*Ferromagnetism in Mn-doped Ge*”, Phys. Rev. B **66**, 033303 (2002).
- [9] D. Bougeard, S. Ahlers, A. Trampert, N. Sircar, G. Abstreiter, “*Clustering in a Precipitate-Free GeMn Magnetic Semiconductor*”, Phys. Rev. Lett. **97**, 237202 (2006).
- [10] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, “*Electric-field control of ferromagnetism*”, Nature **408**, 944 (2000).
- [11] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko, “*High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized  $Ge_{1-x}Mn_x$  nanocolumns*”, Nat. Mater. **5**, 653 (2006).
- [12] T. Devillers, M. Jamet, A. Barski, V. Poydenot, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, S. Cherifi, J. Cibert, “*Structure and magnetism of self-organized  $Ge_{1-x}Mn_x$  nanocolumns on Ge(001)*”, Phys. Rev. B **76**, 205306 (2007).
- [13] Le Thi Giang, Nguyen Manh An, “*New insight into the kinetic formation of high- $T_C$  GeMn nanocolumns*”, Tạp chí Khoa học và Công nghệ 52 (3B), 30-37. ISSN 0866-708x.
- [14] Y. Tawara and K. Sato, “*On the Magnetic Anisotropy of Single Crystal of  $Mn_5Ge_3$* ”, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 773 (1963).
- [15] Thi Giang Le, D.N.H Nam, Minh Tuan Dau, V. Le thanh, D. N. H. NAM, M. Petit, L.A. Michez, N.V. Khiem and M.A. Nguyen “*Growth competition between semiconducting  $Ge_{1-x}Mn_x$  nanocolumns and metallic  $Mn_5Ge_3$  clusters*” Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **3**, 025007 (2012).

**A STUDY OF THE PHASE FORMATION OF  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ DMS GROWN ON  
GE(001) SUBSTRATES**

**Nguyen Hoang Ha, Le Thi Giang, Le Thi Thanh Tam**

**ABSTRACT**

*Structural and magnetic characterizations have been combined to investigate the growth kinetics and phase formation of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$  diluted magnetic semiconductors (DMS) on Ge(001) substrates by means of molecular beam epitaxy (MBE). Depending on the Mn concentration, we have identified the formation of three phase of GeMn during the growth process: GeMn DMS, GeMn nanocolumns and  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  clusters, which . We also determine the growth condition allowing stabilizing a high Curie temperature ( $T_C$ ) nanocolumn phase free of metallic  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  clusters.*

**Key words:**  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ DMS, Ge(001)

# NGHỊCH LƯU ĐA MỨC TRÊN CƠ SỞ BỘ BIẾN ĐỔI KIỂU MA TRẬN VỚI CÁC KHÂU DC LIÊN KẾT CÁCH LY TẦN SỐ CAO

Lê Phương Hảo<sup>1</sup>, Trần Hùng Cường<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Nghịch lưu đa mức (Multi-level inverters MLI) với ưu điểm đưa ra được điện áp đầu ra với thành phần sóng hài tốt và điện áp trên các mạch cơ sở chỉ bằng biên độ điện áp ra chia cho số mức  $n$ . Tuy nhiên số mức yêu cầu tương đương với số mạch một chiều càng cao sẽ nảy sinh càng nhiều vấn đề và là một khó khăn lớn, nhất là với yêu cầu phải cách ly và có khả năng trao đổi công suất hai chiều. Bài báo này giới thiệu cấu trúc bộ biến đổi đa mức dùng cầu chữ H nối tầng với điểm khác biệt là các mạch cơ sở dùng biến tần kiểu ma trận trên các van bán dẫn hai chiều. Với ưu điểm là các mạch cơ sở kiểu ma trận thực hiện liên kết trực tiếp, trao đổi công suất hai chiều với khâu biến đổi DC-AC trung gian tần số cao, nhờ đó giảm được kích thước của biến áp cách ly. Bài báo cũng trình bày phương pháp điều chế, xây dựng các mạch vòng điều chỉnh cho một nghịch lưu 7 mức có khả năng nối lưới. Các yêu cầu đặt ra được kiểm chứng qua các kết quả mô phỏng.*

**Từ khóa:** Nghịch lưu đa mức

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

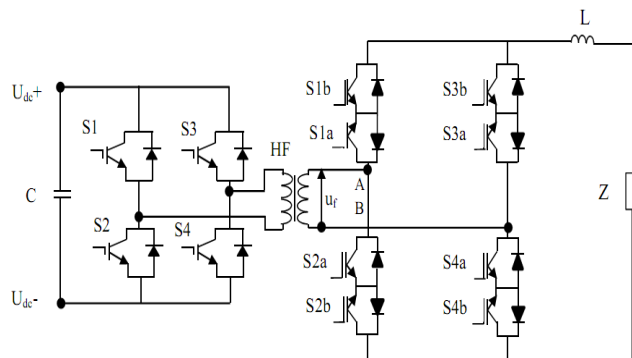
Trong những năm gần đây nguồn năng lượng mới như năng lượng gió, năng lượng mặt trời,... đã và đang được quan tâm rất nhiều do nhu cầu về nguồn năng lượng này là rất cần thiết. Song, do đặc điểm là các nguồn năng lượng này có công suất nhỏ lẻ, phân bố rời rạc và không ổn định chính vì vậy sẽ không đảm bảo tính liên tục cung cấp điện cho các hộ phụ tải. Một nhược điểm nữa đó là các bộ biến đổi nguồn DC-AC hoặc AC-AC sử dụng các linh kiện điện tử, các van bán dẫn để chuyển đổi nguồn điện trước khi cung cấp cho phụ tải chỉ chịu được mức điện áp và công suất hạn chế và đặc biệt là chưa có khả năng trao đổi công suất hai chiều. Chính vì vậy cần phải có một chiến lược điều khiển kiểm soát tốt các các nguồn năng lượng này để nâng cao chất lượng điện năng phục vụ cho tải tiêu thụ và mục tiêu lớn là hòa vào lưới điện quốc gia. Biến tần đa cấp đã đạt được nhiều sự chú ý trong những năm gần đây như là một giải pháp hiệu quả cho các ứng dụng công suất lớn và điện áp cao. Biến tần đa cấp có thể tạo ra điện áp dạng sin từ các bước điện áp nhỏ hơn từ các nguồn DC cách ly hoặc từ các cấp điện áp dùng bộ phân áp bằng một loạt tụ. Biến tần đa cấp có thể là khâu biến

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên khoa Kỹ thuật - Công nghệ, trường Đại học Hồng Đức



đổi năng lượng điện lý tưởng cho kết nối các nguồn năng lượng tái tạo với lưới điện, bao gồm hầu hết các nguồn phân tán như pin mặt trời, pin nhiên liệu, tua-bin điện sức gió [3]. Cấu trúc biến tần đa cấp đã được phát triển để có thể sử dụng các thiết bị đóng cắt bán dẫn với điện áp tương đối thấp cho các ứng dụng yêu cầu điện áp cao, công suất lớn. Các nghiên cứu trước đây cho thấy [3 - 5], lợi thế của các nghịch lưu đa cấp dùng các khâu biến đổi nối tầng bao gồm: (1) các van bán dẫn chỉ phải đóng cắt ở tần số cơ bản (hoặc gần tần số này), do đó giảm đáng kể tổn hao do quá trình đóng cắt, (2) không cần dùng máy biến áp ở tần số lưới cung cấp các mức điện áp cần thiết, (3) kết cấu kiểu mô-đun hóa nên cấu trúc mạch lực đơn giản hơn, số lượng thiết bị ít hơn, (4) vì không có biến áp hệ thống có thể đáp ứng nhanh hơn nhiều.

## 2. BỘ BIẾN ĐỔI DC-AC-AC DÙNG MATRIX CONVERTER



**Hình 1. Sơ đồ bộ biến đổi DC-AC-AC dùng van bán dẫn hai chiều**

Trong sơ đồ này các khâu đầu vào là các H-Bridge thông thường. Khâu cách ly DC- AC được liên kết thông qua một biến áp tần số cao tạo sự cách ly độc lập tương đối cần thiết giữa lưới và tải kết nối với các cổng và nó làm việc trực tiếp với điện áp AC thông qua bộ chuyển đổi cyclo-converter để thực hiện trao đổi công suất hai chiều một cách linh hoạt. Khâu biến đổi AC-AC trực tiếp sử dụng van bán dẫn hai chiều, biến đổi điện áp dạng sóng chữ nhật, tần số cao  $f_{pwm}$  sang điện áp dạng sóng sin cơ bản tần số lưới 50 Hz. Quá trình biến đổi có thể dùng nguyên lý cycloconverter để chuyển mạch tự nhiên [4, 5]. Quá trình điều chế cycloconverter tạo ra điện áp tần số thấp ở mỗi nửa chu kỳ, là dãy xung áp có độ rộng thay đổi từ 0 đến  $T_{pwm}$ , tùy thuộc vào vị trí cắt nhau của tín hiệu điều chế  $m(t)$  với xung răng cưa của PWM.

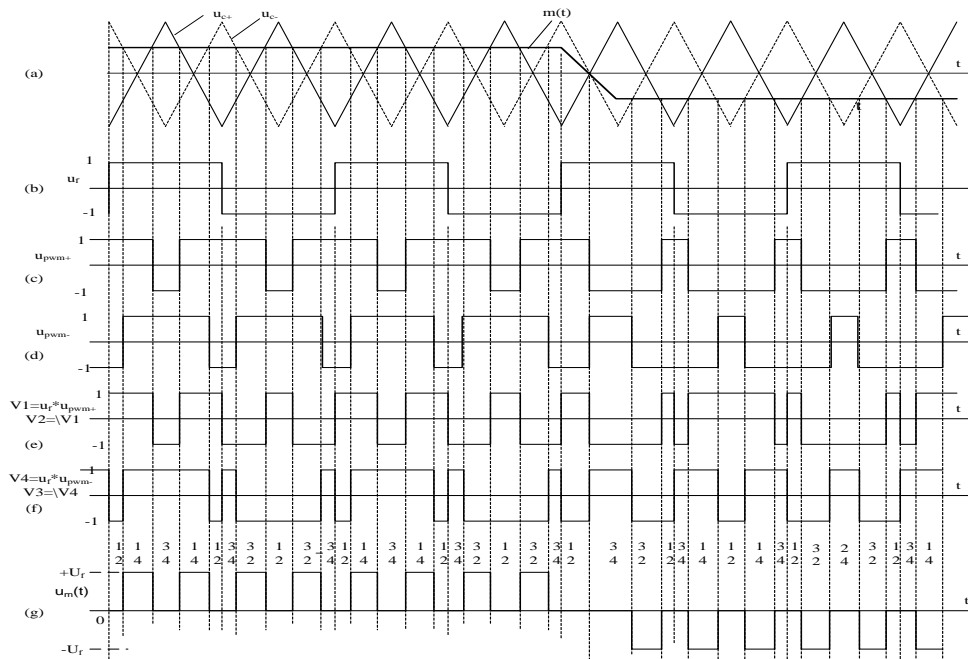
## 3. ĐIỀU CHẾ PWM CHO BỘ BIẾN ĐỔI DC-AC-AC DÙNG MATRIX CONVERTER

Phương pháp PWM và quá trình điều khiển chuyển mạch được giải thích qua đồ thị thời gian trên hình 2. Sóng răng cưa tam giác đối xứng trên đồ thị hình 2.a có tần số  $f_s$  gồm hai hệ xung  $c_+(t)$  và  $c_-(t)$  ngược nhau  $180^\circ$ . Xung điều khiển các van S1, S2, S3,

S4 của nghịch lưu bên phía sơ cấp máy biến áp HF được điều khiển đồng bộ với xung răng cưa ở tần số  $f_s/2$ .

Giả sử  $m(t)$  đang dương. Khi đầu ra phía thứ cấp là điện áp dương  $u_r(+)$ , giống như phương pháp điều chế PWM một cực tính, ở phía thứ cấp máy biến áp HF hai van hai chiều V1, V2 điều khiển bởi tín hiệu ra của  $pwm^+$ , là đầu ra của so sánh giữa tín hiệu sin mong muốn  $m(t)$  với xung răng cưa  $c(t)$ , còn nhánh van V3, V4 điều khiển tín hiệu ra của  $pwm^-$ , đầu ra khâu so sánh  $m(t)$  với  $c_-(t)$ . Khi đầu ra thứ cấp máy biến áp là điện áp âm  $u_r(-)$  thì ngược lại, V1 (gồm S1a, S1b) V2 (gồm S2a, S2b) điều khiển bởi  $pwm^-$ , còn V3 (gồm S3a, S3b), V4 (gồm S4a, S4b) bởi  $pwm^+$ .

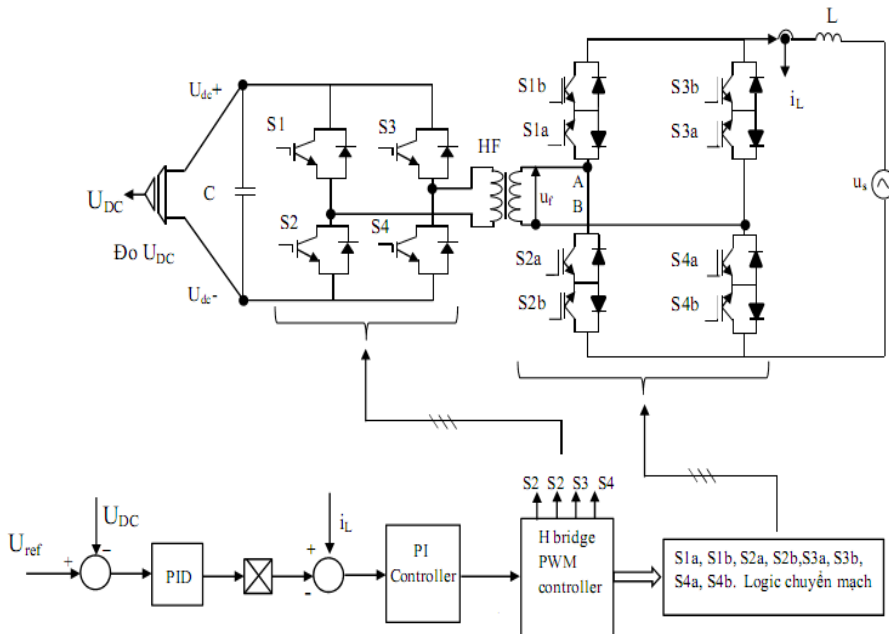
Thuật toán điều chế được xây dựng như giải thích qua các đồ thị trên hình 2. Tín hiệu  $u_r$  có biên độ  $\pm 1$ , tần số  $f_s/2$ , là tín hiệu điều khiển cầu S1, S2, S3, S4 bên phía sơ cấp máy biến áp HF. Tín hiệu  $+1$  mở cặp van S1, S4, và  $-1$  mở cặp van S3, S2. Tín hiệu đầu ra khâu so sánh của PWM cũng là  $\pm 1$ , gồm hai hệ thống  $u_{pwm+}$  (là và  $u_{pwm-}$ ). Khi đó lấy tích  $u_r * u_{pwm+}$  và  $u_r * u_{pwm-}$  ta sẽ được ngay tín hiệu điều khiển van hai chiều V1, V3 và V2, V4 tương ứng. Điểm đặc biệt của thuật toán điều chế ở đây là tín hiệu tích có tác dụng chỉnh lưu lại điện áp ở đầu ra, bởi vậy tránh được phải sử dụng mạch logic phức tạp. Cần lưu ý rằng đối với matrix converter thì V3 phải điều khiển ngược với V1 và V2 ngược với V4, điều này thể hiện trên đồ thị 2.e và 2.f. Các khoảng dẫn của van cũng được thể hiện trên đồ thị. Trên hình 2.g cho thấy dạng điện áp ra của matrix converter trong cả hai trường hợp tín hiệu điều chế  $m(t)$  dương và âm. Như vậy mạch logic có thể thiết kế thống nhất, khá đơn giản.



Hình 2. Mẫu xung điều khiển PWM cho matrix converter

Mẫu xung điều khiển các van V1, V2, V3, V4 ứng với cả hai trường hợp  $m(t)$  dương và âm biểu diễn trên đồ thị *hình 2e* cùng với dạng xung của điện áp ra  $u_{mc}(t)$ . Có thể thấy rằng điện áp ra có dạng của điều chế PWM một cực tính, khi  $m(t)$  dương chỉ có các xung dương và khi  $m(t)$  âm chỉ có các xung âm. Nếu biên độ điện áp xung chữ nhật ở thứ cấp máy biến áp HF là  $U_f$  thì điện áp ra  $u_{mc}(t)$  có 3 mức:  $+U_f$ ,  $-U_f$ , và zero. Ở trạng thái ra không, dòng tải  $i_L$  ngắn mạch qua nhánh van (V1, V2) hoặc (V3, V4), không đi qua cuộn dây máy biến áp và không làm ngắn mạch máy biến áp. Điều này mang lại hiệu quả cao cho sơ đồ, khác với quá trình điều chế ngay bên phía sơ cấp máy biến áp. Khi điều chế bên phía sơ cấp để tạo trạng thái không bên thứ cấp, dòng phải chạy quanh bên phía sơ cấp làm tăng phát nóng cuộn dây. Có thể thấy rằng điện áp đầu ra máy biến áp luôn có dạng xung chữ nhật đối xứng, biên độ  $\pm U_f$ , tần số  $f_s/2$ . Ký hiệu 4 trạng thái được phép của các van V1, ..., V4 là (12), (14), (32), (34), tương ứng với cặp van đóng (V1, V2), (V1, V4), (V3, V2), (V3, V4). Các trạng thái (V1, V3), (V2, V4) là không được phép vì làm ngắn mạch thứ cấp máy biến áp. Trạng thái (12) và (34) là hai trạng thái không, ngắn mạch đầu ra làm điện áp ra bằng không.

#### 4. HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN CHO BỘ BIẾN ĐỔI DC-AC-AC

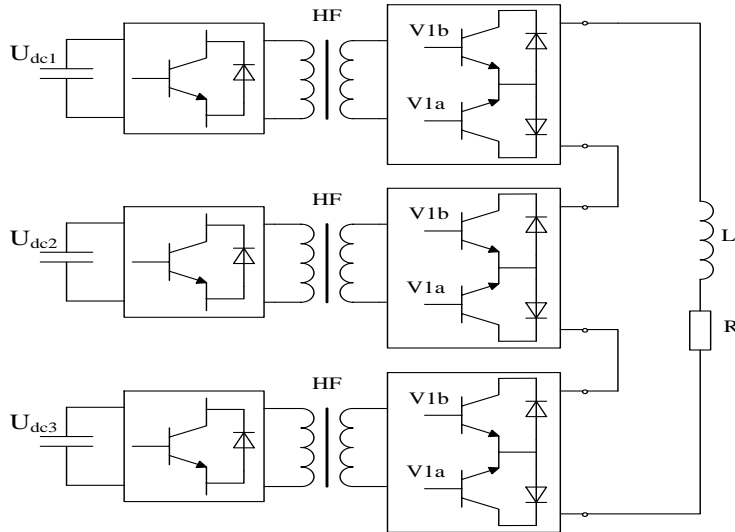


Hình 3. Hệ thống điều khiển cho bộ biến đổi DC-AC-AC

#### 5. NGHỊCH LƯU ĐA MỨC XÂY DỰNG TRÊN BỘ BIẾN ĐỔI DC-AC-AC

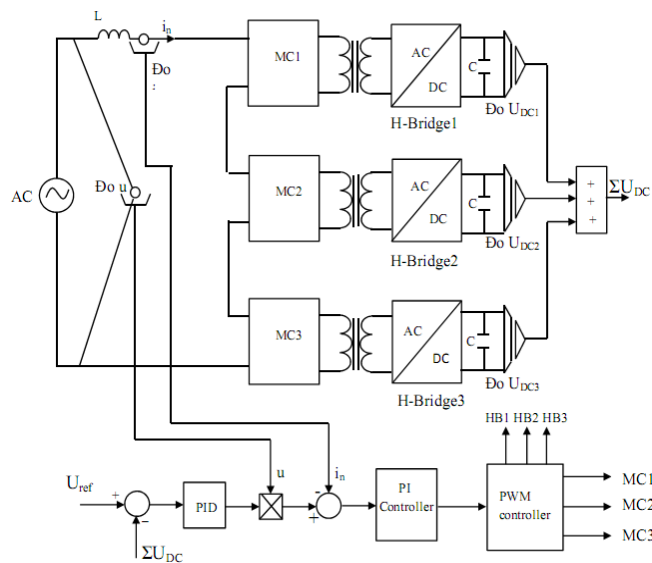
Có thể thấy rằng bộ biến đổi DC-AC-AC có phần một chiều cách ly qua khâu trung gian tần số cao và khâu AC-AC kiểu ma trận với mạch điều chế PWM và mạch

logic điều khiển chuyển mạch nêu trên hoàn toàn tương đương với một nghịch lưu cầu chữ H như một khâu biến đổi DC-AC thông thường. Vì vậy có thể xây dựng một nghịch lưu đa mức kiểu dùng cầu H nối tầng từ chính bộ biến đổi này, trong đó vai trò của phía một chiều cách ly sẽ thể hiện rõ trong cấu trúc bộ biến đổi back-to-back giới thiệu sau đây. Nghịch lưu đa mức sử dụng phương pháp điều chế phase-shift để phân tải đều nhau giữa các cầu H thành phần trong toàn dải thay đổi của biên độ dạng sin ra mong muốn.



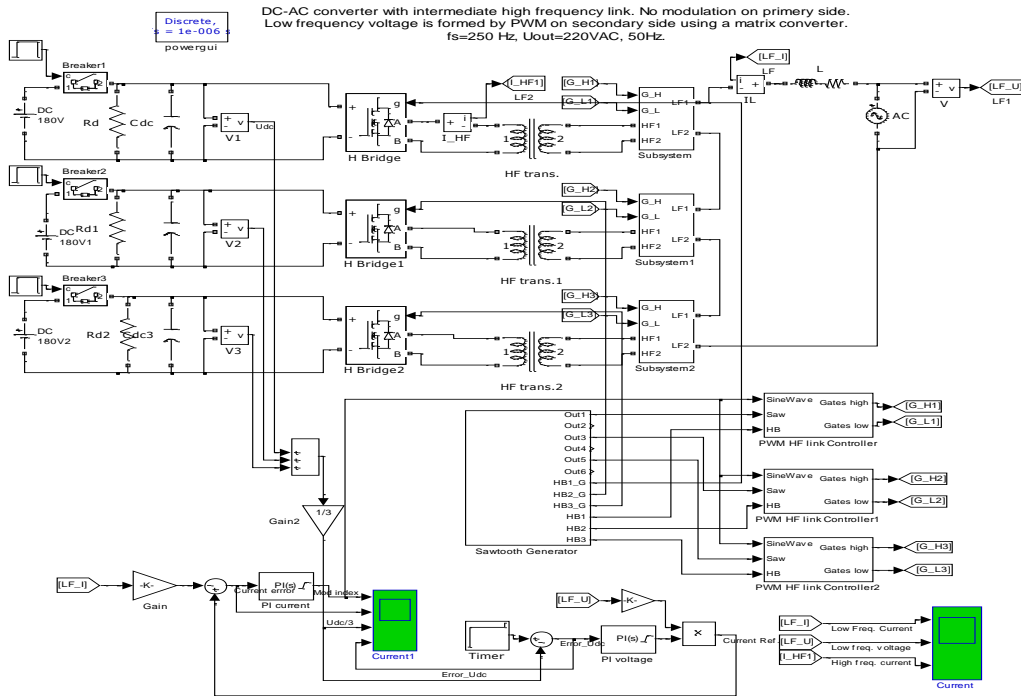
Hình 4. Nghịch lưu đa mức trên cơ sở bộ biến đổi DC-AC-AC

## 6. HỆ THỐNG ĐIỀU KHIỂN CHO BỘ BIẾN ĐỔI

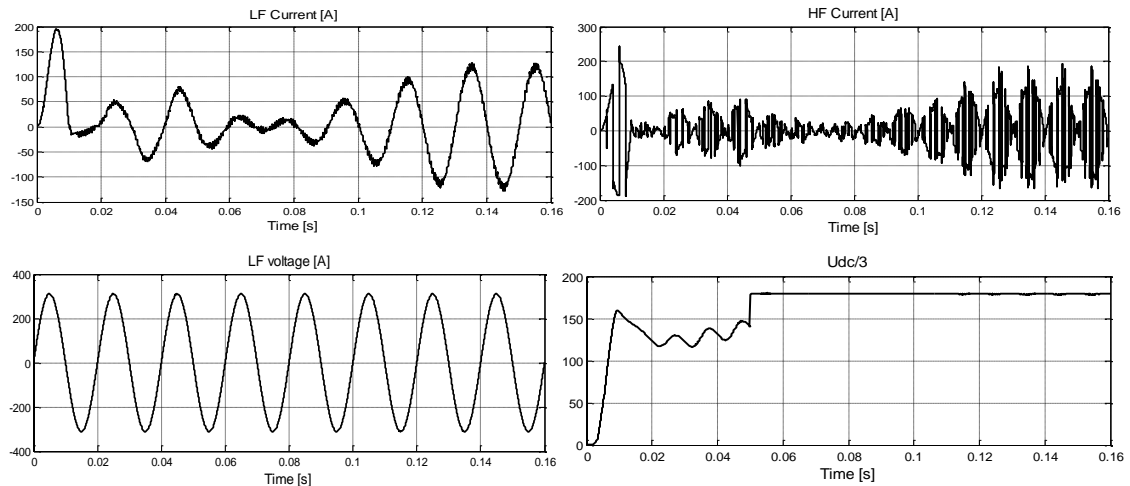


Hình 5. Hệ thống điều khiển bộ biến tần đa mức xây dựng dựa trên bộ biến đổi DC-AC-AC

## 7. SƠ ĐỒ MÔ PHỎNG BỘ NGHỊCH LƯU ĐA MỨC XÂY DỰNG TRÊN BỘ BIẾN ĐỔI DC-AC-AC



## 8. KẾT QUẢ



Kết quả mô phỏng cho ta thấy bộ van biến đổi hai chiều khi kết nối đa mức vẫn đảm bảo làm việc tốt. Như ta thấy trên hiển thị kết quả mô phỏng dòng trên tải  $i_{load}$  luôn đảm bảo là hình sin và khi nhận năng lượng của lưới thì dòng điện cùng pha với điện áp đầu vào còn khi trả năng lượng về lưới thì dòng điện ngược pha với điện áp đầu vào. Như vậy bộ nghịch lưu đa mức trên cơ sở bộ biến đổi kiểu ma trận

với các khâu DC liên kết cách ly tần số cao không những vẫn đảm bảo được những ưu điểm của bộ nghịch lưu đa mức thông thường mà bộ biến đổi này còn có khả năng trao đổi công suất hai chiều, điều khiển chuyển mạch van đơn giản dẫn đến điều chế cũng dễ dàng. Ngoài ra còn có khâu DC liên kết cách ly tần số cao không những cách ly sự làm việc độc lập giữa bên xoay chiều và một chiều mà việc dùng máy biến áp tần số cao còn có tác dụng hỗ trợ trong việc điều khiển chuyển mạch van dễ dàng và chính xác hơn.

## 9. KẾT LUẬN

Nhóm tác giả đã tìm hiểu, phân tích cấu trúc của bộ nghịch lưu đa mức và khâu truyền dẫn công suất hai chiều Matrix-Converter; Nghiên cứu, phân tích phương pháp điều khiển cho bộ nghịch lưu. Trên cơ sở đó, phân tích và thiết kế thành công hệ thống điều khiển cho sơ đồ truyền dẫn công suất hai chiều Matrix-Converter. Nhóm cũng đã lập trình tính toán các thông số cho bộ điều chỉnh PID dùng trong các bộ biến đổi và xây dựng mô hình mô phỏng bộ nghịch lưu đa mức, khâu truyền dẫn công suất hai chiều dùng Matix Converter. Đưa ra các nhận xét, đánh giá các kết quả mô phỏng. Với kết quả hiện tại, bộ biến đổi hoạt động khá ổn định, và cho đáp ứng khá tốt với luật điều khiển đặt ra.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] José Rodríguez, Steffen Bernet, BinWu, Jorge O. Pontt, Samir Kouro; *Multilevel Voltage-Source-Converter Topologies for Industrial Medium-Voltage Drives*; IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRIAL ELECTRONICS, VOL. 54, NO. 6, DECEMBER 2007.
- [2] J. S. Lai and F. Z. Peng, "Multilevel converters - A new breed of power converters," IEEE Trans. Ind. Applicat., vol. 32, pp. 509 - 517, May/June 1996.
- [3] José Rodríguez, Luis Luis, et al.; *High-Voltage Multilevel Converter With Regeneration Capability*; IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRIAL ELECTRONICS, VOL. 49, NO. 4, AUGUST 2002.
- [4] Songquan Deng, Hong Mao, Joy Mazumdar, Issa Batarseh and Kazi Khairul Islam; *A New Control Scheme for High-frequency Link Inverter Design*; Applied Power Electronics Conference and Exposition, 2003. APEC '03. Eighteenth Annual IEEE.
- [5] E.Koutroulis, J.Chatzakis, K.Kalaitzakis and N.C.Voulgaris; *A bidirectional, sinusoidal, high-frequency inverter Design*; IEE Proc.-Electr. Power Appl., Vol. 148, No. 4, July 2001.

- [6] M. Li, J. N. Chiasson, L. M. Tolbert; *Capacitor Voltage Control in a Cascaded Multilevel Inverter as a Static Var Generator*; Power Electronics and Motion Control Conference, 2006. IPEMC 2006. CES/IEEE 5th International
- [7] José Rodríguez, Luis Morán, “*High-Voltage Multilevel Converter With Regeneration Capability*”.

## **MULTI-LEVEL INVERTER BASED ON MATRIX CONVERTER CELLS WITH ISOLATED DC LINK OF HIGH FREQUENCY**

**Le Phuong Hao, Tran Hung Cuong**

### **ABSTRACT**

*Multi-level inverters (MLI) can easily provide output voltage with reduced harmonic distortion and low voltage level on power switches. However, a large number of required DC sources, which is equal to the number of levels on output voltage, are a serious drawback, especially when power exchange and isolation are both required. This paper presents a structure of H bridge cascaded multi-level inverter based on matrix converter. The cell on matrix converter directly connected with AC side of the intermediated DC-AC high frequency link, thus provide two sides of power exchange. High frequency link helps reduce size of the isolation transformer. The paper shows how to build modulation scheme and two control loops for a 7-levels converter with grid-connected possibility. The good simulation results have demonstrated the effectiveness of this approach.*

**Key words:** *Mult I - level inverters (MLI)*

# PHẢN ỨNG GIỮA DẪN XUẤT NITRO DẠNG QUINON-AXI CỦA METYLEUGENOL VỚI THIOSEMICACBAZIT

Nguyễn Thị Ngọc Mai<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Hợp chất nitro dạng quinon-axi là một chất trung gian rất kém bền trong quá trình nổ. Trong các phản ứng hóa học nó thường bị phân hủy hoặc chuyển hóa về dạng phenol-nitro. Việc tạo ra các nhóm thế khác nhau ở nhánh allyl của metyleugenol qua hợp chất quinon-axi trung gian sẽ tạo ra các hợp chất mới có khả năng đóng vòng thành các dị vòng có ích. Bài báo này chúng tôi trình bày sản phẩm của phản ứng giữa dẫn xuất nitro dạng quinon - axi với thiosemicacbazit trong dung môi DMSO. Cấu trúc của sản phẩm được chứng minh bằng các phổ IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HMBC.*

**Từ khóa:** *Quinon - axi, metyleugenol, thiosemicacbazit, 2 - metoxy - 4 - hidro 5 - (2 - thiosemicacbazido -3- nitropropyl) phenol*

## 1. MỞ ĐẦU

Eugenol (thành phần chính của tinh dầu hương nhu) không những được sử dụng trong sản xuất hương liệu mà còn được sử dụng nhiều trong sản xuất dược liệu do nó có hoạt tính sinh học cao mà lại hầu như không độc hại với cơ thể [1]. Việc tổng hợp những dẫn xuất mới của một hợp chất vốn có nhiều ứng dụng như eugenol đồng thời tìm kiếm ứng dụng mới của chúng vào thực tế đương nhiên là một vấn đề đáng được quan tâm và có nhiều điều thú vị.

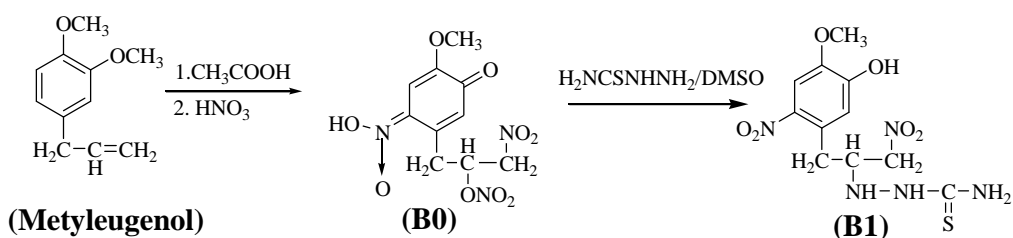
Từ eugenol đã tổng hợp được metyleugenol tinh khiết là chất lỏng, sánh như dầu, màu vàng nhạt, không tan trong nước, có mùi thơm đặc trưng và có hoạt tính sinh học cao (một chất dẫn dụ đặc biệt đối với loài ruồi vàng *Bactrocera dorsalis*) [2]. Từ metyleugenol chuyển hóa thành các este, amit, hidrazit, đặc biệt là nhiều dãy dị vòng oxadiazole, furoxan, triazole [5].... Tuy nhiên dẫn xuất nitro dạng quinon-axi của chúng thì chưa được đề cập tới.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Sơ đồ tổng hợp các chất

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên khoa Khoa học Tự nhiên, trường Đại học Hồng Đức





## 2.2. Cách tiến hành

### 2.2.1. Nitro hóa metyleugenol

Cho 4 ml metyleugenol vào bình cầu một cổ, sau đó cho tiếp 8ml axit axetic băng vào. Làm lạnh dung dịch trên bằng hỗn hợp đá muối đồng thời khuấy đều trong 30 phút. Dùng pipet lấy 4ml dung dịch HNO<sub>3</sub> đặc (d=1,39 g/ml) rồi nhỏ từ từ vào dung dịch trên. Tiếp tục khuấy và ngâm hỗn hợp trên trong đá muối trong vòng 2,5 - 3 giờ thấy xuất hiện chất rắn màu vàng tươi. Để hỗn hợp qua đêm, sau đó lọc lấy phần chất rắn màu vàng, rửa sản phẩm nhiều lần bằng etyl axetat cho đến khi nước rửa trong. Để sản phẩm khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng (tránh ánh sáng trực tiếp) thu được sản phẩm sạch màu vàng tươi, phân hủy ở nhiệt độ >160<sup>0</sup>C. Kí hiệu sản phẩm là **B0**. Hiệu suất phản ứng đạt 50%. Cấu trúc của B0 đã được chứng minh chính xác qua các phổ IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HMBC, UV-vis, ESI-MS.

### 2.2.2. Phản ứng của B0 với thiosemicacbazit

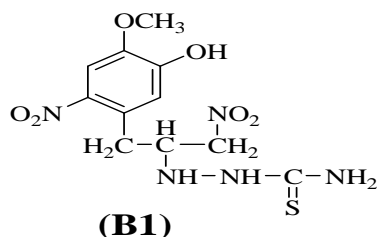
Hòa tan hỗn hợp gồm 1 mmol B0 và 2 mmol thiosemicacbazit (H<sub>2</sub>N-NH-CS-NH<sub>2</sub>) trong 3 ml DMSO. Khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ gia nhiệt ở 70<sup>0</sup>C trong 5 giờ (có lắp sinh hàn hồi lưu). Hỗn hợp phản ứng là dung dịch màu đỏ nâu. Đổ dung dịch vào cốc nước đá và khuấy đều thấy xuất hiện chất rắn màu vàng. Lọc lấy chất rắn và rửa nhiều lần bằng nước lạnh để đuổi hết DMSO. Kết tinh sản phẩm trong C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O: Đioxan (1:2:1) thu được tinh thể hình khối màu vàng nâu. Ký hiệu sản phẩm là **B1**. Hiệu suất phản ứng đạt 70%, t<sub>nc</sub><sup>0</sup>=178<sup>0</sup>C.

## 2.3. Xác định cấu trúc các hợp chất tổng hợp được

Sử dụng bản mỏng nhôm silicagel GF254 tráng sẵn của Merck. Hệ dung môi giải hấp là metanol:clorofom. Hiện vết bằng đèn tử ngoại. Nhiệt độ nóng chảy của các chất tổng hợp được xác định trên máy Stuart. Phổ hồng ngoại của các chất được ghi trên máy FTS-6000 (Bio-Rad, USA). Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HMBC) được ghi trong dung môi DMSO trên máy Bruker XL-500.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

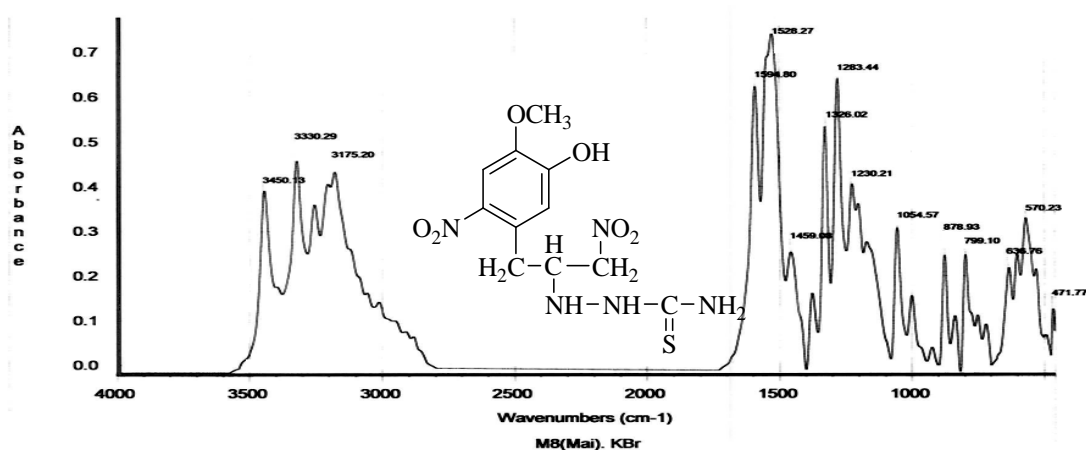
Các dữ liệu về phổ IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR và HMBC đã giúp chúng tôi xác định được rằng cấu tạo của **B1** không còn ở dạng quinon-axi như ở **B0** nữa mà chuyển thành dạng phenol-nitro, đồng thời ở **B1** vị trí C9 đã có sự thay thế nhóm  $-\text{ONO}_2$  bằng nhóm  $-\text{HN}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ . Công thức cấu tạo của **B1** là:



Dưới đây là kết quả phân tích chi tiết các phổ đo được nhằm làm sáng tỏ cấu trúc của **B1**.

#### 3.1. Phổ IR của B1

Phổ IR của **B1** được thể hiện ở *Hình 1*. Một số vân hấp thụ chính của **B1** được trình bày ở *Bảng 1*.



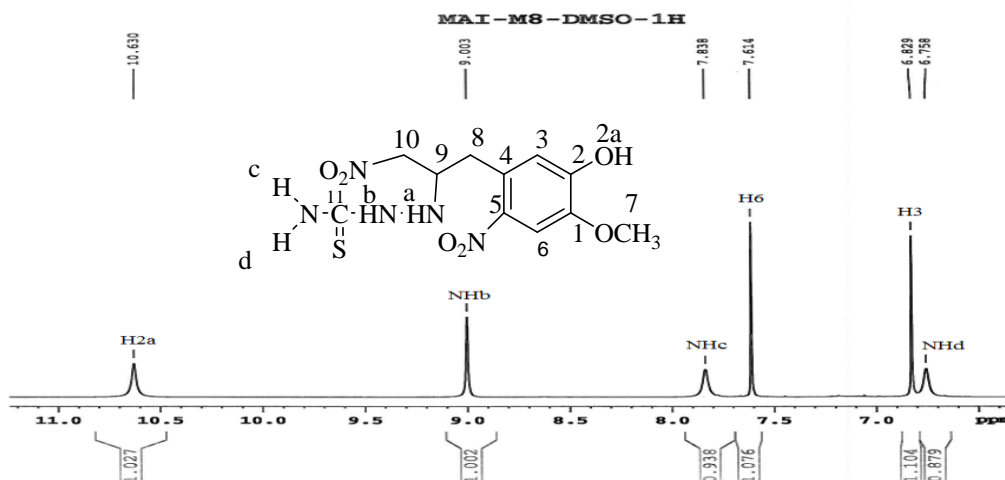
Hình 1. Phổ IR của B1

Bảng 1. Một số vân phổ hồng ngoại của B1 ( $\text{cm}^{-1}$ )

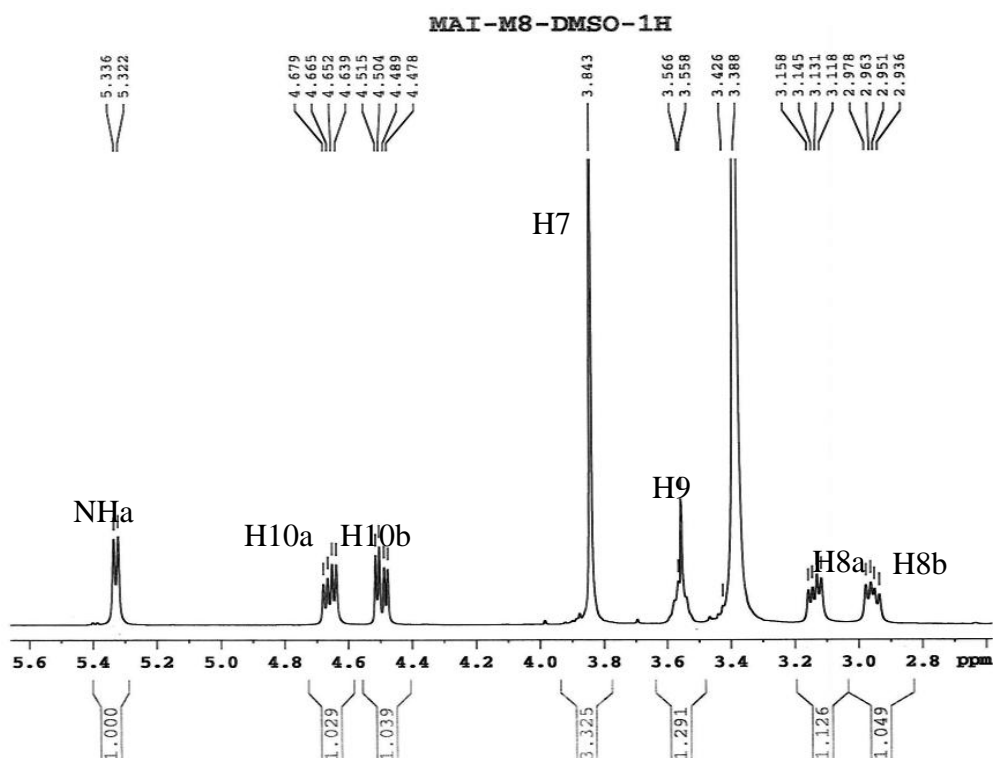
VOH VNH	VCH, thơm	VCH, no	VC=C thơm	VNO <sub>2</sub>	VC-O	VC=S	
3450	3050	2950	1594	1528	1283	1230	
3330		2890	1550	1326	1200		
3280							
3175							

### 3.2. Phổ $^1\text{H}$ NMR của B1

Phổ  $^1\text{H}$  NMR của **B1** trong DMSO được trình bày ở *Hình 2* và *Hình 3*. Kết quả phân tích phổ  $^1\text{H}$  NMR của **B1** được trình bày trong *Bảng 2*. Để phân tích phổ NMR chúng tôi quy ước cách đánh số như công thức ở *Hình 2*:



Hình 2. Một phần phổ  $^1\text{H}$  NMR giãn của B1



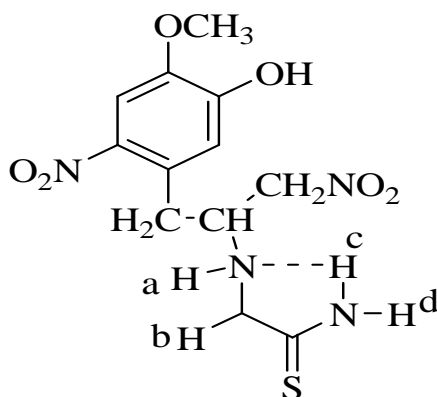
Hình 3. Một phần phổ  $^1\text{H}$  NMR giãn của B1

**Bảng 2.** Kết quả phân tích  $^1\text{H}$  NMR của **B1**,  $\delta$  (ppm), J (Hz)

H3/H6	H7/H9	H8a/H8b	H10a/H10b	H khác
6,82 s/7,61 s	3,84 s/3,55 m	3,13 dd/2,96 dd $^2\text{J}$ 13,5; $^3\text{J}$ 6,5/ $^2\text{J}$ 13,5; $^3\text{J}$ 7,5	4,65 dd/4,50 dd $^2\text{J}$ 13; $^3\text{J}$ 6,5/ $^2\text{J}$ 13; $^3\text{J}$ 5,5	NHa: 5,33; s NHb: 9,00; s NHc: 7,83, s NHd: 6,75; s H2a: 10,63; s

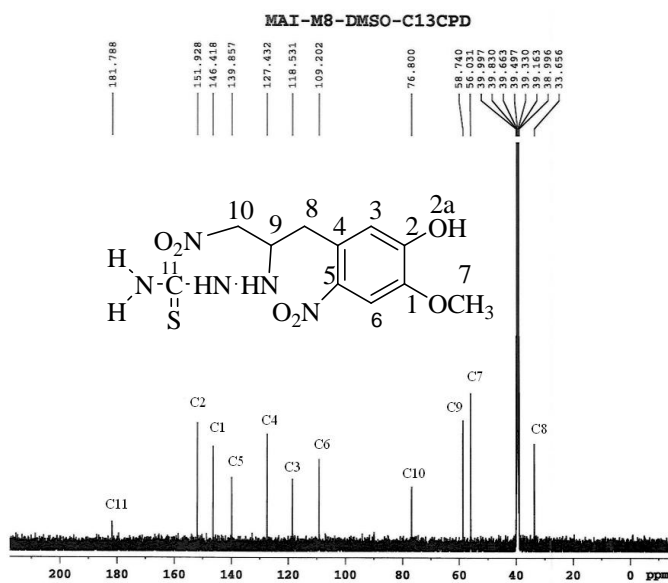
Trên phổ  $^1\text{H}$  NMR của **B1**, tín hiệu H9 được thể hiện dưới dạng một vân bội, từ ở 3,55 ppm do tương tác bậc cao với H8a, H8b, H10a, H10b. Khi C9 liên kết với nhóm  $-\text{ONO}_2$  (ở **B0**)  $\delta=5,65$  ppm, nếu  $\text{ONO}_2$  bị thay thế bằng  $-\text{OH}$  thì độ chuyển dịch hóa học vào khoảng 4,4 ppm [4]. Ở hợp chất **B1**,  $\delta=3,55$  ppm chứng tỏ C9 phải liên kết trực tiếp với nhóm nguyên tử có độ âm điện kém hơn  $-\text{ONO}_2$  và  $-\text{OH}$ , ở đây chính là nhóm  $-\text{NH}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$ .

Chúng tôi cho rằng ở **B1** chỉ tạo được một kiểu liên kết hidro nội phân tử (**Hình 4**) nên trên phổ  $^1\text{H}$  NMR chỉ thu được một bộ tín hiệu. Ở trên phổ của **B1** proton NHa không tạo liên kết hidro nội phân tử, tín hiệu của nó là một vân đôi ở 5,33 ppm ( $J=7$  Hz bị H9 tách) và trên phổ HMBC (**Hình 6**) nó cho 3 vân giao với C11, C10, C8.

**(B1)****Hình 4.** Liên kết hidro nội phân tử ở **B1**

### 3.3. Phổ $^{13}\text{C}$ NMR của **B1**

Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của **B1** được trình bày ở **Hình 5**.

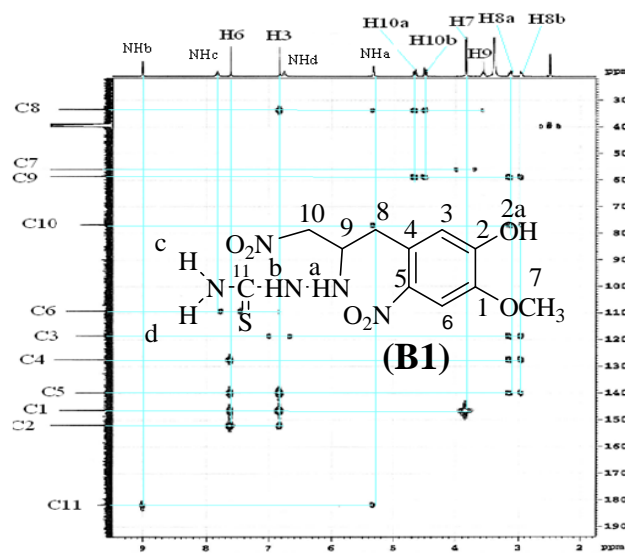


Hình 5. Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của **B1**

Trên phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của **B1** chúng tôi thấy xuất hiện 11 tín hiệu tương ứng với 11 nguyên tử C không tương đương, chứng tỏ **B0** đã tác dụng với thiosemicacbazit. Để xác định từng tín hiệu cacbon trong hợp chất **B1** chúng tôi tiến hành phân tích phổ HMBC.

### 3.4. Phổ HMBC của **B1**

Phổ HMBC của **B1** được trình bày ở Hình 6, kết quả phân tích phổ HMBC của **B1** được trình bày ở Bảng 3.



Hình 6. Phổ HMBC của **B1**

**Bảng 3. Kết quả phân tích phổ HMBC của B1**

Cacbon		Có pic giao với proton	
C	$\delta$ (ppm)	H	$\delta$ (ppm)
C1	146,41	H3; H6; H7	6,83; 7,61; 3,84
C2	151,92	H3; H6	6,83; 7,61
C3	118,53	H8a; H8b	3,13; 2,96
C4	127,43	H8a; H8b H6	3,13; 2,96 7,61
C5	139,58	H3; H6 H8a; H8b	6,82; 7,61 3,13; 2,96
C6	109,20	Hai vân đối xứng H6	7,61
C7	50,03	Hai vân đối xứng H7	3,84
C8	33,65	H3; H9a H10a; H10b	6,82; 5,33 4,65; 4,50
C9	58,74	H8a; H8b H10a; H10b	3,13; 2,96 4,65; 4,50
C10	76,80	H8a; H8b	3,13; 2,96
C11	181,78	NHa; NHb	5,33; 9,00

Qua phân tích phổ HMBC chúng tôi đã xác định được tất cả các tín hiệu của các proton và cacbon trong hợp chất **B1**. Tín hiệu C ở 66,35 ppm có tín hiệu giao rất yếu với proton ở 3,556 ppm. Đó chính là tín hiệu của nhóm CH<sub>2</sub> của đioxan có trong dung môi kết tinh. Theo tài liệu [4] tín hiệu nhóm CH<sub>2</sub> đioxan trong DMSO như sau <sup>13</sup>C: 66,36 ppm; <sup>1</sup>H: 3,57 ppm.

#### 4. KẾT LUẬN

**4.1.** Đã tiến hành phản ứng của **B0** với thiosemicacbazit trong dung môi DMSO tạo thành hợp chất **B1**, kết quả thu được cũng cho thấy rằng: Cấu tạo quinon-axi (**B0**) có xu hướng hỗ biến thành cấu tạo phenol-nitro nên trong điều kiện nghiên cứu không thể hiện phản ứng ngưng tụ với các hợp chất chứa nhóm amino như R-NH<sub>2</sub>, Ar-NHNH<sub>2</sub>, HO-NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NCONHNH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-CS-NHNH<sub>2</sub>.... Nhóm -ONO<sub>2</sub> ở mạch nhánh là một nhóm dễ ra đi nên dễ bị thế bởi các tác nhân nucleophin thông thường ở đây là H<sub>2</sub>NCSNHNH<sub>2</sub>.

4.2. Cấu trúc của hợp chất mới tổng hợp ra (**B1**) đã được xác định bằng các phương pháp phổ IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR và HMBC.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đỗ Tất Lợi (2006), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học, Hà Nội.
- [2] Lê Huy Bắc, Đỗ Xuân Cồn và các cộng sự (1981), *Tổng hợp chất diệt ruồi vàng hại cam o-metyl eugenol từ tinh dầu hương nhu và metyl bromua*. Tóm tắt báo cáo khoa học, Hội nghị Hóa học toàn quốc tr. 32.
- [3] Dương Quốc Hoàn (2002), *Tổng hợp một số dẫn xuất chứa nitơ trên cơ sở eugenol trong tinh dầu hương nhu*, Luận văn thạc sĩ Hóa học, trường ĐHSP Hà Nội.
- [4] Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nxb. Giáo dục.
- [5] Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà, *Nghiên cứu hợp chất dị vòng tổng hợp từ anetol, safrol và eugenol trong tinh dầu thực vật*, Báo cáo tổng quan, Hội nghị khoa học và công nghệ Hóa học hữu cơ toàn quốc lần thứ VI (2012).
- [6] Nguyễn Mạnh Hùng (2011), *Nghiên cứu phản ứng của hợp chất quinon-axi đi từ eugenoxycetic*, Luận văn thạc sĩ Hóa học, trường ĐHSP Hà Nội, Hà Nội.
- [7] Nguyen Huu Dinh, Trinh Thi Huan, Duong Ngoc Toan, Peter Mangwala Kimpende, Luc Van Meervelt (2010). *Isolation, structure, and properties of quinone-aci tautomer of a phenol-nitro compound related to eugenoxycetic acid*. J. Mol. Struct. 980, 137-142.
- [8] Nguyen Huu Dinh, Duong Quoc Hoan, Tran Thi Tuu (2003), *Preparation and structure of some hydrazones derivatives containing heterocycles*, 8<sup>th</sup> Eurasia Conference on Chemical, Session of Organic Chemistry, pp.57-62.
- [9] Trịnh Thị Huân, Nguyễn Thị Ngọc Mai, Hoàng Thị Tuyết Lan, Nguyễn Quang Trung. *Ngưng tụ 2-(3-metylfuroxan-4-yl)-4,5-dimetoxiphenylhidrazin với các andehit thế* (2012), Tạp chí Hóa học, **T50, 4A**, Tr 8-12.
- [10] Nguyen Huu Dinh, Le Van Co, Nguyen Manh Tuan, Le Thị Hong Hai and Luc Van Meervelt, *New route to novel polysubstituted quinolines starting with eugenol, the main constituent of Ocimum Sanctum L.oil*. Heterocyclic, Vol 85, No 3, pp 627-637, 2012.

## CHEMICAL REACTION BETWEEN NITRO DERIVATIVES FORM QUINON - AXI OF METHYLEUGENOL WITH THIOSEMICACBAZIT

Nguyen Thi Ngoc Mai

### ABSTRACT

*Nitro compounds form quinones-axi is a very unstable intermediates in the process of exploding. In the chemical reactions it is usually decomposed or metabolized to nitro – phenol form. The creation of various substituents in the allyl branch methyleugenol compounds quinone-aci through intermediaries will create new compounds that have the ability to close a useful heterocyclic ring. In this paper we present the products of the reaction of nitro derivatives to form quinone-aci thiosemicacbazid in conditions DMSO. The structure of the product is evidenced by the IR spectrum, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HMBC.*

**Key words:** *Quinone-aci, methyleugenol, thiosemicacbazid.*



# NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ION SẮT (III) ĐẾN SỰ THỦY PHÂN CỦA MỘT SỐ ION KIM LOẠI NẶNG TRONG MỎ ĐỒNG SINH QUYỀN

Vũ Thị Hà Mai<sup>1</sup>, Vũ Văn Tùng<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

*Ảnh hưởng của pH và ion  $Fe^{3+}$  đến sự thủy phân của một số các ion kim loại như  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  trong vùng mỏ đồng Sinh Quyền đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy khi pH tăng và nồng độ ion sắt tăng, nồng độ các ion kim loại nặng, sẽ bị giảm dẫn đến giảm khả năng vận chuyển và phát tán của các ion kim loại này vào môi trường.*

**Từ khóa:** Ion kim loại nặng, sự thủy phân, pH.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Kim loại nặng có hầu hết trong các mỏ khoáng sản với hàm lượng khác nhau, tùy thuộc vào từng loại khoáng sản và từng vùng địa chất khác nhau. Mỏ đồng Sinh Quyền - Lào Cai có trữ lượng gần 100 triệu tấn quặng [6], là nguồn lợi cho rất nhiều nhà đầu tư trong việc khai thác. Tuy nhiên, các quy trình khai thác phần lớn theo thủ công, chưa đảm bảo các quy định về bảo vệ môi trường nên sau khi lấy được phần quặng giàu và các kim loại cần khai thác thì bỏ đi toàn bộ phần quặng nghèo và khoáng sản đi cùng. Các kim loại nặng có trong quặng, dưới tác dụng của quá trình phong hóa tự nhiên sẽ bị rò rỉ, thủy phân, hòa tan hoặc kết tủa để vận chuyển hoặc tồn lưu, có ảnh hưởng to lớn đến môi trường sinh thái tại địa phương, ảnh hưởng đến sức khỏe của con người và động thực vật.

Các nghiên cứu của nhiều tác giả chỉ ra rằng con đường phát tán chủ yếu của các chất độc hại từ các bãi thải là qua môi trường nước. Khác với các chất gây ô nhiễm hữu cơ, các kim loại không thể tự phân hủy cũng không thể tự biến mất. Chúng có khả năng di chuyển theo các dòng nước nhưng trong những điều kiện thích hợp nhất định sẽ lắng đọng và tồn lưu.

Hydroxyt sắt ( $Fe(OH)_3$ ) có tích số tan khá bé, dễ tạo thành ở pH thấp, sắt (III) hidroxit là chất không tan ở dạng keo, có khả năng hấp phụ mạnh các ion nên khi có mặt ion sắt, sự thủy phân và tồn lưu của các ion kim loại nặng bị ảnh hưởng đáng kể.

<sup>1</sup> ThS. Chuyên viên phòng Quản lý Khoa học và Công nghệ, trường Đại học Hồng Đức

<sup>2</sup> ThS. Giảng viên Khoa Khoa học Tự nhiên, trường Đại học Hồng Đức

Tuy nhiên, khi nồng độ pH thay đổi thấp thì các kim loại bị giải hấp, hoặc khi có các ion cạnh tranh cùng hấp phụ lên keo sắt thì lượng kim loại bị hấp phụ giảm và tiếp tục di chuyển trong đất theo mạch nước ngầm, tiếp tục phát tán vào môi trường.

Do vậy, nghiên cứu ảnh hưởng của pH và sự có mặt của ion  $Fe^{3+}$  đến khả năng thủy phân, đồng thời kết tủa hoặc hấp phụ trên bề mặt keo sắt của các ion kim loại nặng trong môi trường nước ở bãi thải quặng có ý nghĩa hết sức quan trọng đối với môi trường. Chính vì vậy, việc nghiên cứu ảnh hưởng của pH và nồng độ ion sắt đến sự thủy phân và tồn lưu của các ion kim loại nặng chính có trong quặng đồng Sinh Quyền là hết sức cấp thiết.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Các mẫu đuôi quặng và bùn thải lấy từ khu mỏ đồng Sinh Quyền được đem phân tích để xác định hàm lượng các kim loại nặng chính có trong quặng.

Các dung dịch mẫu chứa ion kim loại nặng tương tự trong quặng và ion  $Fe^{3+}$  với nồng độ thay đổi từ 10 ppm - 100 ppm, tại các giá trị pH khác nhau, biến thiên từ 3 ÷ 11.

### 2.2. Nội dung

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion  $Fe^{3+}$  đến sự thủy phân của các ion niken, coban, cadimi và mangan, ta tiến hành như sau:

Chuẩn bị các mẫu  $Fe^{3+}$  có nồng độ 10 ; 20 ; 50 ; 100 mg/l bằng cách dùng pipet hút lần lượt 1ml, 2ml, 5ml và 10ml dung dịch chuẩn  $Fe^{3+}$  vào các bình định mức 100ml; đồng thời thêm một lượng như nhau 1ml dung dịch  $Ni^{2+}$  vào các bình. Dùng nước cất để định mức và lắc đều, ta thu được các dung dịch có nồng độ ion  $Ni^{2+}$  là 10 mg/l và nồng độ ion  $Fe^{3+}$  biến thiên từ 10 đến 100 mg/l. Thêm  $HNO_3$  hoặc  $NaOH$  nước cất vào cốc và dùng bút đo pH để điều chỉnh pH trong khoảng 3.0 đến 11.0; sau đó để ổn định trong vòng 30 phút rồi lọc lấy dung dịch đem đi phân tích ICP-MS để xác định hàm lượng  $Ni^{2+}$  còn lại.

Các nghiên cứu với  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$  ta tiến hành giống như với  $Ni^{2+}$ , riêng với  $Mn^{2+}$ , để định mức 100 ml dung dịch, thay vì sử dụng nước cất, ta dùng dung dịch  $Na_2SO_3$  ngăn quá trình oxi hóa ion  $Mn^{2+}$  thành  $Mn(OH)_3$  hoặc  $MnO_2$ .

### 2.3. Phương pháp

Nhóm phương pháp mô hình hóa và thử nghiệm: Xây dựng các mô hình lý thuyết tương tự trong điều kiện có ảnh hưởng đến sự thủy phân và tồn lưu của các kim loại nặng chính trong quặng đồng.

Nhóm phương pháp phân tích: Xác định hàm lượng kim loại nặng còn lại trong mẫu thí nghiệm bằng phương pháp phổ khối plasma (ICP-MS), phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

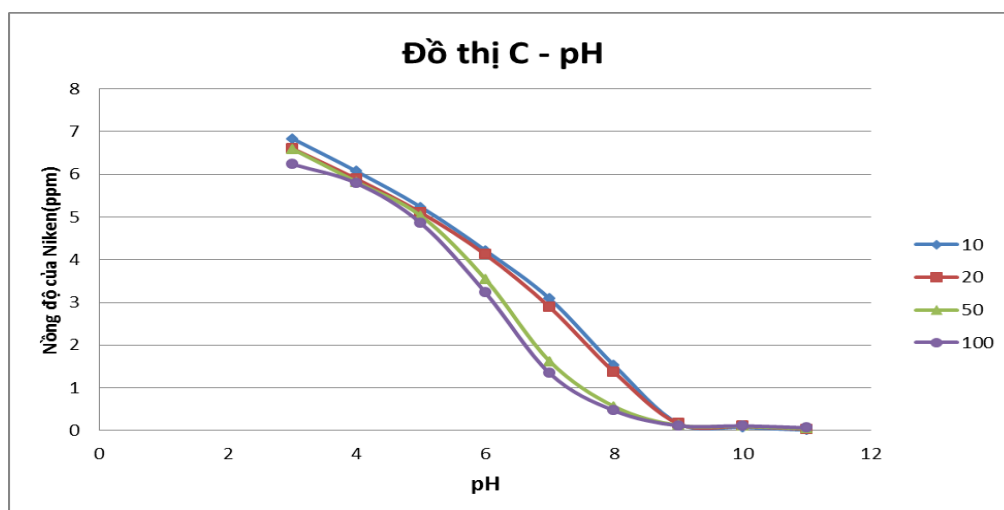
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion $\text{Fe}^{3+}$ đối với sự thủy phân của $\text{Ni}^{2+}$

Qua nghiên cứu ảnh hưởng của ion  $\text{Fe}^{3+}$  đối với sự thủy phân của  $\text{Ni}^{2+}$  bằng cách lấy nồng độ ion  $\text{Ni}^{2+}$  ban đầu bằng 10 ppm, giá trị pH thay đổi từ 3 - 11, nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  thêm vào tại mỗi giá trị pH là 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, ta thu được kết quả như sau:

**Bảng 1.** Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  đối với sự thủy phân của  $\text{Ni}^{2+}$

pH \ $C_{\text{Fe}}$ (ppm)	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	6,835	6,065	5,229	4,215	3,085	1,527	0,166	0,077	0,012
20	6,605	5,889	5,098	4,122	2,888	1,368	0,161	0,099	0,033
50	6,592	5,821	5,022	3,545	1,619	0,565	0,122	0,102	0,046
100	6,237	5,788	4,85	3,229	1,338	0,466	0,115	0,112	0,065



**Hình 1.** Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  đối với sự thủy phân của  $\text{Ni}^{2+}$

Từ kết quả thu được, ta thấy trong khoảng pH = 3 - 9, khi pH tăng dần nồng độ ion  $\text{Ni}^{2+}$  trong dung dịch giảm dần, và cũng trong khoảng pH này, khi nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  tăng thì quá trình thủy phân của sắt xảy ra mạnh hơn làm nồng độ kết tủa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  tăng, nó sẽ hấp phụ các ion  $\text{Ni}^{2+}$  trong dung dịch làm nồng độ ion  $\text{Ni}^{2+}$  cũng giảm dần.

Ta thấy rõ ràng nhất trong khoảng pH = 6 - 8, khi nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> là 50 - 100 ppm, nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> giảm nhanh nhất bởi ngoài lượng Ni<sup>2+</sup> bị hấp phụ, khi dung dịch có môi trường bazơ, ion Ni<sup>2+</sup> bị thủy phân và tách ra dưới dạng kết tủa một lượng khá lớn làm nồng độ ion này giảm mạnh.

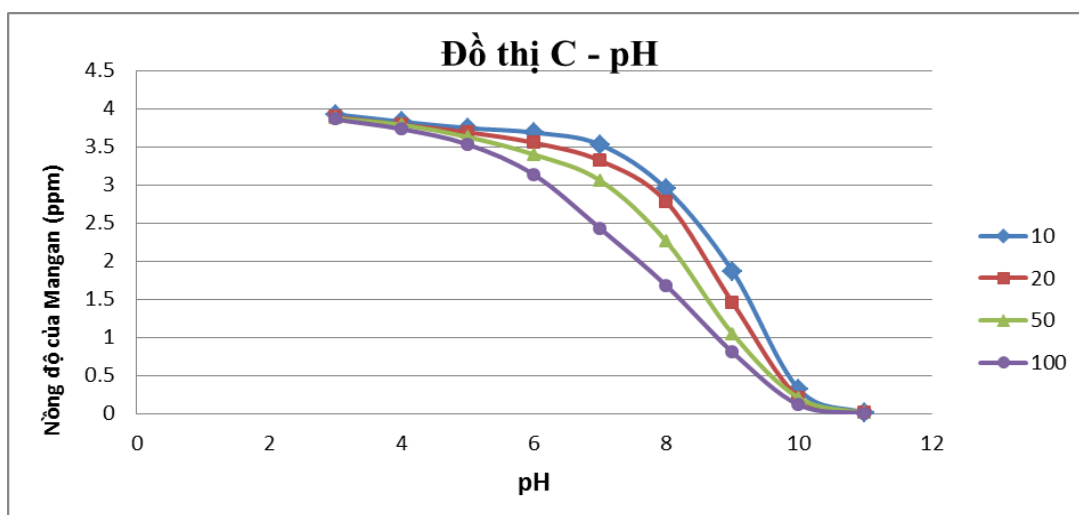
Khi pH > 9, nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> còn lại trong dung dịch thấp nên khi tăng pH hay nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> thì nồng độ ion Ni<sup>2+</sup> giảm không đáng kể.

### 3.2. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> đối với sự thủy phân của Mn<sup>2+</sup>

Thí nghiệm được tiến hành với riêng ion Mn<sup>2+</sup>, nồng độ ban đầu của ion Mn<sup>2+</sup> là 10 ppm, nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> thay đổi từ 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm và 100 ppm với pH biến thiên từ 3 đến 11, chúng tôi thu được kết quả thể hiện ở bảng 2 và hình 2.

**Bảng 2. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> đối với sự thủy phân của Mn<sup>2+</sup>**

pH \ C <sub>Fe</sub> (ppm)	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	3,925	3,829	3,745	3,686	3,526	2,943	1,863	0,316	0,003
20	3,889	3,789	3,69	3,552	3,317	2,776	1,452	0,206	0,003
50	3,874	3,788	3,628	3,397	3,055	2,254	1,043	0,202	0,002
100	3,858	3,732	3,53	3,132	2,425	1,675	0,801	0,112	0,001



**Hình 2. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> đối với sự thủy phân của Mn<sup>2+</sup>**

Ta nhận thấy, khi có mặt ion Fe<sup>3+</sup> trong dung dịch, nồng độ ion Mn<sup>2+</sup> trong dung dịch giảm mạnh, có thể giảm còn 0,003 ppm tại pH = 11 khi có mặt ion Fe<sup>3+</sup>, bé hơn nhiều so với không có mặt ion Fe<sup>3+</sup> trong cùng điều kiện ([Mn<sup>2+</sup>] = 6,233 ppm).

Nồng độ ion  $Mn^{2+}$  giảm nhiều nhất trong khoảng từ pH = 6 – 10 bởi khi môi trường có tính bazơ, ion  $Fe^{3+}$  thủy phân khá mạnh tạo hydroxit không tan. Tuy nhiên,  $Mn(OH)_2$  có tích số tan tương đối lớn nên ít bị thủy phân, vì vậy chủ yếu các ion  $Mn^{2+}$  bị hấp phụ trong kết tủa  $Fe(OH)_3$  là nồng độ mangan trong dung dịch giảm đi đáng kể.

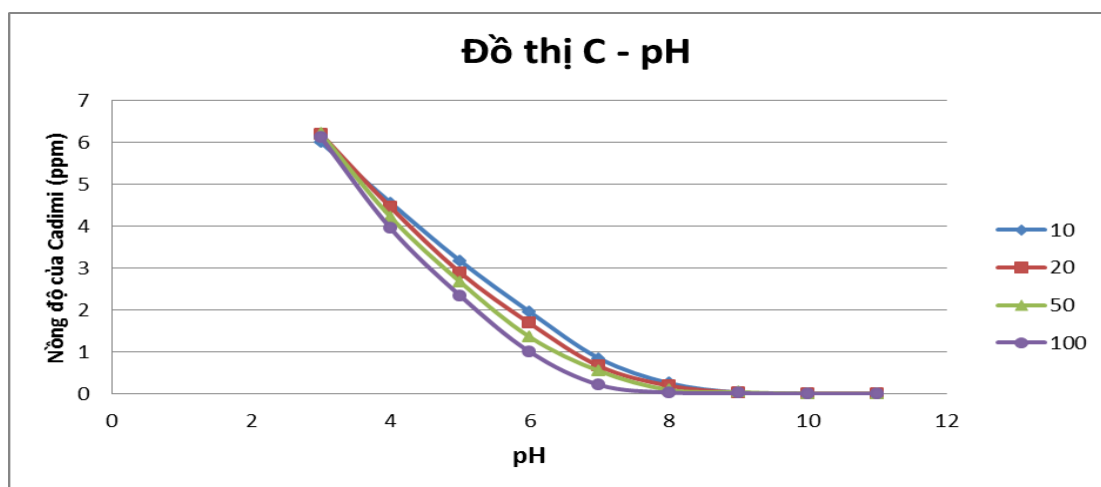
Khi pH > 10, nồng độ ion  $Mn^{2+}$  trong dung dịch ít giảm hơn bởi một lượng lớn ion  $Mn^{2+}$  đã bị thủy phân và hấp phụ trước đó (tại pH = 10,  $[Fe^{3+}] = 10$  ppm thì nồng độ ion  $Mn^{2+}$  còn lại chỉ có 0,316 ppm).

### 3.3. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion $Fe^{3+}$ đối với sự thủy phân của $Cd^{2+}$

Với nồng độ của ion  $Cd^{2+}$  là 10 ppm, khi thêm lần lượt nồng độ ion  $Fe^{3+}$  là 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm và 100 ppm vào dung dịch  $Cd^{2+}$  và thay đổi pH từ 3 đến 11, ta thấy được sự thay đổi nồng độ ion  $Cd^{2+}$  thể hiện qua bảng sau:

**Bảng 3. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion  $Fe^{3+}$  đối với sự thủy phân của  $Cd^{2+}$**

pH \ $C_{Fe}$ (ppm)	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	6,221	4,564	3,177	1,961	0,852	0,264	0,04	0,015	0,01
20	6,213	4,456	2,898	1,689	0,668	0,202	0,041	0,012	0,01
50	6,201	4,223	2,676	1,362	0,551	0,101	0,046	0,01	0,009
100	6,126	3,954	2,347	1,007	0,22	0,039	0,025	0,007	0,007



**Hình 3. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion  $Fe^{3+}$  đối với sự thủy phân của  $Cd^{2+}$**

Qua đồ thị ta nhận thấy rằng, trong khi pH tăng dần từ pH = 3 đến pH = 8, nồng độ ion  $Cd^{2+}$  trong dung dịch giảm dần, và cũng trong khoảng pH này, khi nồng độ ion  $Fe^{3+}$  tăng thì quá trình thủy phân của ion  $Fe^{3+}$  xảy ra mạnh hơn làm nồng độ kết tủa

Fe(OH)<sub>3</sub> tăng. Trong quá trình kết tủa này lắng xuống, nó sẽ hấp phụ các ion Cd<sup>2+</sup> trong dung dịch làm nồng độ ion Cd<sup>2+</sup> cũng giảm dần.

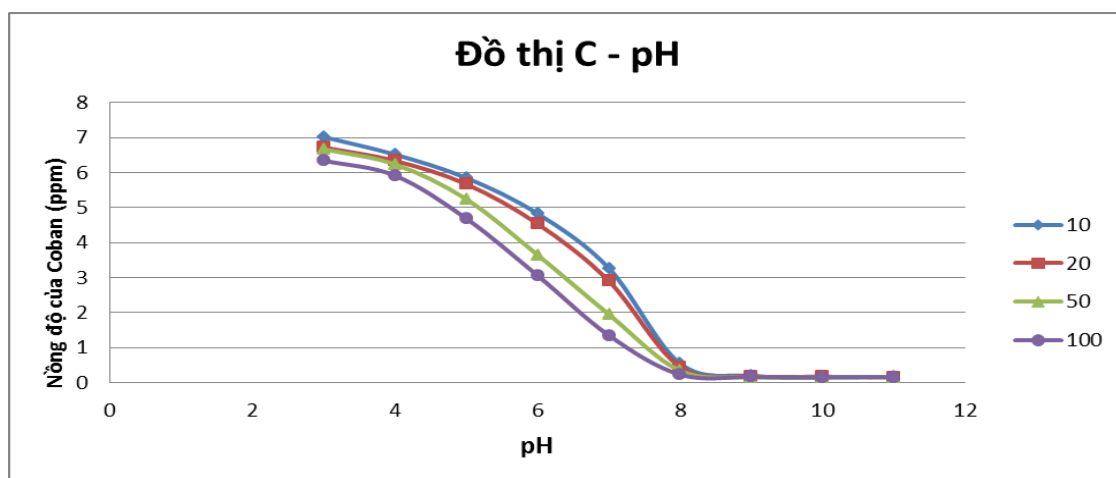
Khi pH > 8, ion Cd<sup>2+</sup> đã bị thủy phân trong khoảng pH trước đó và Fe(OH)<sub>3</sub> do ion Fe<sup>3+</sup> thủy phân đã cộng kết với lượng Cd(OH)<sub>2</sub> tạo thành lắng xuống. Nồng độ ion Cd<sup>2+</sup> còn lại trong dung dịch thấp nên khi tăng pH hay nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> thì nồng độ ion Cd<sup>2+</sup> giảm không đáng kể.

### 3.4. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> đối với sự thủy phân của Co<sup>2+</sup>

Khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> từ 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm và 100 ppm tại các giá trị pH = 3 ÷ 11 đến sự thủy phân của ion Co<sup>2+</sup> trong dung dịch với nồng độ ion Co<sup>2+</sup> ban đầu là 10 ppm, ta thu được kết quả như sau:

**Bảng 4. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> đối với sự thủy phân của Co<sup>2+</sup>**

pH \ C <sub>Fe</sub> (ppm)	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10	7,012	6,512	5,84	4,824	3,264	0,543	0,195	0,148	0,175
20	6,718	6,333	5,667	4,533	2,899	0,452	0,188	0,172	0,159
50	6,666	6,232	5,237	3,644	1,947	0,342	0,16	0,156	0,156
100	6,342	5,91	4,682	3,055	1,347	0,23	0,164	0,156	0,156



**Hình 4. Ảnh hưởng của pH và nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> đối với sự thủy phân của Co<sup>2+</sup>**

Qua đồ thị ta nhận thấy rằng, trong khoảng pH = 3 - 8, khi pH tăng dần nồng độ ion Co<sup>2+</sup> trong dung dịch giảm dần, và cũng trong khoảng pH này, khi nồng độ ion Fe<sup>3+</sup> tăng thì quá trình thủy phân của ion Fe<sup>3+</sup> xảy ra mạnh hơn làm nồng độ kết tủa Fe(OH)<sub>3</sub>

tăng. Trong quá trình kết tủa này lắng xuống, nó sẽ hấp phụ các ion  $\text{Co}^{2+}$  trong dung dịch làm nồng độ ion  $\text{Co}^{2+}$  cũng giảm dần.

Trong khoảng pH trước đó, ion  $\text{Co}^{2+}$  đã thủy phân và  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  do ion  $\text{Fe}^{3+}$  thủy phân đã cộng kết với lượng  $\text{Co}(\text{OH})_2$  tạo thành lắng xuống. Nồng độ ion  $\text{Co}^{2+}$  còn lại trong dung dịch thấp nên khi tăng pH hay nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  thì nồng độ ion  $\text{Co}^{2+}$  giảm rất chậm.

#### 4. KẾT LUẬN

Bằng việc nghiên cứu ảnh hưởng của pH và nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  đến sự thủy phân của một số ion kim loại nặng như  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  có trong thành phần của quặng tại mỏ đồng Sinh Quyền, chúng tôi rút ra các kết luận sau:

Khi pH tăng dần thì quá trình thủy phân của các kim loại xảy ra nhanh hơn.

Việc tăng nồng độ ion  $\text{Fe}^{3+}$  có ảnh hưởng đáng kể đến sự thủy phân của các ion kim loại nặng do khả năng hấp phụ các ion kim loại trong dung dịch của kết tủa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dạng keo, và khả năng cộng kết của nó với các hidroxit kim loại nặng không tan do thủy phân khi pH tăng dần.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đỗ Thị Vân Thanh - Trịnh Hân (2011), *Khoáng vật học*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [2] Đào Thị Phương Diệp, Đỗ Văn Huê (2007), *Giáo trình hóa học phân tích*, Nxb. Đại học Sư phạm.
- [3] Lâm Ngọc Thụ (2005), *Cơ sở Hóa học phân tích*, Nxb. Đại học Quốc gia, Hà Nội.
- [4] Nguyễn Tinh Dung (1998), *Hóa học phân tích II, Các phản ứng ion trong dung dịch nước*, Nxb. Giáo dục.
- [5] Phạm Ngọc Hồ - Đồng Kim Loan - Trịnh Thị Thanh (2010), *Giáo trình cơ sở môi trường nước*, Nxb. Giáo dục.
- [6] Phạm Tích Xuân (2011), *Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của các bãi thải khai thác và chế biến khoáng sản kim loại đến môi trường và sức khỏe con người và đề xuất biện pháp giảm thiểu*, Chương trình KHCN cấp nhà nước, Bộ Khoa học và Công nghệ.
- [7] Robert A. Alberty (1968), *Effect of pH and metal ion concentration on the Equilibrium hydrolysis of adenosine triphosphate to adenosine diphosphate*, The journal of Biological chemistry 243, 1337 - 1343.
- [8] Moran, J.M, Morgan, M.D and Wiersma, J.H (1980), *Introduction to environmental science*, W.H.Freeman Company, Sanfrancisco.

- [9] Paul Leslie Brown (1984), *Studies on the hydrolysis of metal ions*, University of Wollongong.

**THE RESEARCH ON THE EFFECTS OF IRON (III) IONS ON  
HYDROLYSIS AND REMNAT CAPABILITY OF SOME HEAVY  
METALS IN SINH QUYEN COPPER MINE**

**Vu Thi Ha Mai, Vu Van Tung**

**ABSTRACT**

*The effects of ion  $Fe^{3+}$  ion and pH to the hydrolysis of some metal ions such as  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in Sinh Quyen copper mining areas has been studied. The results showed that when the pH increases and the concentration of iron ions increases, the concentration of heavy metal ions will be reduced, with leads to the reduction of transportation and dispersion of these metal ions into the environment.*

**Key words:** Heavy metal ions, hydrolysis, pH.



# PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH HYDROCARBON ĐA VÒNG THƠM (PAHs) TRONG NƯỚC BIỂN

Lê Huy Tuấn<sup>1</sup>, Bùi Thị Dịu<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Bài viết giới thiệu tổng quát về một số phương pháp xác định PAHs trong nước biển thường được sử dụng. Đồng thời giới thiệu kết quả nghiên cứu ưu hóa phương pháp phân tích PAHs trong mẫu nước biển bằng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi xử lý mẫu bằng phương pháp chiết pha rắn, cột chiết C<sub>18</sub> (hạt silica gel), dung môi giải hấp là 25ml hỗn hợp Ethyl acetate và Methylene chloride (V/V = 1/1) kết hợp phân tích bằng HPLC/UV - Vis, pha động là Acetonitrile - nước và các điều kiện sắc ký khác phù hợp, có thể cho độ thu hồi 78.78 % - 103 %; độ lệch chuẩn 0.0009 - 0.0036 µg/L, giới hạn phát hiện đạt 0.0027 - 0.0120 µg/L, hiệu quả chọn lọc tương đối lý tưởng.*

**Từ khóa:** PAHs, chiết pha rắn SPE, HPLC -Vis

## 1. TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH PAHs TRONG NƯỚC BIỂN

Hydrocarbon thơm đa vòng (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAHs) là các hợp chất hóa học thuộc nhóm chất hữu cơ bền vững (Persistent Organic Pollutants, POPs), được cấu thành từ hai hay nhiều vòng thơm benzen, không chứa các dị tố hoặc mang theo nhóm thế. PAHs thường có trong dầu mỏ, than đá, nhựa... và là sản phẩm phụ của quá trình đốt cháy nhiên liệu (nhiên liệu hóa thạch hoặc sinh khối).

PAHs tồn tại khá rộng trong môi trường với khoảng hơn 150 loại hợp chất khác nhau. Trong đó có rất nhiều loại được xác định có khả năng gây ung thư hoặc gây đột biến gen, như: Naphthalene, Acenaphthene, Acenaphthylene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene... Các chất này đã được các tổ chức về môi trường trên khắp thế giới xếp vào danh mục các chất ưu tiên kiểm soát [1-2].

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp có thể áp dụng để phân tích xác định PAHs. Quá trình phân tích PAHs có thể chia thành 2 giai đoạn là xử lý mẫu và phân tích trên máy. Mục đích của giai đoạn xử lý mẫu là chiết tách các thành phần cần phân tích ra khỏi dung dịch mẫu. Yêu cầu đối với giai đoạn này là hạn chế tối đa lượng PAHs thất thoát trong quá trình xử lý, đảm bảo tính ổn định, tính chính xác và tính kinh tế. Mẫu

<sup>1</sup> ThS. Khoa Nông Lâm Ngư nghiệp, trường Đại học Hồng Đức

phẩm sau khi xử lý được đưa vào phân tích trên máy để xác định thành phần và hàm lượng. Quá trình phân tích trên máy yêu cầu cần phải lựa chọn loại thiết bị và chế độ phân tích sao cho đảm bảo hiệu quả phân ly và giới hạn phát hiện.

### 1.1. Phương pháp xử lý mẫu

Bảng 1 là các phương pháp phổ biến để chiết PAHs trong mẫu nước thường được sử dụng hiện nay.

**Bảng 1. Một số phương pháp chiết PAHs trong nước biển**

Phương pháp	Dung môi/vật liệu tách chiết	Tài liệu
Chiết lỏng - lỏng (Liquid - liquid extraction, LLE)	n-Hexan, Dichloromethane...	[3 - 4]
Chiết pha rắn (Solid phase extraction, SPE)	Cột Sillica gel C <sub>18</sub> , đĩa chiết pha rắn SDVB, cột nhựa trao đổi	[5 - 7]
Vi chiết pha rắn (Solid phase microextraction, SPME)	Thuỷ tinh quang học phủ poliacrilat hoặc polidimetylsiloxan...	[8 - 9]
Chiết điểm mù (Cloud point extraction, CPE)	10-Polyoxyethylene dodecyl alcohol	[10]

Trong các phương pháp trên thì chiết pha rắn (SPE) thường được sử dụng rộng rãi nhất. Kỹ thuật SPE dựa trên sự phân bố của các chất tan giữa hai pha lỏng và rắn. Trong đó, pha lỏng (thường là nước hoặc dung môi hữu cơ) sẽ hoà tan chất cần phân tích. Chất này sẽ được hấp phụ vào trong pha rắn (dạng hạt nhỏ và xốp). Sau đó chất cần phân tích sẽ được dung môi giải hấp đưa ra khỏi dụng cụ chiết (cột chiết, đĩa chiết).

Zhou [5] đã sử dụng dụng cụ chiết là cột C<sub>18</sub> silical gel, Toril [6] sử dụng dụng cụ chiết là đĩa chiết SDVB (Polystyrene divinyl benzen) và cột XAD - 2, John [7] sử dụng cột XAD - 2 để làm giàu PAHs trong nước biển, các kết quả đều cho thấy phương pháp SPE cho hiệu suất chiết cao và khá ổn định, hiệu suất chiết có thể đạt trên 75%.

Sử dụng phương pháp SPE có thể cho phép xử lý mẫu ngay tại hiện trường. PAHs sau khi được làm giàu trong cột (hoặc đĩa) có thể dễ dàng bảo quản hoặc vận chuyển đến nơi phân tích. Phương pháp SPE yêu cầu thao tác tương đối đơn giản, có thể nâng cấp hoặc cải tiến để nâng cao tính tự động hóa. Tuy nhiên, phương pháp này cũng tồn tại một số nhược điểm, như: cột chiết có giá thành cao nhưng chỉ có thể sử dụng 1 lần; cần phải có phương pháp phù hợp để hoạt hóa cột chiết...

## 1.2. Phương pháp phân tích

Sắc ký khí chất phổ (Gas Chromatography - Mass Spectrometry, GC - MS) [11 -16] và sắc ký lỏng hiệu năng cao (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) [17-18] là hai phương pháp thường được sử dụng khi tiến hành phân tích PAHs. Mẫu phẩm của môi trường nước biển sau khi được xử lý có thể trực tiếp đưa vào phân tích mà không có gì khác biệt so với các mẫu phẩm thông thường.

Trong những năm gần đây, HPLC ngày càng được ứng dụng rộng rãi với vai trò như một phương pháp quan trọng và hiệu quả nhất trong phân tích các hợp chất hữu cơ nói chung và PAHs nói riêng. Pha tĩnh của cột sắc ký thường là Silica gel C<sub>18</sub>. Pha động thường được sử dụng là Methanol - nước, Acetonitrile - nước hoặc Tetrahydrofuran - nước. Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy việc sử dụng Acetonitrile làm dung môi pha động cho hiệu quả phân ly cao hơn so với Methanol [17 -18].

Khi phân tích PAHs, đầu dò huỳnh quang (FLD), đầu dò tử ngoại - khả kiến quang (UV-Vis) và đầu dò mảng lưỡng cực (DAD) là 3 loại detector thường được sử dụng nhất. Mỗi loại đầu dò nói trên đều mang những ưu điểm riêng. UV - Vis thường cho tính chọn lọc tương đối cao, trong khi đó DAD có thể nhận ra các kết cấu tương đồng của PAHs nhờ sự chính xác của quang phổ tử ngoại. Khi so sánh với DAD, đầu dò FLD thường có độ nhạy cao hơn đối với các cấu tử có khối lượng phân tử lớn, phù hợp để phân tích các mẫu phẩm có nồng độ PAHs thấp.

## 2. ƯU HÓA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH PAHs TRONG NƯỚC BIỂN BẰNG KỸ THUẬT SPE/HPLC - Vis

Trình tự phân tích PAHs trong mẫu nước biển bằng kỹ thuật SPE – HPLC thể chia thành các bước sau: hoạt hóa cột chiết - làm giàu PAHs - giải hấp - cô mẫu - đổi dung môi - phân tích bằng HPLC. Qua các thử nghiệm sàng lọc, chúng tôi nhận thấy: lượng PAHs bị thất thoát chủ yếu ở giai đoạn giải hấp; hiệu quả chọn lọc và phân ly khi phân tích bằng HPLC phụ thuộc rất lớn vào chế độ rửa giải của pha động. Chính vì vậy, nghiên cứu ưu hóa phương pháp xác định PAHs trong mẫu nước biển chủ yếu tập trung vào việc ưu hóa quá trình giải hấp để nâng cao hiệu suất chiết, đồng thời xác định chế độ rửa giải thích hợp để nâng cao hiệu quả phân ly.

### 2.1. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.1.1. Hóa chất và thiết bị

Acetonitrile, Methanol, Dichloromethane, Ethyl acetate, n-Hexane, nước cất: Chuyên dụng cho sắc ký lỏng.

PAHs chuẩn: sản xuất tại Đức, nồng độ 200mg/L, hỗn hợp 16 loại PAH được pha bằng Acetonitrile, thành phần gồm: Naphthalene, Acenaphthene, Acenaphthylene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Ben[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Indeno [1,2,3-cd]pyrene, Dibenzo[ah]anthracene, Benzo[ghi]perylene.

Cột chiết pha rắn C<sub>18</sub>: Agilent, 1000ml/6.0ml, silica gel.

Thiết bị đồng bộ chiết pha rắn: Agilent, 1000ml/6.0ml, cột nhồi Silica gel.

Khí N<sub>2</sub>: Độ tinh khiết 99,99%.

Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC): SHIMADZU, bơm đẩy khí DGU - 20A, bơm truyền dung dịch pha động LC - 20AD, bộ điều khiển CMB-20A, bộ nhập mẫu tự động SIL - 20A, bộ nâng nhiệt CTO - 20AC, đầu dò tử ngoại SPD - 20A.

Cột sắc ký: SHIMADZU: Shim-pack VP-ODS 150L×4.6.

Ống cô mẫu K-D, bộ thổi khí N<sub>2</sub>... và các dụng cụ thí nghiệm khác.

### 2.1.2. Xây dựng đường chuẩn

Đường chuẩn tuyến tính được xây dựng với 6 nồng độ là: 0 µg/ml, 0.1 µg/ml, 0.5 µg/ml, 1.0 µg/ml, 5.0 µg/ml, 10 µg/ml. Thí nghiệm lặp lại 3 lần để xác định phương trình tương tuyến tính  $y = ax + b$ , trong đó: y là giá trị trung bình của diện tích peak, x là nồng độ tương ứng.

### 2.1.3. Chiết tách và làm giàu PAHs

Hoạt hóa cột C<sub>18</sub>: dùng 10ml Dichloromethane để rửa cột, chờ cho dung dịch chảy hết, tiếp tục dùng 10ml Methanol (chia làm 2 lần) và 10ml nước cất để hoạt hóa. (Không để cột chảy hết dung môi sau bước hoạt hóa cuối cùng).

Làm giàu: thêm 2.5g NaCl (đã sấy khô ở 400°C, trong 2h) và 5ml Methanol vào 500ml dung dịch mẫu, lắc đều và cho chảy qua cột C<sub>18</sub> đã được hoạt hóa với lưu tốc 5ml/phút.

Giải hấp: sau khi dung dịch mẫu chảy hết, cho dung môi giải hấp chảy qua cột C<sub>18</sub> với lưu tốc 1ml/phút. Dung môi giải hấp được thu vào ống cô mẫu K-D.

Cô mẫu: dùng khí N<sub>2</sub> thổi khô dung dịch mẫu đến 0.5 - 1ml, thêm 3ml Acetonitrile, lại tiếp tục cô đặc và chuẩn độ đến 0.5 ml. Dùng ống tiêm lọc (kích thước lỗ 0.45µm) để lọc mẫu trước khi đưa vào bình đựng mẫu. Bảo quản mẫu ở nhiệt độ -4 °C.

### 2.1.4. Ưu hóa điều kiện giải hấp

Lựa chọn loại dung môi giải hấp

Lựa chọn 3 loại dung môi: Ethyl acetate, Dichloromethane và hỗn hợp Ethyl acetate/Dichloromethane (V/V=1/1) làm dung môi giải hấp. Tiến hành lặp lại 3 lần, xác định xác định hiệu quả giải hấp của từng loại dung môi thông qua hệ số thu hồi.

Lựa chọn thể tích dung môi giải hấp

Sau khi xác định được loại dung dịch rửa giải phù hợp, tiến hành thử nghiệm lặp lại 3 lần với các thể tích giải hấp khác nhau (15ml, 20ml, 25ml, 30ml) để xác định hiệu quả giải hấp thông qua hệ số thu hồi.

#### 2.1.4. Điều kiện sắc ký

Bước sóng tử ngoại: 254nm

Nhiệt độ cột: 35 °C

Lượng nhập mẫu: 20 $\mu$ l

Lưu tốc pha động: 1ml/ml

Chương trình sắc ký:

Thời gian (phút)	Lưu tốc (ml/phút)	Kênh A (Acetonitrile)(%)	Kênh B(Nước) (%)
0	1.0	65	35
12	1.0	65	35
50	1.0	100	0
60	1.0	100	0

#### 2.1.5. Thẩm định phương pháp (nội bộ)

Dùng 500ml dung dịch mẫu trắng, thêm 1ml PAHs tiêu chuẩn (1 $\mu$ g/ml), áp dụng các bước xử lý trên, tiến hành 10 lần song song để xác định độ thu hồi, độ chính xác và giới hạn phát hiện của phương pháp.

## 2.2. Kết quả và thảo luận

### 2.2.1. Đường chuẩn tuyến tính và hệ số tương quan

Sử dụng mẫu trắng thêm chuẩn ở 6 nồng độ khác nhau để xác định thời gian lưu, phương trình tương quan và hệ số tương quan. Kết quả cho thấy (bảng 2): tổng thời gian để hoàn thành quá trình rửa giải là 51 phút, trong đó Naphthalene được rửa giải sớm nhất (tại phút thứ 15.8), Indeno[1,2,3-cd]pyrene được rửa giải cuối cùng (tại phút thứ 50.9); hệ số tương quan ( $R^2$ ) của các hợp phần tương đối chặt và trong khoảng 0.9993 - 1.

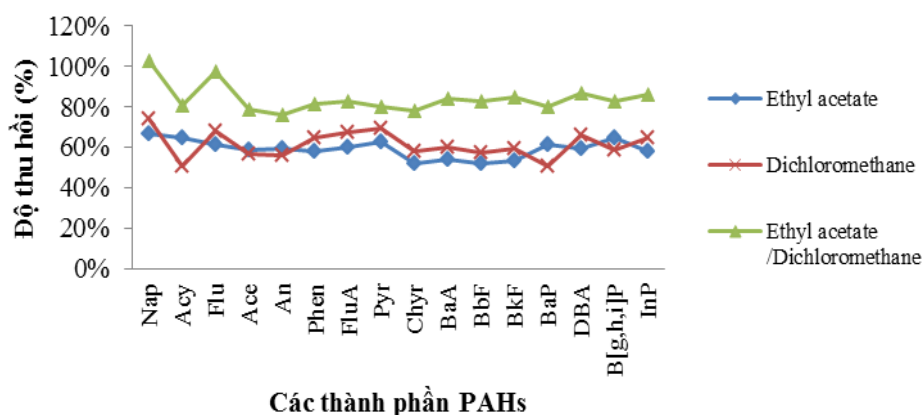
**Bảng 2. Thời gian lưu, phương trình tương quan tuyến tính và hệ số tương quan của các hợp phần PAHs**

TT	Tên hợp phần	Thời gian lưu (phút)	Phương trình tương quan	Hệ số tương quan ( $R^2$ )
1	Napthalene (Nap)	15.809	$y = 45119x + 129.9$	1
2	Acenaphthene (Acy)	17.933	$y = 30250x - 68.57$	0.9996
3	Fluorene (Flu)	22.639	$y = 19482x - 2805$	0.9994
4	Acenaphthylene (Ace)	23.33	$y = 19855x - 117.0$	0.9993
5	Anthracene (An)	25.12	$y = 52423x - 2011$	0.9995
6	Phenanthrene (Phen)	27.097	$y = 1009790.8x + 84170.4$	0.9997
7	Fluoranthene (FluA)	32.236	$y = 13283x - 2148$	0.9993
8	Pyrene (Pyr)	35.4	$y = 10979x - 2069$	0.9998
9	Chrysene (Chyr)	41.602	$y = 42663x - 2073$	0.9997
10	Ben[a]anthracene (BaA)	42.088	$y = 31195x - 4254$	0.9994
11	Benzo[b]fluoranthene (BbF)	46.263	$y = 32878x - 4074$	0.9997
12	Benzo[k]fluoranthene (BkF)	46.707	$y = 25803x + 224.0$	0.9998
13	Benzo[a]pyrene (BaP)	47.599	$y = 30717x - 5518$	0.9995
14	Dibenzo[a,h]anthracene (DBA)	48.944	$y = 74096x - 785.1$	0.9998
15	Benzo[g,h,i]perylene (B[g,h,i]P)	50.49	$y = 32168x + 1734$	0.9998
16	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (InP)	50.901	$y = 11957x - 1085$	0.9999

### 2.2.2. Điều kiện giải hấp

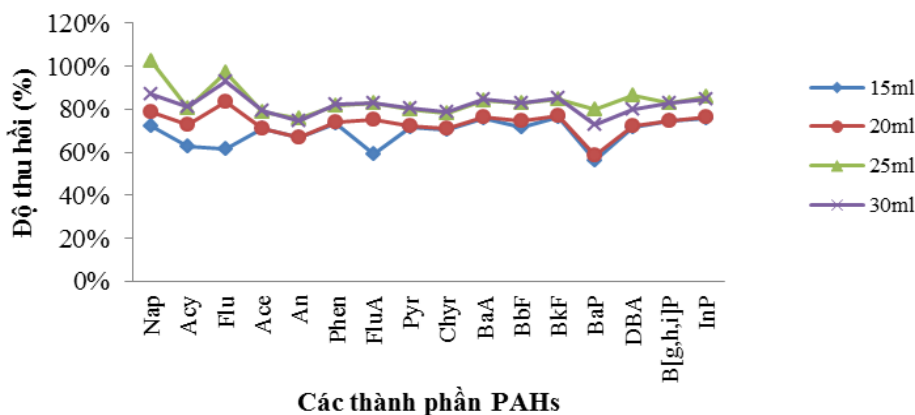
Sử dụng các loại dung môi giải hấp khác nhau, kết quả như hình 2.1. Từ hình trên có thể thấy, khi sử dụng đơn chất làm dung môi giải hấp cho hệ số thu hồi tương đối thấp; hiệu quả giải hấp của 2 loại dung môi này không có sự sai biệt rõ ràng ( $T = 0.418 > 0.05$ ). Hệ số thu hồi trung bình của Ethyl acetate và Dichloromethane lần lượt là 50% - 74% và 58% - 67%. Tuy nhiên, hiệu quả giải hấp được nâng cao rõ ràng khi sử dụng hỗn hợp 2 dung dịch rửa giải ( $T_1 = 0.026$ ;  $T_2 = 0.071 < 0.05$ ). Hệ số thu hồi trung bình của hỗn hợp Ethyl acetate/Dichloromethane ( $V/V=1/1$ ) là 76% - 101%. Do đó dung môi giải hấp được lựa chọn là hỗn hợp Ethyl acetate/Dichloromethane ( $V/V=1/1$ ).

Hỗn hợp PAHs bao gồm nhiều các thành phần khác nhau, mỗi thành phần đều có tính phân cực khác nhau. Việc giải hấp bằng hỗn hợp nhiều dung môi sẽ cho phép nâng cao khả năng khuếch tán của thành phần vào trong các dung môi này.



**Hình 1. Hiệu suất thu hồi của các loại dung môi giải hấp**

Sử dụng hỗn hợp Ethyl acetate/Dichloromethane (V/V=1/1) làm dung môi giải hấp với các thể tích khác nhau, kết quả cho thấy: khi lượng dung dịch giải hấp tăng thì hiệu suất chiết (hệ số thu hồi) cũng tăng theo. Nhưng khi lượng dung môi tăng đến lượng nhất định (30ml) thì hệ số thu hồi không tiếp tục có sự thay đổi rõ ràng ( $T=0.114 > 0.05$ ). Với lượng dung môi giải hấp 15ml, 20ml, 25ml, 30ml thì hệ số thu hồi lần lượt là 56 % -76 %, 58 % -79 %, 76 % -103 %, 74 % - 93 %. Độ thu hồi không thể tiếp tục tăng khi tăng thể tích giải hấp là do lúc này PAHs đã bị thất thoát cùng với quá trình làm bay hơi dung môi. Do đó lựa chọn thể tích dung môi giải hấp phù hợp là 25ml.

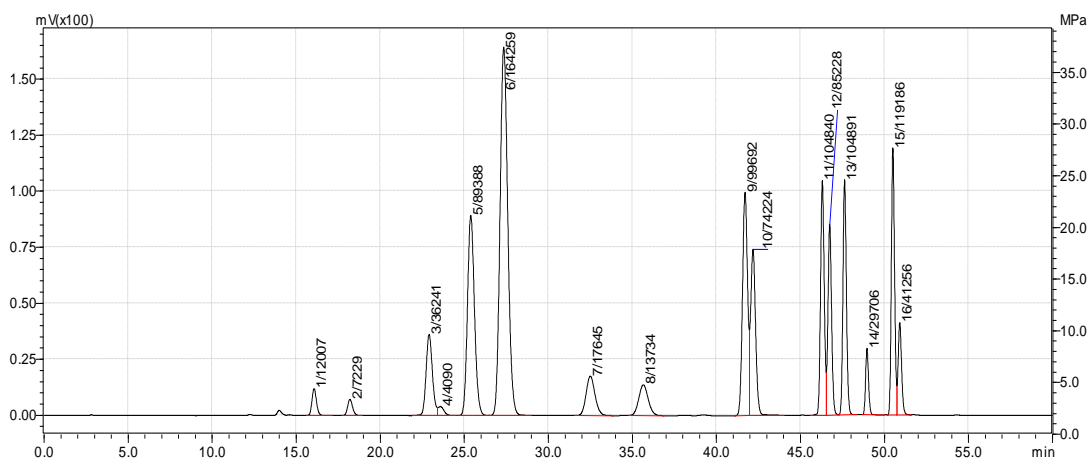


**Hình 2. Hiệu suất thu hồi ở các thể tích dung môi giải hấp khác nhau**

### 2.2.3. Sắc ký đồ

Sử dụng điều kiện sắc ký mô tả tại mục 2.1.4 để phân tích mẫu trắng thêm chuẩn. Sắc ký đồ được thể hiện như hình 3. Từ hình trên có thể thấy: đa số các peak đều có sự phân ly tương đối rõ ràng, tuy nhiên vẫn còn một số peak của các cặp đồng phân (Chyr

và BaA; BbF và BkF; B[g,h,i]P và InP) chưa phân ly hoàn toàn. Sở dĩ có hiện tượng như vậy là do sóng tử ngoại có khả năng chọn lọc tương đối kém đối với các hợp chất là đồng phân của nhau.



**Hình 3. Sắc ký đồ HPLC**

*2.2.3. Hệ số thu hồi, độ chính xác, giới hạn phát hiện và sắc ký đồ của phương pháp*

Sử dụng mẫu trắng thêm chuẩn, 10 lần song song để thẩm định phương pháp phân tích. Kết quả cho thấy (bảng 3): phương pháp phân tích cho cho hiệu suất thu hồi bình quân từ 78.78 % -103 %; độ lệch chuẩn (SD) 0.0009 - 0.0036  $\mu\text{g/L}$ ; giới hạn phát hiện (LOD) 0.0027 - 0.0120  $\mu\text{g/L}$ . Các thông số trên đảm bảo yêu cầu đối với 1 phương pháp phân tích các hợp chất hữu cơ dạng vết.

**Bảng 3. Hệ số thu hồi, độ chính xác, giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích**

TT	PAHs thành phần	Lượng thêm chuẩn ( $\mu\text{g}$ )	SD ( $\mu\text{g/L}$ )	LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	Hiệu suất thu hồi (%)
1	Nap	1.00	0.0036	0.0112	103.21
2	Acy	1.00	0.0026	0.0082	80.65
3	Flu	1.00	0.0016	0.0049	78.78
4	Ace	1.00	0.0020	0.0062	97.39
5	An	1.00	0.0011	0.0036	81.66
6	Phen	1.00	0.0015	0.0046	76.09
7	FluA	1.00	0.0024	0.0075	82.79
8	Pyr	1.00	0.0038	0.0120	79.87
9	Chyr	1.00	0.0017	0.0054	84.19
10	BaA	1.00	0.0029	0.0091	78.45



11	BbF	1.00	0.0009	0.0027	82.74
12	BkF	1.00	0.0031	0.0098	84.89
13	BaP	1.00	0.0023	0.0071	79.24
14	DBA	1.00	0.0011	0.0035	86.12
15	B[g,h,i]P	1.00	0.0017	0.0055	82.75
16	InP	1.00	0.0033	0.0103	86.56

### 3. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

#### 3.1. Kết luận

Khi áp dụng kỹ thuật SPE để chiết tách PAHs là hỗn hợp có nhiều thành phần khác nhau, sử dụng hỗn hợp dung môi giải hấp cho hiệu suất chiết cao hơn sử dụng đơn dung môi. Hỗn hợp dung môi giải hấp là Ethyl acetate/Dichloromethane (V/V=1/1) cho độ thu hồi 76 - 101 %.

Khi áp dụng kỹ thuật SPE với dung môi giải hấp là hỗn hợp Ethyl acetate /Dichloromethane (V/V=1/1), dung môi này cho hiệu quả tối ưu khi sử dụng với thể tích 25ml.

Trong điều kiện các điều kiện sắc ký phù hợp, HPLC - Vis cho hiệu quả phân ly tương đối lý tưởng. Tuy nhiên, phương pháp này tỏ ra chưa thực sự hiệu quả đối với các cặp chất là đồng phân của nhau.

#### 3.2. Kiến nghị

Cần tiếp tục nghiên cứu để xác định ảnh hưởng của lưu tốc dòng chảy dung dịch mẫu qua cột SPE đến hiệu quả chiết.

Cần tiếp tục nghiên cứu để so sánh, đánh giá hiệu quả chiết của một số loại cột chiết SPE thường dùng.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Simpson C D, Mosi A A, Cullen W R, et al. *Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada*. Sci Total Environ, 1996, 181: 265 - 278.
- [2] Filipkowska A, Lubecki L, Kowalewska G. *Polycyclic aromatic hydrocarbons analysis in different matrices of the marine environment*. Anal Chim Acta, 2005, 54(2): 243 - 254.
- [3] Mitra S, Bianchi T S. *A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico*. Mar Chem, 2003, 82 (3-4): 273 - 288.

- [4] Witt G. *Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water bodies of the Baltic Sea*. Mar Chem, 2002,79(2):49 - 66.
- [5] Zhou J L, Maskouki K. *Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China*. Environ pollut, 2003, 121(2): 269 - 281.
- [6] Toril I, Gregory S. *Determining produced wete originating polycyclic aromatic hydrocarbons in North Sea water*. Mar Pollut Bullet, 1999, 38(11): 977 - 989.
- [7] John R M, Ross, Danniell R Oros. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the San Francisco Estuary water column: sources, spatial distributions, and temporal trends (1993 - 2001)*. Chemosphere, 2004, 57(8): 909 - 920.
- [8] Erkuden Pérez, Victor M, Abelardo Gosmez Parra, et al. *Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples*. J Chromatogr A,2007,1170: 82 - 90.
- [9] Roy G, Vuillemin R, Guyomarch J. *Onsite determination of PAHs in seawater bay stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC - MS*. Talanta, 2005, 66: 540 - 546.
- [10] Steven D, Thomas, Qing X L. *Immunoaffinity Chromatography for analysis of PAHs in corals*. Environ Sci Technol, 2000. 34 (12): 2649 - 2654.
- [11] Liu W X, Chen J L, Lin X M, et al. *Spatial distribution and species composition of PAHs in surface sediments from the Bohai Sea*. Mar Pollut Bullet, 2007, 54: 97 - 116.
- [12] Simko P. *Determination of PAHs in smoked meat products and smoke flavouring food additives*. J Chromatogr B, 2002, 700: 3 - 18.
- [13] Moret S, Conte L S. *PAHs in edible fats and oils: occurrence and analytical methods*. J Chromatogr A, 2000, 882: 245 - 253.
- [14] Cert A, Moreda W, Pérez-Camino M C. *Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils*. J Chromatogr A, 2000, 881: 131 - 148.
- [15] Vreuls J J, Jong G J, Brinkman U A. *On-line coupling of liquid chromatography, capillary gas chromatography and mass spectrometry for the determination and identification of PAHs in vegetable oils*. Chromatographia, 1991, 31: 113 - 118.
- [16] Moreda W, Pérez-Camino M C, Cert A. *Gas and liquid Chromatography of hydrocarbon in edible vegetable oils*. J Chromatogr A, 2001, 936: 159 - 171.
- [17] González J J, Vinas L, Franco M A, et al. *Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill*. Mar Pollut Bullet, 53: 250 - 259.

- [18] Groner M, Muroski A R, Myrick M L. *Identification of major water soluble fluorescent components of some petrochemicals*. Mar Pollut Bullet, 2001, 42(10): 935 - 941.

## AN ANALYSIS METHOD OF FORMING POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON (PAHs) IN MARINE ENVIROMENT

Le Huy Tuan, Bui Thi Diu

### ABSTRACT

*This paper presents some methods of forming for analysis PAHs in water samples by using solid phase extraction (SPE) combined with high performance liquid chromatography (HPLC). The study results show that the samples were analyzed by solid phase extraction methods, extraction column C18 (extender was silicagel), extraction solvent is 25ml mixture liquid of Methylene chloride and Ethyl acetate (V/V = 1/1) The recoveries of PAHs composition was 78.78% - 103%; using HPLC / UV - Vis, the mobile phase was Acetonitrile - water and other suitable chromatography conditions carried on the outcome of dissociation relatively ideal, the detection limit reached 0.0027 - 0.0120 g / L.*

**Key words:** PAHs, solid phase extraction, HPLC - Vis.

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, THÀNH PHẦN, CẤU TẠO PHỨC CHẤT CỦA CROM VỚI AZO DQ1

Nguyễn Thị Ngọc Vinh<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Phối tử họ quinolin được nhiều tác giả rất quan tâm nghiên cứu bởi sự tạo phức đa dạng, phong phú cũng như những ứng dụng quan trọng của chúng trong y học và trong Hóa phân tích. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu với phối tử là Azo DQ1.*

*Bài báo này trình bày quá trình tổng hợp, nghiên cứu thành phần, cấu tạo và bước đầu nghiên cứu ứng dụng các phức chất của crom với phối tử là Azo DQ1.*

**Từ khóa:** *Quinolin, phức chất, crom, AzoDQ1.*

## 1. MỞ ĐẦU

Hoạt tính sinh học nói chung cũng như khả năng kháng tế bào ung thư, kháng kí sinh trùng sốt rét của các dẫn xuất của quinolin đã được kiểm chứng và đã được ứng dụng làm thuốc chữa bệnh. Trước hết phải kể đến quinin, một alkaloid tách từ vỏ cây *Cinechona* mọc ở Indonesia và Nam Phi. Vỏ cây này được dùng để chữa bệnh sốt rét. Quinin được tách ra dưới dạng nguyên chất vào đầu thế kỷ XIX và được tổng hợp toàn phần vào năm 1944 (bởi R.B.Woodward và V.E Doping). Quinin có tác dụng chữa trị mọi thể sốt rét khác nhau. Tiếp sau quinin, người ta đã tìm được nhiều chất chứa nhân quinolin dùng để chữa bệnh sốt rét.

Hiện nay việc nghiên cứu để tìm ra những dẫn xuất mới của quinolin vẫn được nhiều nhà hóa học quan tâm vì những tính chất quý giá của chúng [5].

Khi khử dẫn xuất đinitro của axit eugenoxi axetic bằng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  đã xảy ra phản ứng khép vòng tại nhánh anlyl tạo ra dẫn xuất mới của quinolin là axit 6-hidroxi-3-sunfoquinol-7-yloxiacetic(Q). Từ Q điều chế phối tử mới là azo DQ 1. Kết quả này đã mở ra hướng tổng hợp các dẫn xuất mới của quinolin, đó là nghiên cứu khả năng tạo phức cũng như những ứng dụng của phối tử mới nêu ở trên với kim loại crom thuộc dãy chuyển tiếp 3d và thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất tổng hợp được.

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên khoa Khoa học Tự nhiên, trường Đại học Hồng Đức

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Thiết bị - hóa chất

Phức chất được kiểm tra độ tinh khiết bằng phương pháp sắc kí lỏng tử ngoại trên máy Shimadzu cột ODS C18 detector UV tại bộ môn Hóa Phân tích - Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Trên sắc kí đồ của phức chất có một pic duy nhất trong thời gian lưu, pic này chiếm 100%, chứng tỏ phức chất mà chúng tôi tổng hợp được là tinh khiết.

Phổ EDX được ghi tại Viện Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Dựa vào kết quả phân tích phổ EDX, phổ ESI-MS và giản đồ phân tích nhiệt, kết hợp với các dữ kiện thực nghiệm khác chúng tôi sơ bộ đề nghị công thức phân tử của các phức chất như ở bảng 3.1.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi tại Bộ môn Hóa lý - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội trong khí quyển  $N_2$ , đến  $800^{\circ}C$ , tốc độ nâng nhiệt là  $10^{\circ}C$ / phút. Kết quả được trình bày ở bảng 3.3.

Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất được đo dưới dạng viên nén KBr tại Viện Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các vân hấp thụ chính của các phối tử và phức chất được chỉ ra ở bảng 3.4.

### 2.2. Tổng hợp phức chất

Để thu được phức chất tinh khiết, hiệu suất cao, có triển vọng nghiên cứu thành phần, cấu tạo và ứng dụng, chúng tôi đã nghiên cứu sự tương tác giữa phối tử DQ1 và  $Cr^{3+}$  trong các điều kiện khác nhau về: tỉ lệ mol, cách tiến hành, nồng độ chất tham gia, thời gian, nhiệt độ, dung môi và điều kiện kết tinh. Qua một loạt thí nghiệm chúng tôi đã chọn được 1 phức chất để tiếp tục nghiên cứu thành phần và cấu tạo.

Sơ đồ tổng hợp phức chất sau:



*Tổng hợp phức chất Cr-Azo*

Cách tiến hành: Cân 1 gam azo (0,005mol) cho vào cốc 100ml. Thêm tiếp 30 ml dung dịch NaOH 0,5M vào cốc, khuấy cho tan hoàn toàn, thu được dung dịch 1.

Lấy 10ml dung dịch  $CrCl_3$  0,5M cho vào cốc 50ml, kí hiệu là dung dịch 2.

Nhỏ từ từ dung dịch 1 vào dung dịch 2, khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ  $100^{\circ}C$  trong vòng 1,5 giờ.

Dung dịch sau phản ứng có màu nâu đỏ đậm. Thêm 50 ml axeton vào dung dịch sau phản ứng thấy tách ra chất rắn màu đỏ.

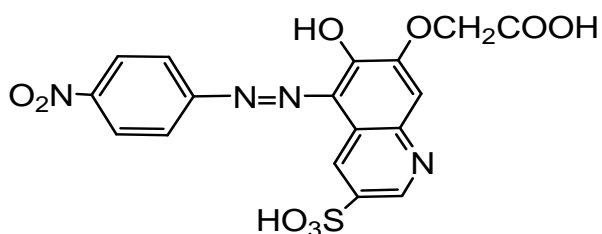
Qua các thí nghiệm tổng hợp chúng tôi nhận thấy có sự ảnh hưởng của các yếu tố kể trên đến sự tạo thành phức chất. Dung môi thích hợp để tổng hợp phức chất CrA

là H<sub>2</sub>O và dung dịch có thêm NaOH 1M. Quá trình tổng hợp phức CrA thích hợp hơn khi cho phối tử vào ion trung tâm, hiệu suất phản ứng cao hơn, hình dạng sản phẩm đồng nhất hơn.

Chúng tôi đã khảo sát điều kiện kết tinh lại của các phức chất mà chúng tôi tổng hợp được. Sau khi khảo sát điều kiện kết tinh lại các phức chất chúng tôi nhận thấy kết tinh lại trong nước cho sản phẩm đồng nhất, tinh thể đẹp, thời gian kết tinh ngắn. Hòa tan tinh thể trong nước nóng, lọc nóng lấy phần dung dịch thu được để nguội có tinh thể tách ra.

### 2.3. Xác định thành phần, cấu tạo của phức chất

Phối tử mà chúng tôi nghiên cứu có công thức cấu tạo như sau:



(DQ1)

Đây là hợp chất hữu cơ đa chức, tạp chức có nhiều trung tâm tạo phức với các ion kim loại chuyển tiếp. DQ1 có khả năng tạo phức với các ion kim loại chuyển tiếp qua O của OH, O của COOH, hay qua N. Khả năng tạo phức của DQ1 phụ thuộc nhiều vào điều kiện tổng hợp. Do vậy, để thu được các phức chất có độ tinh khiết cao, hiệu suất lớn, chúng tôi tiến hành các phản ứng tổng hợp phức chất trong các điều kiện khác nhau như: tỉ lệ chất tham gia phản ứng, nồng độ, nhiệt độ, cách tiến hành phản ứng, môi trường, dung môi và đặc biệt là điều kiện kết tinh. Vì vậy, phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp mà phức chất thu được có thành phần, cấu tạo và tính chất rất khác nhau. Để xác định thành phần, cấu tạo của phức chất, chúng tôi đã tiến hành đo sắc kí lỏng tử ngoại, phổ hồng ngoại, phổ hấp thụ electron, phổ EDX, phổ ESI-MS và phân tích nhiệt.

## 3. KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

**Bảng 3.1. Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tử kim loại và S**

STT	Phức chất	Công thức phân tử	Tỉ lệ nguyên tử (TN/LT) Na : Cr : S
1	CrQ1	Na <sub>3</sub> [Cr(C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sub>9</sub> N <sub>4</sub> S).H <sub>2</sub> O]	3 : 1 : 1

Để xác định khối lượng phân tử của phức chất chúng tôi tiến hành ghi phổ khối lượng của các phức chất đó theo phương pháp ESI-MS tại Viện Hóa học- Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

**Bảng 3.2. Các dữ kiện thực nghiệm trên phổ ESI-MS**

STT	Kí hiệu	Công thức phân tử dự kiến	Phân tử khối	Các pic trong cụm ion phân tử giả trên phổ, m/z quy kết
			$\frac{M_{\min} \div M_{\max}}{M_{TN}}$	
1	CrA	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}]$	$\frac{387 \div 388}{387}$	$520 = \{[\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_4\text{S})] + \text{Na}\}^+$

Từ giá trị m/z của pic có trong cụm pic ion phân tử giả, chúng tôi xác định được khối lượng của ion mảnh hoặc khối lượng phân tử của phức chất tương ứng. Các giá trị đó được gọi là phân tử khối của phức chất xác định được dựa vào thực nghiệm nên được kí hiệu là  $M_{TN}$  (bảng 3.2). Một số pic trên phổ đã được quy kết và khá phù hợp với công thức dự kiến.

Từ kết quả phân tích nhiệt cho thấy phức chất dễ bị phân hủy bởi nhiệt. Trong khoảng 120-380<sup>0</sup>C, trên giản đồ phân tích nhiệt các phức chất xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA, kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TGA ứng với sự mất nước kết tinh và nước phối trí. Hàm lượng nước kết tinh và nước phối trí theo công thức đề nghị và theo kết quả thực nghiệm được chỉ ra ở bảng 3.3. Ví dụ: Trên giản đồ phân hủy nhiệt của phức CrA có công thức:  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ , ở khoảng 120-320<sup>0</sup>C xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA và sự giảm khối lượng trên đường TGA, quá trình này là sự mất nước kết tinh và nước phối trí:

Quá trình này kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TGA với độ giảm khối lượng là 2,77%, theo lí thuyết chúng tôi tính được là 3,04%. Kết quả giữa lí thuyết và thực nghiệm tương đối phù hợp.

Trong khoảng nhiệt độ từ 320-800<sup>0</sup>C, trên giản đồ phân hủy nhiệt của phức chất quan sát thấy hiệu ứng tỏa nhiệt khá mạnh trên đường TGA. Sự xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt có thể là do khi đó đã xảy ra sự phân hủy đồng thời các chất, sự cháy các phối tử hữu cơ thành các chất khí như CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>... và hình thành các sản phẩm vô cơ rắn, bền như Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S...

Trên giản đồ phân hủy nhiệt của phức CrA có công thức: ở khoảng 320-800<sup>0</sup>C xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt trên đường DTA và sự giảm khối lượng trên đường TGA, ứng với phản ứng oxi hóa - khử phân hủy phức chất:

Chất rắn còn lại là Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, S, C chiếm 58,1% về khối lượng, theo lí thuyết chúng tôi tính được là 59,940%. Như vậy có sự tương đối phù hợp giữa lí thuyết và thực nghiệm.

**Bảng 3.3. Kết quả phân tích nhiệt phức chất**

STT	Kí hiệu	Mất nước		Phân hủy, oxi hóa khử		
		$\Delta t^{\circ}\text{C}$	$\Delta m$ nước kết tinh và nước phối trí, % LT/TN	$\Delta t^{\circ}\text{C}$	Sản phẩm còn lại sau khi phân hủy	$\Delta m, \%$ LT/TN
1	CrA	120-320	3,04/2,77	382-800	$0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{S} + 2\text{C} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	59,94/58,1

Qua bảng 3.4 chúng tôi nhận thấy trên phổ hồng ngoại đã xuất hiện các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động của các nhóm nguyên tử trong phân tử các chất. Trên phổ hồng ngoại của các phức chất đều có vân hấp thụ ở khoảng  $3200-3500\text{cm}^{-1}$ , đó là dao động hóa trị của nhóm OH trong các nhóm OH phenol và nhóm COOH, nước kết tinh và nước phối trí.

Trong vùng tần số thấp của phổ ( $600-400\text{cm}^{-1}$ ) thường có một vài vân hấp thụ. Các vân này là dao động hóa trị của liên kết kim loại - oxi ( $\nu_{\text{M-O}}$ ). Sở dĩ có nhiều vân là do trong các phức chất nghiên cứu có nhiều kiểu liên kết M-O khác nhau như: M-OH, M-O-C, M-O-C=O, ...

**Bảng 3.4. Một số vân phổ hồng ngoại của các chất**

Hợp chất	IR, $\text{cm}^{-1}$									
	$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CH}}$ thơm	$\nu_{\text{CH}}$ no	$\nu^{\text{dx}}$ $\text{NO}_2$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}, \nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu^{\text{kdx}}$ $\text{COO}^-$	$\nu^{\text{dx}}$ $\text{COO}^-$	$\nu_{\text{SO}_3}$
Cr-Azo	3500-3300	090	2900	1339		530	1195	1626	1425	1340
Azo-NaOH	3600-3200	081	3100 - 2900			502	1289	1732	1506	1400

Trên phổ UV của hợp chất CrA, chúng tôi thấy đã có sự thay đổi về giá trị của  $\lambda_{\text{max}}/\lg\epsilon$  so với phối tử Azo-Na ban đầu,  $\lg\epsilon \geq 3$ . Nguyên nhân sinh ra các vân hấp thụ này là do sự chuyển mức kèm chuyển điện tích từ phối tử vào ion trung tâm hoặc do chuyển mức  $\Pi - \Pi^*$ .

**Bảng 3.5. Các vân hấp thụ trên phổ UV của các phức chất và phối tử**

Kí hiệu của hợp chất	Vùng UV, $\lambda_{\text{max}}/\lg\epsilon$		
Cr-A	239,2/3,48	334,8/3,62	



Ở vùng khả kiến của các phức chất đều xuất hiện các vân hấp thụ với  $\epsilon < 100$ , nguyên nhân sinh ra các vân hấp thụ này là do sự chuyển electron từ mức năng lượng thấp lên mức năng lượng cao giữa các phân mức năng lượng d của ion trung tâm bị tách ra bởi trường phối tử. Số lượng vân phổ hoàn toàn phụ thuộc vào cấu hình electron của ion trung tâm, còn giá trị  $\lambda_{\max}$  và  $\epsilon$  tương ứng lại phụ thuộc vào bản chất phối tử và cấu trúc của phức chất.

Ion trung tâm Cr(III) có 3 electron d, trên phổ chuyển d-d của các phức chất crom(III) chỉ xuất hiện 2 vân hấp thụ ở khoảng 440÷478 và 540÷620nm với giá trị  $\epsilon$  khoảng 44÷99. Theo giản đồ Orgel, trên phổ chuyển d-d của phức chất Cr(III), cấu hình  $d^3$  trong trường bát diện có 2 vân hấp thụ tương ứng với 2 bước chuyển  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ,  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ ; bước chuyển thứ 3:  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  cũng nằm trong vùng >1100nm nên không thấy trên phổ (đường cong hấp thụ đang có hướng đi lên ở khoảng 1100nm).

**Bảng 3.6. Các vân hấp thụ trên phổ d - d của các phức chất và phối tử**

STT	Kí hiệu của hợp chất	Vùng Vis, $\lambda_{\max}/\epsilon$			
1	Azo-DMSO	Không có vân hấp thụ			
2	Azo-DMF	Không có vân hấp thụ			
3	CrA	477,1	568,5		

Qua các dữ kiện về phổ IR, phổ hấp thụ electron cho thấy:

- Đã có sự tạo phức giữa nguyên tử kim loại Cr với phối tử DQ1. Liên kết giữa nguyên tử kim loại trung tâm và phối tử được thực hiện qua nguyên tử O của nhóm  $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ , có thể qua nguyên tử N hay qua O của phenol.

- Phức chất CrA có số phối trí 6.

\* Phức CrA

Công thức cấu tạo:  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ,

#### 4. KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu chúng tôi đã thu được những kết quả như sau:

Tổng quan về tình hình tổng hợp phối tử, phức chất của kim loại chuyển tiếp dãy 3d với một vài dẫn xuất Quinolin.

Tổng hợp phối tử: Từ eugenol trong tinh dầu hương nhu tổng hợp Azo DQ1.

Qua khảo sát các yếu tố: tỉ lệ mol, nồng độ chất tham gia, thời gian phản ứng, nhiệt độ, cách tiến hành, dung môi, cách tách chất rắn và đặc biệt là điều kiện kết tinh đã tìm được điều kiện thích hợp để tổng hợp phối tử Azo DQ1, phức chất của  $\text{Cr}^{3+}$  với Azo DQ1.

Dựa vào các kết quả thử tính chất định tính, sắc kí lỏng tử ngoại, phổ IR, phổ hấp thụ electron, phổ ESI - MS, EDX và giản đồ phân tích nhiệt đã sơ bộ đề nghị công thức cấu tạo của phức chất tổng hợp được:

Phức CrA:  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_9\text{N}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}]$

Phức chất được thử khả năng kháng vi sinh vật kiểm định. Kết quả thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định được thể hiện ở phiếu trả kết quả thử hoạt tính kháng sinh.

Kết quả cho thấy:

Mẫu thử chưa thể hiện hoạt tính kháng các chủng vi sinh vật

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh (2007), *Phức chất - Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
- [2] Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nxb. Giáo dục.
- [3] Hoàng Đình Xuân (2006), *Nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc, tính chất một số dẫn xuất của axit eugenoxiactic và axit isoeugenoxiactic*, Luận văn thạc sĩ, Trường ĐHSP Hà Nội.
- [4] Nguyễn Mạnh Tuấn (2007), *Nghiên cứu phản ứng tổng hợp axit-6-hidroxi-3-sunfoquinol-7-yloxiactic và một vài dẫn xuất*, Luận văn thạc sĩ, trường ĐHSP Hà Nội.
- [5] Volume IV. Edited by Robert C. Elderfield (1952), *Heterocyclic Compounds*, NewYork.
- [6] T. L. Gilchrist (1993), *Heterocyclic Chemistry*, Longman scientific and Technical, NewYork.

## THE RESEARCH AND SYMTHESIS COMPOSITION, STRUCTURE OF CHROMIUM COMPLEXES WITH LIGANDS Azo DQ1

Nguyen Thi Ngoc Vinh

#### ABSTRACT

*Quinoline ligands are the interest of many authors because of their complexing diversity, richness as well as their important applications in medicine and in analytical chemistry. However, there is no research work with the Azo DQ1.*

*This paper presents the synthesis and study composition, structure, and initial research and application of cromese complexes with ligands Azo DQ1.*

**Key words:** *Quinoline, complexes, cromnese, Azo DQ1.*

## KẾT QUẢ NHÂN BẢN VÀ XÁC ĐỊNH TRÌNH TỰ ĐOẠN EPITOPE CỦA GEN MÃ HÓA KHÁNG NGUYÊN CYFRA21-1

Lê Đình Chấn<sup>1</sup>

### TÓM TẮT

*Ung thư phổi là một trong những căn bệnh hiểm nghèo do sự tăng sinh không bình thường của tế bào, thường gặp ở nam giới, chủ yếu là lứa tuổi 50-70. Nghiên cứu nguồn gốc và sự phát triển của tế bào ung thư phổi dạng không phải tế bào nhỏ, người ta nhận thấy ung thư có liên quan chặt chẽ với sự xuất hiện hàm lượng kháng nguyên đặc trưng CYFRA21-1 trong máu, nước mô, huyết thanh. Do vậy việc tìm và xác định được trình tự gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 là cần thiết, làm cơ sở cho việc biểu hiện, thu protein CYFRA21-1 tái tổ hợp để phục vụ cho việc tạo KIT chẩn đoán sớm ung thư phổi dạng không phải tế bào nhỏ đem lại cơ hội sống cho bệnh nhân.*

*Trong nghiên cứu này, trình tự nucleotide, trình tự amino acid đoạn epitope của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 đã được nhân bản và xác định trình tự với sự tương đồng là 100% với trình tự amino acid trên Ngân hàng dữ liệu quốc tế mang mã số K1C19- HUMAN-P08727.*

**Từ khóa:** *Ung thư phổi, gen mã hóa, CYFRA21-1, K1C19- HUMAN-P08727.*

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ung thư phổi (UTP) là một trong những căn bệnh hiểm nghèo do sự tăng sinh không bình thường của tế bào, thường gặp ở nam giới, chủ yếu là lứa tuổi 50-70, đặc biệt liên quan đến những người đã hoặc đang hút thuốc lá. Đồng thời, UTP cũng là căn bệnh có tỉ lệ tử vong lớn thường gặp ở người. Vì vậy, việc phát hiện sớm UTP có ý nghĩa sống còn với bệnh nhân.

Thực tế, trong y học đã có rất nhiều phương pháp được sử dụng để chẩn đoán UTP (sinh thiết phổi, nội soi phổi, thử đờm, chọc nước màng phổi, chụp quang tuyến cắt lớp ...) và một số phương pháp điều trị UTP (hóa trị liệu, phẫu thuật, xạ trị ...) [1]. Tuy nhiên, khi phát hiện UTP thì thường đã muộn hoặc quá muộn, vì một số căn bệnh khác (viêm phế quản, viêm phổi, lao, ...) cũng có những triệu chứng tương tự UTP.

Nghiên cứu tế bào ung thư cũng như nguồn gốc và sự phát triển của tế bào ung thư, người ta nhận thấy ung thư có liên quan chặt chẽ với sự xuất hiện hàm lượng các kháng nguyên đặc trưng ung thư trong máu, nước mô, huyết thanh [2], [5], [6]. Điều này đã mở ra hướng nghiên cứu mới trong chẩn đoán và điều trị ung thư trên thế giới và trong nước.

<sup>1</sup> TS. Giảng viên khoa Khoa học Tự nhiên, trường Đại học Hồng Đức

Hiện nay, nhiều chỉ thị kháng nguyên ung thư được biết đến và có thể sử dụng để phát hiện ung thư như : CEA, NES, CA125, CYFRA21-1, HER-2/neu ... [10], [12], [13], [14], [15] trong đó, kháng nguyên CYFRA21-1 là một chỉ thị điển hình cho bệnh UTP dạng không phải tế bào nhỏ (non small cell lung carcinoma - NSCLC) do sự tăng hàm lượng CYFRA21-1 nhanh chóng trong dịch cơ thể khi tế bào biểu mô phổi tăng sinh bất thường [2], [3], [7], [8], [11]. Vì vậy, phát hiện sớm được sự tăng hàm lượng CYFRA21-1 trong máu sẽ góp phần chẩn đoán sớm được UTP và kháng nguyên CYFRA21-1 có thể được sử dụng như là một chỉ thị đặc hiệu để chẩn đoán sớm, từ đó định hướng điều trị hiệu quả UTP dạng NSCLC.

Việc nghiên cứu tạo kháng nguyên tái tổ hợp CYFRA21-1 trong UTP là một trong những hướng nghiên cứu mới nhằm xây dựng bộ KIT chẩn đoán, theo dõi và định hướng điều trị kịp thời bệnh UTP dạng NSCLC, góp phần vào những thành tựu đáng kể trong y học và sinh học.

Trong bài viết này, chúng tôi trình bày kết quả của việc nhân bản và tách dòng đoạn epitop của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 làm tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo.

## 2. VẬT LIỆU NGHIÊN CỨU

- Gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 (Phòng thí nghiệm trọng điểm công nghệ gen tế bào Động vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) cung cấp.

- Cặp mồi sử dụng để biểu hiện đoạn gen mã hóa epitope kháng nguyên CYFRA21-1

ExpcyF: 5' -CATATGGGCAGGTC-3'

ExpcyR: 5' -CTCGAGGTCCATGAGCCGCTGGTAC-3'

- Vector tách dòng PCR2.1-TOPO do hãng Invitrogen cung cấp. Cặp mồi M13F/M13R để xác định đoạn gen CYFRA21-1 có trong *E. coli* có trình tự như sau:

M13F: 5' -GTAAAACGACGGCCAG-3'

M13R: 5' -CAGGAAACAGCTATGAC-3'

- Dòng tế bào *E. coli* DH5 $\alpha$  do Trung tâm Công nghệ Protein của Vương Quốc Anh (MRC-Centre for Protein Engineering, Cambridge, UK) cung cấp. Cặp mồi LabF/R dùng để nhân bản, khuếch đại thư viện thực khuẩn sau mỗi vòng sàng lọc, trình tự cụ thể như sau:

LabF: 5' -CAGGAACAGCTATGAC- 3'

LabR: 5' -GAATTTTCTGTATGAGG- 3'

- Helper phage M13K07 (Invitrogen, CA, USA).

- Bộ KIT tách dòng "TA-Topo Cloning KIT; KIT tách plasmid từ vi khuẩn của hãng QIAGEN; KIT real time-PCR của Roche; KIT tinh sạch thu đoạn DNA từ gel agarose của hãng Bioscience; KIT Big Dye Terminator sequencing ...".

- Các enzym: *Taq DNA polymease*, *Nde I*, *EcoR I*, *Xho I*, *T<sub>4</sub> DNA ligase*, ... Các sinh phẩm này do hãng BioLabs cung cấp.

### 3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Để thực hiện thành công việc nhân bản và tách dòng đoạn epitop của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1, chúng tôi sử dụng một số các phương pháp sau:

#### 3.1. Phương pháp nhân bản gen bằng PCR

Thành phần phản ứng PCR

Thành phần phản ứng	Nồng độ	Thể tích(μl)
Dung dịch đệm	10X	2,5
Mồi xuôi	10 pmol/μl	1
Mồi ngược	10 pmol/μl	1
DNA khuôn	10-100 ng/μl	1
<i>Taq-polymerase</i>	5 unit/μl	0,5
dNTPs	10nM	2,5
MgCl <sub>2</sub>	25mM	2,5
BSA 1X	1mg/ml	4
Bổ sung H <sub>2</sub> O		10

Chạy máy PCR với chu trình nhiệt sau: Biến tính DNA ở 94°C: 2 phút, thực hiện 30 chu kỳ phản ứng với chu trình nhiệt: 94°C - 45 giây, Tm 55°C - 45 giây, 72°C - 1 phút; kéo dài ở 72°C - 8 phút để hoàn tất phản ứng; sau đó mẫu được giữ ở 4°C.

#### 3.2. Phương pháp điện di

Trong điện trường theo chiều từ cực âm đến cực dương, các DNA có kích thước lớn hoặc mạch thẳng sẽ chuyển động chậm hơn các DNA dạng siêu xoắn hoặc kích thước bé. Trong một phạm vi nhất định của nồng độ gel agarose, kích thước phân tử tỉ lệ nghịch với quãng đường dịch chuyển của DNA trên gel agarose. DNA trên gel agarose được phát hiện bằng cách nhuộm với Ethidium Bromide (EtBr) và quan sát dưới tia UV.

#### 3.3. Phương pháp xác định trình tự nucleotide

Đây là phương pháp sử dụng dideoxynucleotide (ddNTP) có đánh dấu huỳnh quang để làm ngừng các mạch đơn DNA đang được tổng hợp một cách ngẫu nhiên. Enzym *DNA - polymerase* xúc tác gắn các nucleotide vào mạch đơn DNA đang tổng hợp ở vị trí 3'-OH, khi gặp ddNTP (không có nhóm 3'-OH) thì phản ứng tổng hợp bị ngừng lại.

Kết quả phản ứng tổng hợp nên các đoạn DNA dài, ngắn khác nhau 1 nucleotide, có thể phân tách nhờ điện di trên gel agarose, phát hiện các ddNTP đã đánh dấu nhờ tia laze.

#### 4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

##### 4.1. Nhân bản vùng mã hóa epitope kháng nguyên CYFRA21-1

Khi nghiên cứu CYFRA21-1 với vai trò là kháng nguyên đặc hiệu UTP dạng NSCLC, epitope của kháng nguyên này được quan tâm chủ yếu.

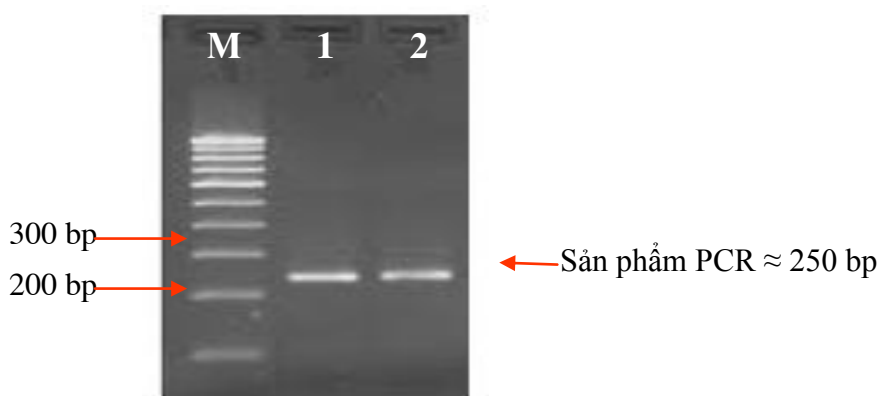
Từ kết quả nghiên cứu sử dụng các phân tử kháng thể để nhận ra vùng epitope kháng nguyên của Cytokeratin, người ta nhận thấy, vùng epitope kháng nguyên CYFRA21-1 nằm trong khoảng amino acid từ 311 đến 368 trên phân tử Cytokeratin 19. Kết quả này cũng đã được khẳng định trong một nghiên cứu sử dụng hai kháng thể đơn dòng: Ks 19.1 (kháng thể nhận biết các amino acid từ vị trí 311 đến 335 trên Cytokeratin 19) và BM19-21 (kháng thể nhận biết các amino acid từ vị trí 346 đến 367) [9]. Từ các kết quả của các nghiên cứu trên và dựa vào trình tự nucleotide đoạn gen mã hóa CYFRA21-1 thu được cũng như vị trí vùng epitope kháng nguyên đã được xác định, cặp môi để nhân bản đoạn gen chứa vùng epitope kháng nguyên CYFRA21-1 làm cơ sở cho việc biểu hiện protein CYFRA21-1 đã được thiết kế.

Để tạo điều kiện thuận lợi trong việc tạo vector tái tổ hợp mang đoạn gen mã hóa epitope kháng nguyên CYFRA21-1 biểu hiện protein CYFRA21-1 trong *E. coli*, các môi đặc hiệu có chứa trình tự nhận biết của hai enzym cắt hạn chế *Nde* I và *Xho* I đã được sử dụng để dàng hơn trong việc gắn gen *Cyfra21-1* vào các vị trí tương ứng của vector biểu hiện pET-21a(+) nhằm thu protein CYFRA21-1 tái tổ hợp phục cho các nghiên cứu sau này.

Trong nghiên cứu này, vector biểu hiện pET-21a(+) được sử dụng để thu protein CYFRA21-1 tái tổ hợp phục cho các nghiên cứu tiếp theo.

Thành phần của phản ứng nhân bản đoạn gen mã hóa epitope kháng nguyên CYFRA21-1 gồm:

DNA khuôn (Sản phẩm PCR có trình tự đã được xác định khoảng 400 bp thu được ở trên), dNTPs, môi ExpcyF và ExpcyR, enzym *Taq*-DNA polymerase, dung dịch đệm, dung dịch  $MgCl_2$ , nước với tỷ lệ thích hợp trong tổng thể tích 25  $\mu$ l. Chu trình nhiệt: 1 chu kỳ 94°C thời gian 4 phút; 25 chu kỳ (94°C thời gian 30 giây, 54°C thời gian 30 giây, 72°C thời gian 60 giây); 72°C thời gian 5 phút và lưu ở 4°C. Sau khi nhân bản đoạn gen chứa epitope kháng nguyên CYFRA21-1, chúng tôi tiến hành kết quả kiểm tra sản phẩm PCR bằng điện di trên gel agarose 0,8% đã được kiểm tra (Hình 4.1).



**Hình 4.1. Hình ảnh điện di sản phẩm PCR trên gel agarose**

Làn chạy M: Thang DNA chuẩn 100 bp

Làn chạy số 1 và số 2: Sản phẩm PCR

Kết quả điện di trên gel agarose ở hình 4.1 cho thấy, trên làn chạy số 1 và số 2 có một băng sáng đậm với kích thước khoảng 250 bp. Kích thước này phù hợp với những tính toán về chiều dài đoạn chứa vùng epitope của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1, chứng tỏ đoạn gen mã hóa cho vùng epitope kháng nguyên CYFRA 21-1 đã được nhân bản thành công với cặp môi ExpcyF/R.

Để thuận lợi cho việc thiết kế vector biểu hiện và lưu giữ nguồn gen, đoạn gen thu được đã được gắn vào vector tách dòng.

#### 4.2. Tách dòng đoạn gen mã hóa vùng epitope kháng nguyên CYFRA21-1

Nhờ hoạt tính của *Taq-polymerase*, sản phẩm PCR có thêm nucleotide A tự do ở đầu của gen Vector tách dòng pCR2.1 được tạo ra dưới dạng mạch thẳng với hai nucleotide Thymine tự do bổ sung với nucleotide Adenin. Dưới tác dụng của enzym *topoisomerase*, sản phẩm PCR được gắn vào vector, quy trình tách dòng được thực hiện bằng cách gắn trực tiếp sản phẩm phản ứng PCR vào vector tách dòng pCR2.1 (Invitrogen).

Phản ứng gắn sản phẩm PCR vào vector tách dòng được thực hiện với mục đích tạo vector tái tổ hợp mang đoạn DNA cần tách dòng. Nguyên tắc của phản ứng này là dựa trên việc tạo ra một gốc Adenin tự do đầu 3' trên sản phẩm của enzym *Taq* mà không phụ thuộc vào trình tự khuôn, trong khi đó một gốc Thymine tự do được thiết kế trên vector tách dòng pCR2.1. Điều này cho phép sản phẩm PCR có thể gắn vào vector dễ dàng hơn khi có mặt của enzym xúc tác.

Trong phản ứng gắn sản phẩm PCR vào vector tách dòng, enzym *topoisomerase* (có trong bộ “TA Cloning KIT”), sẽ bám vào DNA tại một vị trí đặc hiệu và cắt bỏ liên kết phosphodiester ở đầu 5'-CCCTT trên một chuỗi đơn của vector, đồng thời tạo nên liên kết cộng hóa trị giữa gốc phosphat đầu 3' của chuỗi vừa bị cắt với tyrosine tại vị trí 274 của enzym *topoisomerase* bằng chính năng lượng của liên kết phosphodiester.

Tiếp theo, liên kết giữa gốc phosphat của DNA và tyrosine của enzym bị phá vỡ nhờ tác động của nhóm 5'-OH của sợi đơn đã bị cắt trước đó, điều này sẽ làm chuyển hướng phản ứng và giải phóng enzym *topoisomerase*. Với các thao tác như trên, chúng tôi thu được vector tái tổ hợp mang đoạn gen DNA mã hóa epitope kháng nguyên CYFRA21-1 đã thu được.

Sau đó, sản phẩm PCR khi được gắn với vector tách dòng sẽ được biến nạp vào vi khuẩn *E. coli* chủng TOP10, tiếp theo, dòng tế bào chứa plasmid tái tổ hợp mang gen đích bằng phương pháp PCR trực tiếp từ khuẩn lạc với cặp mồi M13F/R đã được chọn. Các dòng đã chọn được tách chiết plasmid và điện di kiểm tra trên gel agarose.

Với cách tiến hành như vậy, dòng vector tái tổ hợp mang đoạn gen mã hóa vùng epitope kháng nguyên CYFRA21-1 đã được chọn.

Sau đó, đoạn gen mã hóa vùng epitope kháng nguyên CYFRA21-1 được xác định trình tự trên máy ABI PRISM<sup>®</sup> 3100-Avant Genetic Analyzer trình tự nucleotide và trình tự amino acid của đoạn gen thu được trong vector tách dòng pCR được thể hiện trên hình 4.2

```

CATATGGGCAGGTCCGAGGTTACTGACCTGCGGGCGCACCCCTTCAGGGTCT
TGAGATTGAGCTGCAGTCACAGCTG 75
  H M G R S E V T D L R R T L Q G L E I E L Q S Q L
  AGCATGAAAGCTGCCTTGGAAGACACACTGGCAGAAACGGAGGGCGCGCT
TTGGAGCCCAGCTGGCGCATATCCAG 150
  S M K A A L E D T L A E T E A R F G A Q L A H I Q
  GCGCTGATCAGCGGTATTGAAGCCCAGCTGGGCGATGTGCGAGCTGATAG
TGAGCGGCAGAATCAGGAGTACCAG 225
  A L I S G I E A Q L G D V R A D S E R Q N Q E Y Q
  CGGCTCATGGACCTCGAGTGA                                246
  R L M D L E *
    
```

**Hình 4.2. Trình tự nucleotide và amino acid suy diễn của đoạn gen mã hóa vùng epitope kháng nguyên CYFRA21-1**

Kết quả phân tích trình tự amino acid cho thấy, đoạn gen đã gắn vào vector tách dòng đúng theo tính toán và có độ tương đồng là 100% với trình tự amino acid trên Ngân hàng dữ liệu quốc tế mang mã số K\_1C19- HUMAN-P08727. Kết quả này có đủ độ tin cậy để biểu hiện và thu protein CYFRA21-1 phục vụ cho các nghiên cứu tiếp theo.

## 5. KẾT LUẬN

Đoạn epitope của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 với cặp mồi đặc hiệu đã được nhân bản thành công.

Đoạn epitope của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 đã được tách dòng và xác định trình tự. Trình tự amino acid đoạn epitope của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 thu được có độ tương đồng là 100% với trình tự amino acid đoạn epitope



của gen mã hóa kháng nguyên CYFRA21-1 đã được công bố trên Ngân hàng dữ liệu quốc tế mang mã số K1C19- HUMAN-P08727.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Alissa K., Greenberg M. D. (2007), "*Biomarkers for lung cancer*", *Current Opinion in Pulmonary Medicine*, 13 (4), pp. 249-255.
- [2] Ando S., Suzuki M., Yamamoto N., Iida T. and Kimura H. (2004), "*The prognostic value of both neuron-specific enolase (NSE) and CYFRA21-1 in small cell lung cancer*", *Anticancer Research*, 24, pp 1941-1946.
- [3] Barlési F., Gimenez C., Torre J. P., Doddoli C., Mancini J., Greillier L., Roux F. and Kleisbauer J. P. (2004), "*Prognostic value of combination of CYFRA21-1, CEA and NSE in patients with advanced non-small cell lung cancer*", *Respir. Med*, 98(4), pp. 357-362.
- [4] Bộ môn ung thư - Đại học Y Hà Nội (1999), *Ung thư học*, Nxb Y học, Hà Nội.
- [5] Buccheri G., Ferrigno D. (2001), "*Lung tumor markers of Cytokeratin origin: an overview*", *Lung Cancer*, 34(1 2), pp. 65-69.
- [6] Buccheri G., Ferrigno D. (2001), "*Cytokeratin-derived markers of lung cancer*", *Expert Rev Mol Diagn*, 1(3), pp. 315-322.
- [7] Cabrera-Alarcon J. L., Carrillo-Vico A., Santotoribio J. D., Leon-Justel A., Sanchez-Gil R., Gonzalez-Castro A. and Guerrero J. M. (2011), "*CYFRA21-1 as a tool for distant metastasis detection in lung cancer*", *Clin. Lab*, 57(11-12), pp. 1011- 1014.
- [8] Cedrés S., Nuñez I., Longo M., Martinez P., Checa E., Torrejón D. and Felip E. (2011), "*Serum tumor markers CEA, CYFRA21-1, and CA-125 are associated with worse prognosis in advanced non-small-cell lung cancer (NSCLC)*", *Clin. Lung Cancer*, 2(3), pp. 1720-1729.
- [9] Dohmoto K., Hojo S., Fujita J., Ueda Y., Bandoh S., Yamaji Y., Ohtsuki Y., Dobashi N. and Takahara J. (2000), "*Mechanisms of the release of CYFRA21-1 in human lung cancer cell lines*", *Lung Cancer*, 30(1), pp. 55-63.
- [10] Gube M., Taeger D., Weber D. G., Pesch B., Brand P., Johnen G., Müller-Lux A., Gross IM., Wiethage T., Weber A., Raithel HJ., Kraus T. and Brüning T. (2011), "*Performance of biomarkers SMRP, CA125, and CYFRA21-1 as potential tumor markers for malignant mesothelioma and lung cancer in a cohort of workers formerly exposed to asbestos*", *Arch. Toxicol*, 85(3), pp. 185-192.
- [11] Gu J., Wang X., Zhao H., Zhu S., Wen Y., Xu H., Li L., Chen J. and Zhou Q. (2010), "*Diagnosis value of the detection of CYFRA21-1 in non-small cell lung cancer*", *Zhongguo Fei Ai Za Zhi*, 13(12), pp.1118-1121.

- [12] Huang W. W., Tsao S. M., Lai C. L., Su C. C. and Tseng C. E. (2010), “*Diagnostic value of Her-2/neu, CYFRA21-1, and carcinoembryonic antigen levels in malignant pleural effusions of lung adenocarcinoma*”, *Pathology*, 42(3), pp. 224-228.
- [13] Jin B., Huang A. M., Zhong R. B. and Han B. H. (2010), “*The value of tumor markers in evaluating chemotherapy response and prognosis in Chinese patients with advanced non-small cell lung cancer*”, *Chemotherapy*, 56 (6), pp. 417-423.
- [14] Molina R., Filella X., Augé J. M., Fuentes R., Bover I., Rifa J., Moreno V., Canals E., Vinolas N., Marquez A., Barreiro E., Borrás J. and Viladiu P. (2003), “*Tumor markers (CEA, CA 125, CYFRA21-1, SCC and NSE) in patients with non-small cell lung cancer as an aid in histological diagnosis and prognosis. Comparison with the main clinical and pathological prognostic factors*”, *Tumour Biol*, 24(4), pp. 209-218.
- [15] Patel J. L., Erickson J. A., Roberts W. L. and Grenache D. G. (2010), “*Performance characteristics of an automated assay for the quantitation of CYFRA21-1 in human serum*”, *Clin. Biochem*, 43(18), pp. 1449-1452.

## **RESULTS OF EPITOPE SEGMENT REPLICATION AND SEQUENCE DETERMINATION OF ANTIGEN GENES CYFRA21-1**

**Le Dinh Chac**

### **ABSTRACT**

*Lung cancer is one of the serious diseases caused by the abnormal proliferation of cells, commonly found in men aged 50-70 . When studying the origin and development of lung cancer non-small cells, researchers have found that cancer is closely associated with the antigen concentration characterized CYFRA21-1 in the blood, tissue water and serum. Therefore, it is necessary that the gene encoding the antigen CYFRA21-1 be found and sequenced to serve as the basis for the obtainment of CYFRA21-1 recombinant protein which helps create KIT used for an early diagnosis of pulmonary cancer of non-small cell form. This would in turn help save life for patients.*

*In this study, sequenced nucleotides and amino acid of epitope segments of genes encoding antigens CYFRA21-1 and 100% these nucleotides and amino acid are 100% to similar the amino acid sequence in the International Data Bank coded K1C19- HUMAN-P08727.*

**Key words:** *Lung cancer, gene encoding, CYFRA21-1, K1C19- HUMAN-P08727.*

# ỨNG DỤNG MÔ HÌNH MIKE 11 ĐÁNH GIÁ HIỆN TRẠNG VÀ ĐƯA RA CÁC GIẢI PHÁP NHẪM TĂNG CƯỜNG KHẢ NĂNG LẤY NƯỚC CỦA HỆ THỐNG THỦY LỢI NAM THANH - HẢI DƯƠNG

Mai Thị Ngọc Hằng<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

Đa số các hệ thống thủy lợi lấy nước và tiêu nước kiểu tự chảy nhờ ảnh hưởng của thủy triều đều bị sông bao quanh, hệ thống thủy lợi Nam Thanh (Hải Dương) là tiêu biểu cho dạng này. Đặc trưng địa hình đó làm cho kết cấu các hệ thống thủy lợi trở nên phức tạp. Trên các hệ thống thường có nhiều cống lấy nước. Hệ thống kênh mương và sông ngòi nội đồng thường có dạng cành cây (mạng hở). Các đặc trưng đó làm cho chế độ thủy lực trở nên hết sức phức tạp, ảnh hưởng đến khả năng cấp nước và tiêu thoát nước của toàn hệ thống cũng như sự ổn định của lòng dẫn và công trình đầu mối trong suốt cả quá trình khai thác, sử dụng và quản lý hệ thống. Qua mô hình Mike sẽ đánh giá được hiện trạng của hệ thống công trình thủy lợi, từ đó đưa ra được các giải pháp nhằm tăng cường khả năng lấy nước cho hệ thống, đặc biệt là đối với những vùng chịu ảnh hưởng của thủy triều.

**Từ khóa:** Hệ thống công trình thủy lợi, yêu cầu nước, mike11.

## 1. MỞ ĐẦU

Phần lớn các hệ thống thủy lợi vùng chịu ảnh hưởng của thủy triều ở Bắc bộ được xây dựng vào thập kỷ 60 của thế kỷ XX, đến nay đã xuống cấp và hiệu quả lấy nước thấp. Vì vậy, một số hệ thống thủy lợi vùng triều Bắc bộ chưa đáp ứng đủ nhu cầu nước cho các vùng trong khu vực, hiện tượng thiếu nước phục vụ tưới ải xảy ra khá phổ biến, ảnh hưởng nhiều đến sản xuất và cuộc sống của nhân dân. Trong phạm vi các tỉnh chịu ảnh hưởng của thủy triều, việc nghiên cứu các giải pháp nhằm tăng cường khả năng lấy nước của hệ thống thủy lợi chưa được tiến hành sâu rộng. Hầu hết các nghiên cứu chỉ tập trung vào việc điều tra, đánh giá hiện trạng các cống lấy nước vùng triều, mà chưa ứng dụng được các mô hình thủy lực để tính toán toàn bộ hệ thống sông, kênh và các cống lấy nước. Mô hình Mike là một mô hình toán thủy lực để mô phỏng dòng chảy ở cửa sông, sông, hệ thống tưới, kênh dẫn và các vật thể nước khác.

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên khoa Kỹ thuật Công nghệ, trường Đại học Hồng Đức

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- Kết hợp giữa phương pháp nghiên cứu lý luận và phương pháp nghiên cứu thực tiễn, điều tra, khảo sát thực tế và kế thừa các kết quả nghiên cứu trước đây.

- Phương pháp thống kê: Phân tích các tài liệu khí tượng, thủy văn trong khu vực nghiên cứu.

- Phương pháp chuyên gia: Tham khảo ý kiến của các nhà khoa học có trình độ chuyên môn cao và nhiều kinh nghiệm thực tế trong quá trình nghiên cứu.

## 3. NỘI DUNG VÀ KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

### 3.1. Đặc điểm của hệ thống thủy lợi Nam Thanh

Hệ thống thủy lợi Nam Thanh được xây dựng đã khá lâu, có một số tồn tại như sau:

Các công trình bị hỏng hóc, các cống vận hành thường là thủ công, hầu hết các van bị rò rỉ nước do các gioăng bị lão hóa, hỏng hóc không được bảo dưỡng định kỳ thường xuyên, quá trình quản lý lỏng lẻo và ý thức của người dân địa phương trong bảo vệ công trình còn thiếu tự giác.

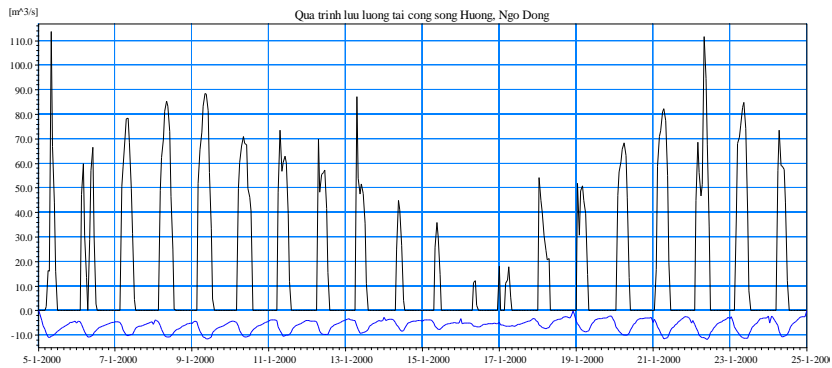
Hệ thống kênh mương chủ yếu bằng đất đắp, chỉ một số tuyến kênh được kiên cố hóa bằng bê tông. Hiện tượng mất nước trong kênh thường xuyên xảy ra, do việc người dân tự ý đào phá bờ kênh để lấy nước vào ruộng dẫn đến tổn thất rất lớn. Hàng năm, lượng bồi lắng trong lòng kênh rất lớn, làm giảm đi năng lực thiết kế của hệ thống, dòng chảy mất ổn định dẫn đến xói lở bờ kênh, sạt lở bờ...

Hệ thống công trình điều tiết trên kênh còn rất ít, bộ phận cửa lấy nước ở trên hệ thống kênh bị hỏng do bị gỉ, không được lau dầu mỡ cũng dẫn đến mất nước trong hệ thống.

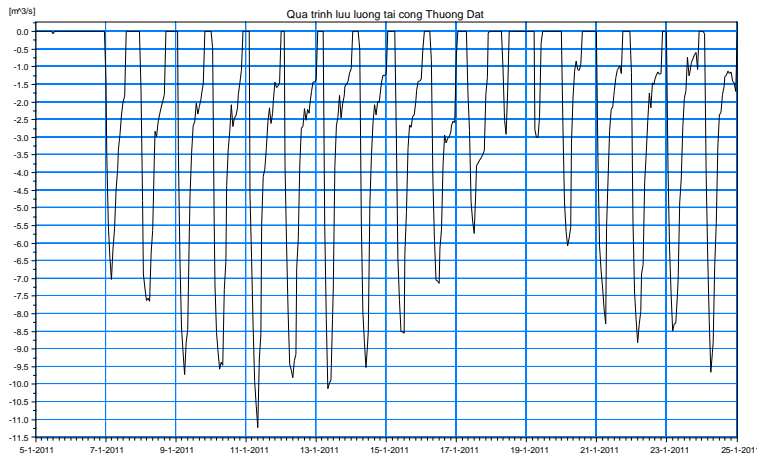
### 3.2. Tính toán đánh giá hiện trạng tưới của hệ thống

#### 3.2.1. Chế độ lưu lượng tại các cống đầu mối

Chế độ lưu lượng tại các công trình đầu mối không liên tục vì các cống Sông Hương, Thượng Đạt, Ngô Đồng, Ngọc Trì lấy nước chịu ảnh hưởng của thủy triều. Quan hệ giữa lưu lượng và thời gian là quan hệ gián đoạn, phụ thuộc vào mực nước triều ngoài sông và mực nước trong các kênh rạch nội đồng (hình 1). Ngoài ra, chế độ lưu lượng của các cống lấy nước khác trên hệ thống cũng bị gián đoạn (hình 2).



**Hình 1. Quá trình lưu lượng tại các công đầu mối: Sông Hương, Ngô Đồng (tưới ải vụ Chiêm năm 2000)**



**Hình 2. Quá trình lưu lượng tại công Thượng Đạt (tưới ải vụ Chiêm, tần suất thiết kế 75%)**

*Nhận xét:*

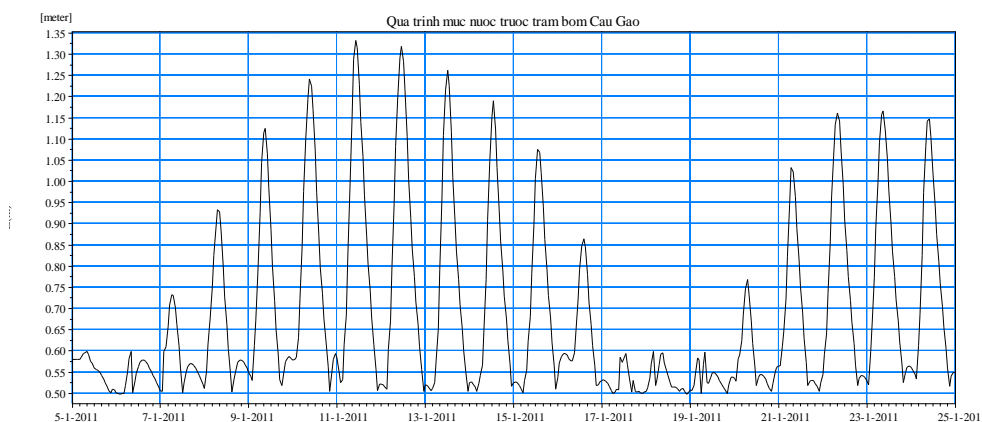
Từ các biểu đồ trên ta thấy lưu lượng chảy qua công sông Hương là rất lớn so với công Ngô Đồng, Thượng Đạt và Ngọc Trì. Điều này chứng tỏ khu vực Thanh Hà khả năng thừa nước là rất lớn. Khu vực Nam Sách thì thiếu nước. Khi đó nước có thể chảy qua công Tiên Trung sang bên Nam Sách để cung cấp nước khu vực này. Nhưng thời gian lấy nước lại phụ thuộc vào thủy triều nên có giờ lấy được nước có giờ không lấy được nước.

*3.2.2. Chế độ mực nước tại các công đầu mối*

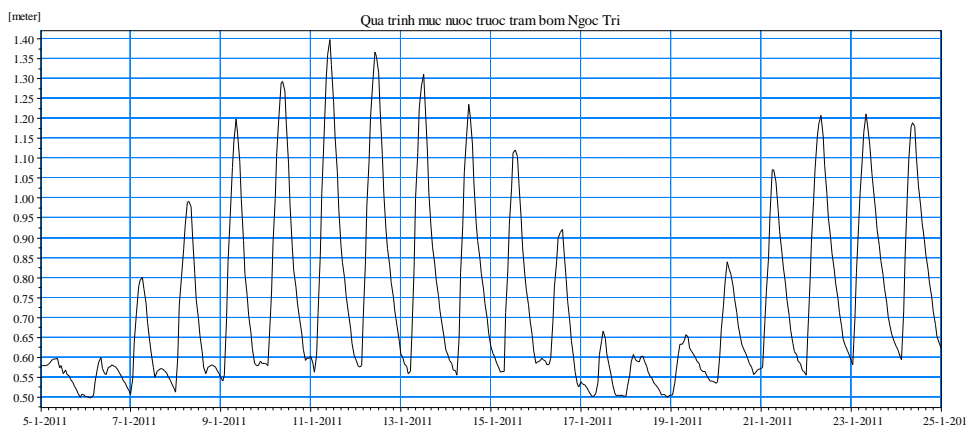
Do chế độ lưu lượng của các công đầu mối cũng như điều kiện lấy nước và tiêu nước ở nội đồng mà chế độ mực nước trên các kênh dẫn thay đổi. Diễn biến mực nước ở trên kênh chính trước các trạm bơm Cầu Gạo, Ngọc Trì (hệ thống Nam - Thanh)

trong vụ tưới ải 5/1 đến 25/1 tần suất thiết kế 75% trên hình 3 và hình 4 cho thấy chế độ mực nước đổi liên tục và không tuân theo quy luật nhất định cũng làm gia tăng độ mất ổn định của hai bờ kênh dẫn. Mặt khác, mực nước trong các bể chứa dao động rất lớn, có những thời điểm thấp hơn mực nước thiết kế trong bể hút làm ảnh hưởng đến quá trình làm việc của trạm bơm.

Căn cứ vào kết quả so sánh đường quá trình mực nước trước trạm bơm ( $z$ ) và mực nước bể hút thiết kế ( $Z_{TK}$ ) sẽ biết được khoảng thời gian nào trạm bơm không hút được.



**Hình 3. Quá trình mực nước trước trạm bơm Cầu Gao (tưới ải tháng 1, tần suất thiết kế 75%)**



**Hình 4. Quá trình mực nước trước trạm bơm Ngọc Trì (tần suất 75%)**

### 3.2.3. Chế độ thủy lực đoạn Ngô Đồng - Thượng Đạt đến cống Tiên Trung

Cống Tiên Trung có vị trí rất quan trọng trong hệ thống Nam Thanh (Hải Dương). Trên thực tế, địa hình của khu vực Nam Sách cao hơn so với địa hình của khu vực Thanh Hà nên khi lấy nước tưới cho khu vực Nam Sách từ hai cống Ngô Đồng và

Thượng Đạt, dòng chảy theo chiều từ địa hình cao đến địa hình thấp thì dòng chảy sẽ ổn định và không gây sự xói lở bờ sông. Tuy nhiên, khi mực nước sông Hương dâng cao, cống Tiền Trung được mở lấy nước tưới cho một phần Nam Sách thì sẽ có hai dòng chảy ngược nhau sẽ làm xói lở bờ sông. Vùng này thường xuyên có sự tranh chấp về dòng chảy, làm ảnh hưởng đến diễn biến lòng sông. Nếu như mực nước phía sông Hương cao hai dòng chảy này sẽ dâng lên và chảy lên phần Nam Sách, đồng thời lúc này tại cống Thượng Đạt và Ngô Đồng cũng mở được lấy nước vào. Nếu lưu lượng chảy từ sông Hương lớn hơn Ngô Đồng và Thượng Đạt thì dòng chảy từ Thượng Đạt và Ngô Đồng sẽ bị đẩy ngược lại.

Những tính toán thủy lực hiện trạng hệ thống thủy nông tưới tiêu kết hợp vùng triều Nam Thanh, Hải Dương cho thấy:

#### *Chế độ thủy lực trên hệ thống*

Kết quả tính toán thủy lực hệ thống Nam Thanh bằng mô hình MIKE 11 cho thấy các chế độ lưu lượng, mực nước, lưu tốc v.v... trên hệ thống này phản ánh đúng thực tế, đó là:

Đối với tất cả các cống đầu mối của hệ thống tưới tiêu kết hợp của vùng chịu ảnh hưởng thủy triều, quan hệ giữa lưu lượng và thời gian là quan hệ gián đoạn, phụ thuộc vào mực nước triều ngoài sông và mực nước trong các kênh rạch nội đồng.

Chế độ lưu lượng tại các vị trí khác nhau trên kênh dẫn cũng như chế độ mực nước thay đổi liên tục, không theo qui luật, làm ảnh hưởng đến độ ổn định của hai bờ kênh dẫn cũng như chế độ làm việc của máy bơm.

Hệ thống lấy nước từ các sông khác nhau, khả năng lấy nước và thoát nước của các công trình đầu mối bị chi phối lẫn nhau thể hiện ở chỗ vị trí các vùng giáp nước thay đổi liên tục theo thời gian và mực nước triều.

#### *Khả năng lấy nước của hệ thống*

Nhìn chung, hệ thống thủy lợi Nam Thanh chưa đáp ứng đủ yêu cầu dùng nước, sự phân phối nước qua các cống lấy nước trên hệ thống rất không đồng đều, dẫn tới một số cống cấp lượng nước vượt quá tổng lượng yêu cầu như cống Dừa A, Thủy Quan, Vạn Tuế, Ngựa Lông, Ngọc Lộ, Hải Yên; ngược lại một số cống khác lại không đáp ứng đủ nhu cầu dùng nước của các ruộng như cống Trường Giang, Cầu Cả, Ngư Đại, Đông Hầu, Cam Lộ, Đầu Đậu, Đống Cá, Cầu Cháy, Phù Liễn.

Trong 4 cống đầu mối của hệ thống thủy lợi Nam Thanh: Cống sông Hương, Thượng Đạt, Ngô Đồng, Ngọc Trì thì lượng nước lấy qua cống sông Hương là chủ yếu. Cống Tiền Trung nối hệ thống thủy lợi giữa 2 huyện Nam Sách và Thanh Hà có vai trò

rất quan trọng trên hệ thống, giúp điều tiết một phần nước lấy qua cống sông Hương cho Nam Sách.

Các trạm bơm trên hệ thống, đặc biệt là các trạm bơm của huyện Nam Sách có vai trò rất quan trọng trong việc cấp lượng nước tưới. Tuy nhiên, một số trạm bơm làm việc chưa đạt hiệu quả do thời gian lấy được nước trong vụ là thấp (khoảng 50%) thời gian vụ tưới như trạm bơm Cầu Dính, Hợp Tiến, Đồng Dầu.

*Tính toán các phương án nhằm tăng hiệu quả lấy nước của hệ thống.*

#### *Phương án 1*

Mở rộng cống Ngô Đồng nhằm tăng lưu lượng từ sông Kinh Thầy chảy qua cống. Hiện nay cống có 2 cửa với lưu lượng là  $0,7\text{m}^3/\text{s}$ , sẽ mở thành 4 cửa, mỗi cửa rộng 1,5m, tức là tăng chiều rộng lên gấp đôi so với hiện nay. Đối với cống Ngô Đồng không nên tiến hành nạo vét lòng dẫn sau cống vì ở đây có hiện tượng cát đùn, cát chảy. Nếu tiến hành nạo vét thì chỉ trong một thời gian bùn cát lại bồi lấp lòng dẫn, do đó việc nạo vét sẽ không hiệu quả. Ở đây nên xem xét phương án tăng số cửa cống dưới đê sông Kinh Thầy.

Chiều rộng mặt nước đoạn sau cống Ngô Đồng là trên 9m về đến trạm bơm Cống 6+100 chiều rộng mặt nước tăng lên gần 14m. Do đó cần mở rộng lòng dẫn từ sau cống Ngô Đồng về đến trạm bơm Đồng Trê lên từ 10 -12m, với chiều dài đoạn kênh mở rộng là 2,6km từ sau cống Ngô Đồng. Tiến hành nạo vét lòng dẫn từ trạm bơm Cầu Đuống xuống đến trạm bơm Cống 6+100. Chiều dài nạo vét khoảng 7,5km, cao độ đáy lòng dẫn sau khi nạo vét xuống đến -1,7m. Trên kênh có một số cống, cần mở rộng và khơi thông dòng chảy tại các vị trí này.

Có 6 cống dọc hai bờ sông Hương đã lấy thừa nước (theo đánh giá hiện trạng), sẽ được điều tiết để chỉ lấy đủ lượng nước yêu cầu, lượng nước thừa sẽ chảy vào các cống khác đang thiếu nước, 6 cống này sẽ được thay bằng 6  $Q_{kd}$  (có lưu lượng không đổi và lấy bằng  $Q_{br}$  - lưu lượng yêu cầu của cống). Cống Tiền Trung mở hoàn toàn cho nước từ sông Hương chảy sang Nam Sách.

#### *Phương án 2*

Mở rộng cống Ngọc Trì từ 3 cửa lên thành 5 cửa, mỗi cửa rộng 1,5m. Vì sau cống Ngọc Trì lòng dẫn rất rộng (khoảng 25m) nên không cần mở rộng thêm lòng dẫn.

Mở rộng cống Ngô Đồng và nạo vét kênh sau cống Ngô Đồng như phương án 1.

Các cống Ngô Đồng, Ngọc Trì và các cống dọc hai bờ sông Hương đều đóng mở bằng tay quay nên mất rất nhiều thời gian khi mở cống. Vì vậy cần xem xét phương án tự động hóa hoặc cơ giới hóa các cống Ngô Đồng, Ngọc Trì và một số cống lớn dọc theo



sông Hương. Sau khi tự động hóa, thời gian mở cổng rút xuống chỉ còn khoảng 15 phút, sẽ tăng thời gian lấy nước trong ngày và tăng lượng nước lấy qua cổng.

Cổng Tiên Trung mở hoàn toàn cho nước từ sông Hương chảy sang Nam Sách.

Các cổng có lượng nước chảy qua vượt yêu cầu tưới sẽ được điều tiết để chỉ lấy đủ lượng nước yêu cầu.

### *Phương án 3*

Mở lại cổng Hà Liễu, trước đây đã có cổng này nhưng do kết cấu cổng yếu, lại nằm trong thân đê nên đã bị hoành triệt. Dự kiến mở cổng Hà Liễu ở vị trí cũ để tận dụng lòng dẫn đã có, không cần phải đào thêm kênh mới. Đoạn lòng dẫn từ cổng Hà Liễu dài gần 5km nối vào giữa 2 trạm bơm Đông Trê và Hợp Tiến (phía dưới cổng Ngô Đồng). Cổng Hà Liễu cũng sẽ được thiết kế theo hướng tự động hóa để rút ngắn thời gian mở cổng.

Đoạn lòng dẫn từ cổng Hà Liễu vào đoạn Ngô Đồng - TB Hợp Tiến dài gần 5km, có chiều rộng từ 13 - 15m, cao độ đáy từ -1,0 đến -1,5m.

Các cổng Ngô Đồng, Ngọc Trì cũng được mở rộng và tự động hóa như phương án 2 trên đây. Kênh sau cổng Ngô Đồng được nạo vét như phương án 1, nạo vét, khơi thông lòng dẫn sau cổng sông Hương.

Cổng Tiên Trung được điều tiết để cấp đủ nước cho các cổng dọc hai bờ sông Hương, phần nước còn lại cấp cho Nam Sách. Các cổng có lượng nước chảy qua vượt yêu cầu tưới sẽ được điều tiết để chỉ lấy đủ lượng nước theo yêu cầu.

### *Kết quả tính toán các phương án*

#### *Phương án 1*

Từ kết quả tính toán có thể thấy rằng, lưu lượng qua tất cả các cổng trước đây thiếu nước đều đã tăng lên. Các cổng Đông Hầu, Đầu Đậu hiện nay không lấy đủ nước nhưng sau khi tiến hành cải tạo theo phương án 1 thì đã lấy được và vượt lượng nước yêu cầu phục vụ tưới ải. Tuy nhiên, vẫn còn 5 cổng nữa chưa lấy được lượng nước cần thiết. Nguyên nhân là do lượng nước lấy vào hệ thống qua 4 cổng đầu mỗi còn ít và thời gian mở cổng bằng quay tay kéo quá dài, cửa cổng nhiều khi không được mở hết nên hạn chế lưu lượng qua cổng. Đường quá trình lưu lượng của một số cổng được thể hiện trong các đồ thị tiếp theo.

Cổng Ngô Đồng nằm ở phía Bắc của huyện Nam Sách, lấy nước từ sông Kinh Thầy nên khi mở rộng cổng này chủ yếu làm tăng khả năng cấp nước cho Nam Sách. Các cổng dọc sông Hương của Thanh Hà rất xa cổng Ngô Đồng nên việc mở rộng cổng Ngô Đồng không ảnh hưởng nhiều đến cổng này. Lượng nước lấy vào các cổng của Thanh Hà tăng lên chủ yếu là nhờ việc điều tiết, phân phối lại lượng nước từ các cổng

thừa nước sang công thiếu nước. Nhưng việc này là chưa đủ để tăng lượng nước của các công còn thiếu bằng lượng nước yêu cầu. Vì vậy cần tiếp tục xem xét, tính toán phương án 2 và 3.

### *Phương án 2*

Phương án 2 khác phương án 1 là sẽ mở rộng thêm công Ngọc Trì từ 3 cửa lên 5 cửa. Các nội dung khác của phương án 1 vẫn được giữ nguyên, như vậy phương án 2 sẽ tiếp tục tăng cường cải tạo hệ thống Nam Thanh nhằm tăng lượng nước phục vụ tưới ải.

Sau khi mở rộng công Ngọc Trì và nạo vét lòng kênh như phương án 1 thì lưu lượng vào hệ thống Nam Thanh đã tăng lên và lượng nước lấy được qua các công cũng tăng lên. Có 7 công đã lấy lượng nước vượt quá yêu cầu, trong khi đó một số công khác trên sông Hương vẫn thiếu nước. Vì vậy, cần tiến hành phân phối lại lượng nước từ 7 công thừa sang các công thiếu nước. Bằng cách điều tiết để lưu lượng vào 7 công này chỉ đủ bằng lưu lượng yêu cầu.

Việc mở rộng công Ngọc Trì, Ngô Đồng và nạo vét kênh trên đoạn sau Ngô Đồng đã cải thiện được tình hình lấy nước của Nam Sách, các công đã lấy được lưu lượng lớn hơn yêu cầu. Tuy nhiên, bên Thanh Hà đã có sự phân phối lại lưu lượng giữa các công nhưng do các công này đều nằm xa công Ngọc Trì và Ngô Đồng nên vẫn chưa thể lấy đủ nước. Một phần nguyên nhân gây thiếu nước của 4 công còn lại dọc sông Hương là do nước sông Hương chảy qua công Tiên Trung để cấp cho Nam Sách khá nhiều. Vì vậy, cần xem xét phương án điều tiết, đóng bớt công Tiên Trung để đảm bảo cấp nước cho các công dọc sông Hương của Thanh Hà.

### *Phương án 3*

Phương án 3 khác với phương án 2 là sẽ mở lại công Hà Liễu đã đóng trước đây, còn các công Ngô Đồng và Ngọc Trì vẫn được cải tạo như trong phương án 2. Còn công Hà Liễu sẽ có 3 cửa, mỗi cửa rộng 2,5m được đóng mở bằng động cơ để giảm thời gian mở công nhằm tận dụng đỉnh triều để lấy thêm nước vào công. Sau khi mở công của Hà Liễu nếu các công của Nam Sách thừa nước thì sẽ xem xét phương án đóng bớt các cửa của công Tiên Trung để tăng lượng nước vào 3 công còn thiếu của Thanh Hà.

Kết quả tính toán cho thấy:

Sau khi mở công Hà Liễu thì lượng nước lấy vào các công và mực nước ở các trạm bơm đều tăng lên đảm bảo cấp nước cho huyện Nam Sách nhưng huyện Thanh Hà thì còn 3 công vẫn chưa lấy đủ nước. Do đó, sau đây sẽ tiếp tục tính toán các trường hợp công Tiên Trung đóng bớt cửa để tăng lượng nước cho 3 công còn thiếu.

Xét trường hợp cực đoan nhất là cống Tiền Trung đóng hoàn toàn cả 3 cửa, chia Nam Sách và Thanh Hà thành 2 khu lấy nước riêng biệt. Trường hợp này sẽ cho ta biết khả năng lấy nước của các cống Hà Liễu, Ngọc Trì, Ngô Đồng, Thượng Đạt có thể cấp nước đủ cho Nam Sách hay không. Kết quả tính toán cho thấy khi cống Tiền Trung đóng hoàn toàn thì mực nước tại bể hút của 5 trạm bơm bên Thanh Hà là Đồng Ngái, Thanh Bình, Đồng Hâu, Đông Lĩnh, Đông Cá đều tăng lên và số giờ bơm nước của các trạm bơm này đều khoảng 22h mỗi ngày. Nghĩa là đủ và thừa nước cho các khu vực của Thanh Hà, nhưng tại các trạm bơm của Nam Sách thì mực nước tụt xuống rất thấp, khiến cho số giờ máy bơm hoạt động được là rất ít, không cấp đủ nước cho các khu tưới của Nam Sách. Vì vậy, để đảm bảo nhu cầu nước của cả hai bên, nước sông Hương phải được chuyển sang cho Nam Sách qua cống Tiền Trung. cống Tiền Trung sẽ chỉ mở 1 hoặc 2 cửa.

Khi cống Tiền Trung chỉ mở 2 cửa thì lưu lượng của các cống bên Nam Sách (Cầu Cháy, Phù Liễu) đã giảm xuống đôi chút, nhưng vẫn thừa lượng nước yêu cầu vì lưu lượng qua cống Tiền Trung giảm xuống không nhiều. Trong trường hợp này lượng nước lấy vào 3 cống dọc sông Hương của Thanh Hà (Trường Giang, Cầu Cả, Cam Lộ, Đông Cá) thay đổi không nhiều so với trường hợp cống Tiền Trung mở cả 3 cửa.

Khi cống Tiền Trung chỉ mở 1 cửa để một phần lượng nước của sông Hương chảy sang Nam Sách thì tổng lượng nước lấy vào các cống Cầu Cháy và Phù Liễu (thuộc Nam Sách) vẫn đủ so với yêu cầu tưới ải. Ba cống của Thanh Hà là Trường Giang, Cầu Cả và Cam Lộ cũng đã lấy đủ nước.

Số giờ hoạt động của máy bơm khi cống Tiền Trung chỉ mở 1 cửa so với khi mở cả 3 cửa như sau: 20 trạm bơm của Nam Sách có số giờ làm việc giảm xuống không nhiều và vẫn hoạt động trung bình mỗi ngày từ 11h đến 14h; 5 trạm bơm của Thanh Hà có số giờ hoạt động trung bình mỗi ngày từ 20h đến 22h đảm bảo cấp nước tưới cho các xã trong huyện.

Như vậy, phương án 3 kết hợp với việc điều khiển đóng mở cống Tiền Trung hợp lý sẽ cho kết quả tốt, các cống và các trạm bơm tưới của Nam Sách và Thanh Hà đều có thể lấy đủ lượng nước yêu cầu.

#### 4. KẾT LUẬN

Từ kết quả nghiên cứu đặc điểm của hệ thống thủy lợi Nam Thanh tác giả bài báo đã tìm ra được những tồn tại và hạn chế của hệ thống trong việc đảm bảo nước tưới cho khu vực trong vụ chiêm. Nguyên nhân là do hệ thống xây dựng đã quá lâu, nhiều công trình đã hết hoặc giảm tuổi thọ. Hệ thống không được bảo dưỡng định kỳ, quy trình quản lý lỏng lẻo. Hệ thống kênh mương chủ yếu bằng đất đắp và hệ thống công trình trên kênh còn ít.

Từ kết quả tính toán thủy lực bằng mô hình Mike 11 tác giả đã đánh giá được hiện trạng tưới của hệ thống, đó là: có tất cả 9 cống (của cả Nam Sách và Thanh Hà) không lấy đủ lượng nước yêu cầu. Một số trạm bơm làm việc rất hiệu quả như trạm bơm Đồng Ngái, Thanh Bình, Đồng Hâu trên sông Hương - Thanh Hà có thời gian lấy nước nhiều nhất tương ứng là 387, 382 và 380 giờ. Tuy nhiên, vẫn còn khoảng 50% số trạm bơm chỉ có thể vận hành trong một nửa thời gian của thời kỳ tưới ải, như trạm bơm Cầu Dính, Hợp Tiến, Đồng Dầu thuộc huyện Nam Sách. Như vậy, hệ thống thủy lợi Nam Thanh chưa đáp ứng được yêu cầu nước của khu vực.

Phương án tối ưu nhằm đảm bảo nước tưới cho hệ thống là phương án 3. Tác giả bài báo kiến nghị mở rộng cống Ngô Đồng từ 2 cửa lên thành 4 cửa, mở rộng cống Ngọc Trì từ 3 cửa lên thành 5 cửa và mở lại cống Hà Liễu đã đóng trước đây, kết hợp với việc điều khiển đóng mở cống Tiên Trung một cách hợp lý thì các cống và các trạm bơm tưới của Nam Sách và Thanh Hà đều có thể lấy đủ lượng nước yêu cầu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hoàng Tư An và cộng sự - *Khả năng tiêu nước của một vài hệ thống thủy nông ở miền Bắc nước ta*. Tuyển tập các công trình ở Hội thảo khoa học “Cơ học thủy khí với thiên niên kỷ mới”, Hà Nội 2001.
- [2] Bản đồ hệ thống công trình thủy lợi Nam Sách, 2010.
- [3] Bản đồ hệ thống công trình thủy lợi Thanh Hà, 2010.
- [4] Bộ xây dựng “TCXD Việt Nam 285-2002”, Nhà xuất bản Xây dựng, Hà Nội 2003.
- [5] Nguyễn Cảnh Cầm, Nguyễn Văn Cung và cộng sự, Trường ĐHTL - *Giáo trình Thủy lực tập 2*, Nxb. Nông nghiệp.
- [6] Nguyễn Cảnh Cầm và cộng sự - *Giáo trình Thủy lực dòng hở* - Trường ĐHTL, Hà Nội 2005.
- [7] Đỗ Cao Đàm và Hà Văn Khôi: “*Thủy văn công trình*” Nxb. Nông Nghiệp, 1993.
- [8] UBND tỉnh Hải Dương, Sở NN&PTNT, *Dự án tự động hóa hệ thống điều tiết sông Hương* - huyện Thanh Hà tỉnh Hải Dương - tháng 9/1997.
- [9] MIKE 11 - *Short Introduction tutorial - A modelling system for rivers and chanel*, Version 2007 - DHI.
- [10] MIKE View - *User guide and tutorial*, Version 2007 - DHI.
- [11] MIKE 11 - *User manual - A modelling system for rivers and chanel*, Version 2007 – DHI.
- [12] MIKE 11 - *Reference manual*, Version 2007 - DHI.

**APPLICATION OF MIKE 11'S HYDROYNAMIC MODEL FOR  
ASSESSING THE CURRENT IRRIGATIONAL STATUS AND  
GIVING SOLUTIONS TO INCREASE THE WATER TAKING  
POSSIBILITY OF THE IRRIGATION SYSTEM IN NAM THANH,  
HAI DUONG**

**Mai Thi Ngoc Hang**

**ABSTRACT**

*The majority of irrigation systems for water supply and drainage by self flowing type of tidal influence are surrounded by rivers, the Nam Thanh (Hai Duong) irrigation systems is a representative for this type. Topographical features make the structure of the irrigation system become complicated. The systems often have multiple offtakes. Canals and inland waterways often have dendritic form (open network). These characteristics make hydraulic regime become very complex, affecting the ability of water supply and drainage of the entire system as well as the stability of the bed and head works throughout the process exploitation, use and management of the system. Mike 11 Model will assess the current state of the irrigation systems, which offer solutions to enhance water collection capacity, especially for regions affected by the tide.*

**Key words:** *Irrigation systems; water requirements; MIKE11.*

# HỆ THỐNG GA THU NƯỚC MẶT ĐƯỜNG KIỂU MỚI GIẢM THIỂU Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG ĐÔ THỊ

Lê Phương Thanh<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Hệ thống ga thu nước mặt đường tại Việt Nam hiện nay được áp dụng chủ yếu chỉ nhằm mục đích đảm bảo thu nước mặt đường, chưa đảm bảo ngăn mùi hôi bốc lên từ cống rãnh hoặc đảm bảo ngăn mùi nhưng không đảm bảo chống nước bắn chảy ngược lên mặt đường khi đường bị ngập nước. Bài báo này báo cáo kết quả nghiên cứu hệ thống ga thu nước mặt đường kiểu mới có khả năng đảm bảo thu nước mặt đường, ngăn mùi hôi bốc lên và chống nước bắn chảy ngược. Mặt khác còn đảm bảo tính mỹ quan đô thị, giá thành rẻ và dễ dàng thi công lắp đặt.*

**Từ khóa:** Ga thu nước mặt đường kiểu mới.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thực tế cho thấy, suốt quá trình phát triển hạ tầng những năm qua của các đô thị trong cả nước, việc giải quyết ô nhiễm không khí do mùi hôi từ cống rãnh bốc ra qua lỗ thu nước mặt đường luôn là vấn đề nổi cộm. Tại một số tuyến phố người dân phải dùng các loại bạt che, tấm nilon để che cửa cống thoát nước, miệng hố ga vì mùi cống thoát ra gây ô nhiễm khó chịu. Điều này vừa làm mất mỹ quan đô thị, vừa gây ra ách tắc thoát nước khi có mưa. Một số nơi, hộ dân còn dùng vật liệu xây dựng, tấm chắn cứng đập hẳn những miệng ga thu này lại (Hình 1).



**Hình 1. Miệng thu nước bị người dân bịt kín do bốc mùi hôi thối**

Nguyên nhân của việc ô nhiễm này là do việc đầu tư cơ sở hạ tầng giao thông tại Việt Nam đang sử dụng chung cùng đường ống cho hai hệ thống thu nước mưa và

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên Khoa Kỹ thuật Công nghệ, trường Đại học Hồng Đức

nước thải từ nhà dân. Tại một số tuyến đường xây dựng mới hiện nay đã được đầu tư xây dựng 2 hệ thống thoát nước mưa và thải riêng biệt nên không có hiện tượng ô nhiễm không khí xảy ra. Tuy nhiên, tại các tuyến đường giao thông cũ chiếm phần lớn tại các đô thị của Việt nam hoặc do nguồn kinh phí đầu tư hạn hẹp, hai hệ thống thoát nước mưa và thải vẫn đang được sử dụng chung một đường ống.

Mới đây ngành Giao thông - Vận tải đã có nhiều chương trình kêu gọi đầu tư, hội thảo tìm kiếm những giải pháp xử lý dứt điểm tình trạng trên, song qua nhiều giai đoạn thử nghiệm vẫn chưa xác định được biện pháp toàn diện. Một số mô hình xử lý đã từng được áp dụng, như sử dụng các nắp hố ga bằng gang có hố chặn rác bên dưới, nắp cống thoát nước 2 ngăn dạng lưới gà, hay dùng tấm inox đặt trước miệng cống theo dạng cửa đẩy một chiều để hạn chế thoát mùi... Sau một thời gian sử dụng, các mô hình đều có hạn chế khi không đủ độ kín chặn khí, không thể xử lý rác mắc vào, vật liệu nặng khó tháo gỡ khi bảo dưỡng, kể cả một số trường hợp vật liệu giá trị còn bị trộm cắp, thiếu độ đàn hồi nên gãy vỡ do phương tiện giao thông đè ngang qua.

Như vậy, việc nghiên cứu tìm giải pháp thích hợp để vừa xử lý thoát nước và vừa đảm bảo môi trường không khí cũng như mỹ quan đô thị đang là vấn đề cấp thiết tại các đô thị Việt Nam hiện nay.

## 2. CÁC HỆ THỐNG THU NƯỚC MẶT ĐƯỜNG ĐANG ĐƯỢC ÁP DỤNG

Các hệ thống thu nước mặt đường đang được áp dụng phổ biến tại Việt Nam có thể phân loại thành hai dạng: Hệ thống thu nước trực tiếp và hệ thống thu nước kết hợp ngăn mùi.

### 2.1. Hệ thống thu nước trực tiếp

#### 2.1.1. Thu nước trực tiếp qua bó vỉa

Đây là hệ thống thu nước đơn giản nhất, rẻ nhất và được sử dụng nhiều nhất tại Việt Nam. Với hệ thống này, nước mặt đường chảy qua bó vỉa có lưới chắn rác và thoát thẳng vào cống rãnh. Tuy nhiên hệ thống này tuổi thọ không cao và nhanh xuống cấp, khả năng thu nước kém, gây ô nhiễm môi trường không khí và đặc biệt gây mất mỹ quan đô thị (Hình 2).



**Hình 2. Thu nước mặt đường trực tiếp qua bó vỉa gây mất mỹ quan đô thị**

### 2.1.2. Thu nước trực tiếp từ mặt đường

Nước mặt đường được thu vào ga thu đặt ngay tại vị trí đan rãnh sau đó chảy vào hệ thống thoát nước dọc (Hình 3). Hệ thống này giúp thu nước nhanh hơn, triệt để hơn và lưu lượng thu nước lớn hơn. Nhưng không có khả năng ngăn mùi bốc lên từ hệ thống thoát nước dọc. Nhiều hố ga kiểu này trước mặt nhà dân bị dân che lấp gây mất mỹ quan đô thị và giảm khả năng thu nước mặt đường (hình 4).



Hình 3. Thu nước trực tiếp từ mặt đường



Hình 4. Thu nước từ mặt đường đầu tư mới bị dân che lấp do không đảm bảo ngăn mùi hôi

## 2.2. Hệ thống thu nước kết hợp ngăn mùi

### 2.2.1. Hố thu kiểu hàm ếch

Đây là dạng hố thu trực tiếp qua bó vỉa hè và kết hợp với việc ngăn mùi kiểu hàm ếch. Với hệ thống này nước mưa chảy qua miệng kiểu hàm ếch rồi chảy tràn vào hố tụ. Một phần nước được giữ lại trong hàm ếch có tác dụng ngăn mùi hôi bốc lên qua hàm ếch (Hình 5).



Hình 5. Ga thu kiểu hàm ếch kết hợp với lưới gà giúp ngăn mùi



- *Ưu điểm:* Đơn giản, rẻ tiền và có khả năng ngăn mùi hôi từ cống, rãnh.

- *Nhược điểm:*

+ Khả năng thu nước kém, khó vệ sinh hàm ếch, cát bụi đọng lại làm giảm khả năng thu nước mặt đường.

+ Không có khả năng ngăn mùi khi thời tiết khô hạn kéo dài.

+ Không đạt được hiệu quả mỹ quan đô thị.

### 2.2.2. Hệ thống ngăn mùi và hố ga thu nước kiểu mới BUSADCO:

Hệ thống này gồm 1 hố thu và 1 ga thu nước mặt đường. Hoạt động trên nguyên tắc nước mặt vào ga thu và chảy sang hố thu ngăn mùi sau đó chảy vào hố thu hiện hữu thông qua 2 ống nhựa PVC 150. Kết cấu bằng Bê tông cốt thép (BTCT) đúc sẵn thành “siêu” mỏng, dày 4cm: Hố ga thu nước, hố ga ngăn mùi kiểu mới được sản xuất trên dây chuyền công nghệ tiên tiến, hoàn toàn mới trong sản xuất kết cấu kiện bê tông trên nguyên tắc bảo đảm chất lượng bê tông đặc chắc, đạt mác bê tông thiết kế M250 (Hình 6).

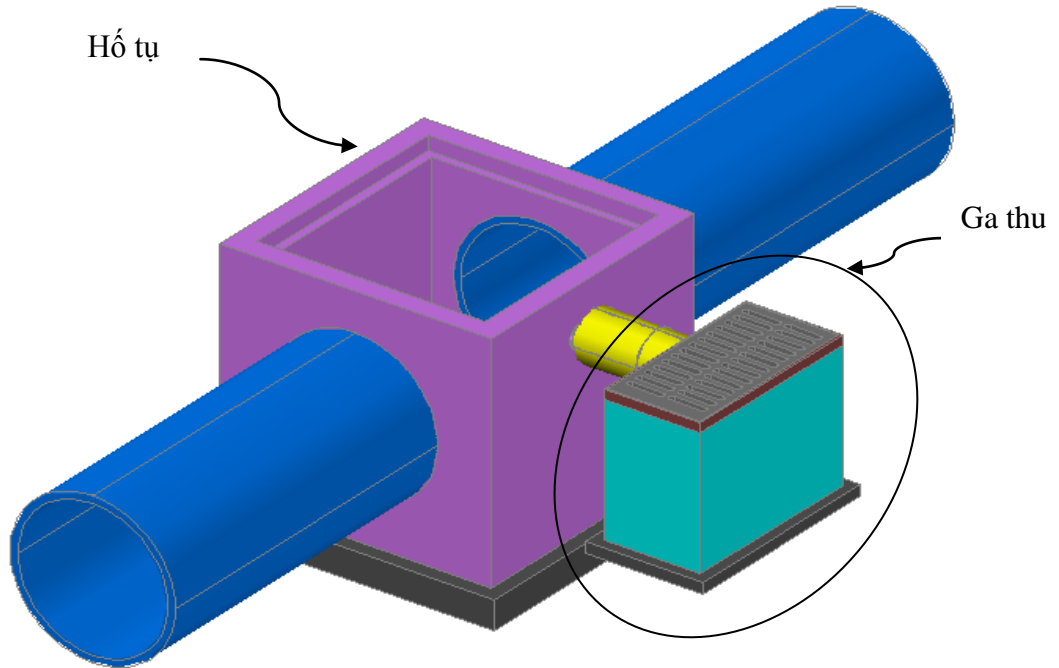


**Hình 6. Mô hình và dây chuyền sản xuất hệ thống ga thu ngăn mùi của BUSADCO**

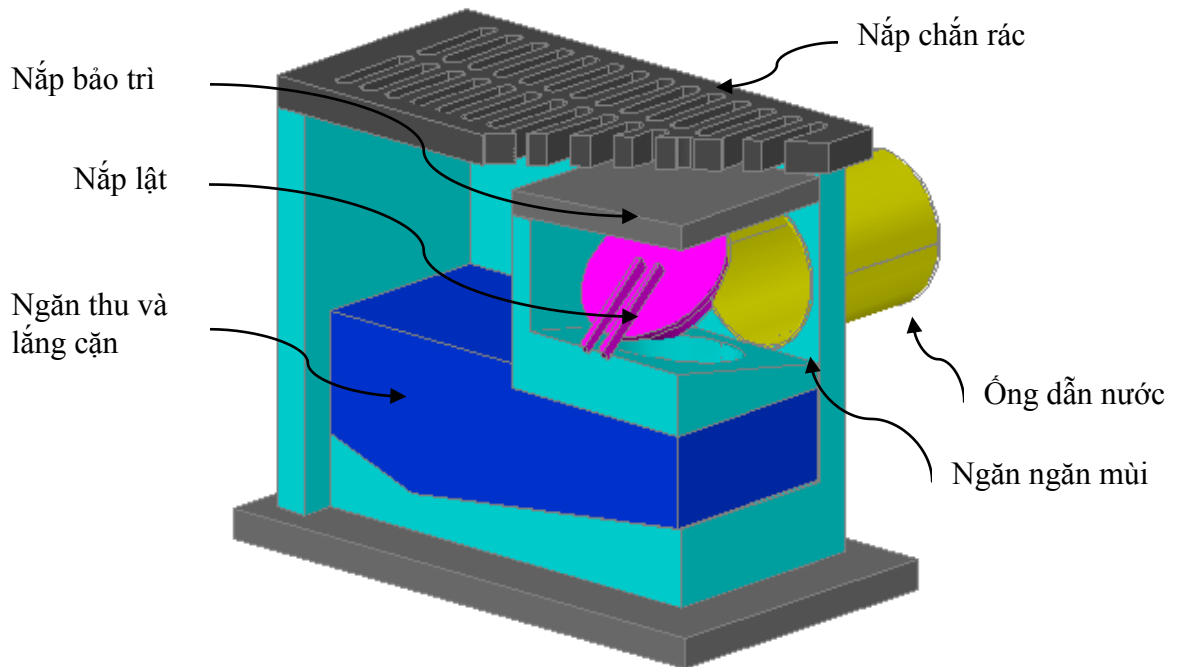
Tuy nhiên theo hệ thống này thì khoảng cách tối thiểu giữa ga thu nước mặt và rãnh nước hiện hữu phải là 1.0m do phải chảy qua hố thu ngăn mùi có kích thước 48x48cm. Trong khi đó hệ thống thoát nước dọc tại các thành phố phần lớn đang sử dụng là hệ thống thoát nước hình chữ nhật có nắp đậy nằm ngay cạnh bó vỉa, khoảng cách giữa ga thu và rãnh chỉ khoảng 30 - 50cm. Mặt khác nếu áp dụng hệ thống này thì phải đầu tư công nghệ sản xuất cao mới có thể sản xuất được cấu kiện BTCT siêu mỏng (chỉ dày 4cm). Và phải được kiểm soát chất lượng tuyệt đối ngay từ các loại cốt liệu đầu vào.

### 3. HỆ THỐNG GA THU NƯỚC KIỂU MỚI ĐƯỢC NGHIÊN CỨU

#### 3.1. Cấu tạo và nguyên tắc hoạt động



Hình 7. Phối cảnh tổng thể hệ thống thu và thoát nước vào hệ thống cống rãnh



Hình 8. Sơ đồ chi tiết cấu tạo ga thu nước kiểu mới

*Cấu tạo gồm 6 bộ phận (Hình 8):*

1. Nắp chắn rác: Giúp thu nước mặt đường vào ga thu và chắn rác, nắp có thể làm bằng vật liệu bê tông, bê tông cốt thép, composite hoặc bằng gang đúc, bằng thép,...
2. Ngăn thu và lắng cặn: Chứa nước và lắng cặn trước khi nước sang ngăn ngăn mùi và đổ vào hệ thống cống rãnh.
3. Ngăn ngăn mùi: Ngăn này cho nước chảy qua để vào hệ thống cống rãnh nhưng có cấu tạo giúp ngăn khí thoát ra.
4. Nắp lật: Có tác dụng mở khi có nước và đóng khi không có nước, ngăn mùi hôi bốc ra và chống nước chảy ngược lên đường.
5. Nắp bảo trì: Bảo trì nắp lật và ngăn ngăn mùi.
6. Ống dẫn nước: Dẫn nước từ ngăn ngăn mùi vào hệ thống cống rãnh. Ống có thể làm bằng BTCT, nhựa hoặc thép.

### ***Nguyên lý hoạt động:***

Nước mặt đường sẽ được thu vào các ga thu và chảy vào hệ thống cống rãnh dọc đường. Tại vị trí các ga thu, nước chảy qua song chắn rác, rác có kích thước lớn không lọt qua song chắn rác đọng lại trên mặt ga thu, rác có kích thước nhỏ lọt qua song chắn rác sẽ được lắng đọng tại ngăn thu và lắng cặn.

Tại ngăn thu và lắng cặn nước tiếp tục được thu vào và dâng lên cho đến khi cao hơn đáy của ngăn ngăn mùi 5cm, bộ phận nắp lật sẽ được tự động mở do áp lực nước đẩy nổi. Nắp lật mở nước chảy sang ngăn ngăn mùi và theo ống dẫn nước chảy vào hệ thống cống rãnh. Khi lưu lượng nước chảy vào ga thu càng lớn thì nắp lật mở càng rộng, khi không còn nước chảy vào nắp lật từ từ đóng lại kết cấu của nắp được thiết kế sao cho nước còn lại trong ngăn thu cao hơn đáy ngăn ngăn mùi 5cm và có tác dụng ngăn mùi trong thời gian ngắn. Và khi nước trong ga thu bị bốc hơi đi thì nắp lật lại là bộ phận ngăn mùi chính của ga thu.

Với cấu tạo của ga thu này thì ngoài việc thu nước, ngăn mùi, ga thu còn có tác dụng chống nước bắn chảy ngược (như van một chiều) khi có triều cường hoặc đường bị ngập do hệ thống cống rãnh không thoát kịp thời.

### **3.2. Sản xuất và thử nghiệm hệ thống**

Căn cứ vào tiêu chuẩn thiết kế TCVN 7957:2008 "Thoát nước và công trình bên ngoài". Đề xuất cấu tạo ga thu sản xuất thử nghiệm như sau: Ga thu được sản xuất bằng bê tông cốt thép M250, có độ chống thấm B8. Thành ga thu dày 6cm. Nắp chắn rác bằng composite có kích thước 860x430x40mm, chịu tải trọng 12.5T. Nắp lật bằng vật

liệu nhựa composite có độ bền cao, lỗ D230mm. Nắp đậy ngăn mùi bằng BTCT M250 dày 4cm.



**Hình 9. Sản xuất thử nghiệm ga thu bằng BTCT M250**

### 3.2.1. Yêu cầu kỹ thuật vật liệu chế tạo

#### a) Xi măng

Xi măng dùng cho sản xuất ga thu nước ngăn mùi sử dụng loại xi măng bền sunphat, tấm đan hố ngăn mùi sử dụng xi măng PCsr40 theo tiêu chuẩn TCVN6067:2004

#### b) Cốt liệu

+ Cốt liệu nhỏ - Cát dùng cho sản xuất ga thu nước ngăn mùi có thể là cát tự nhiên hoặc cát nghiền, nhưng phải phù hợp với tiêu chuẩn TCVN 7570:2006 "Cốt liệu cho bê tông và vữa - Yêu cầu kỹ thuật".

+ Cốt liệu lớn - Đá dăm, sỏi hoặc sỏi dăm dùng để sản xuất phải phù hợp theo tiêu chuẩn TCVN 7570:2006 "Cốt liệu cho bê tông và vữa - Yêu cầu kỹ thuật".

c) Nước: Nước trộn và bảo dưỡng bê tông theo tiêu chuẩn TCXDVN 302:2004

d) Cốt thép: Theo tiêu chuẩn TCXDVN 1651-2008 - Phần I: Thép tròn trơn

#### e) Yêu cầu về bê tông

+ Độ sụt bê tông  $\leq 5$ cm

+ Bê tông phải đảm bảo đạt mác thiết kế theo cường độ và theo độ chống thấm B8.

+ Mác bê tông đảm bảo theo yêu cầu thiết kế:  $\geq M250$

f) Yêu cầu về khả năng chịu tải của ga thu nước mưa ngăn mùi

+ Khả năng chịu tải của Ga thu nước được đánh giá thông qua phương pháp thử tải trọng. Tải trọng H30.

### 3.2.2. Kết quả đạt được từ sản xuất thử nghiệm

a) Đánh giá về độ chống thấm của bê tông:

Bê tông được thí nghiệm cấp phối trong phòng thí nghiệm. Mẫu bê tông ở 28 ngày tuổi đạt M250 và độ chống thấm B8 theo tiêu chuẩn TCVN 3116-1993. Vì vậy, ga thu đảm bảo yêu cầu về cường độ và độ chống thấm. Tăng tính chống ăn mòn và xâm thực do sử dụng xi măng bền sunfat.

b) Đánh giá về khả năng thu và thoát nước:

Nắp lật được mở tự động đi đủ áp lực đẩy nổi 5cm, vì vậy mà ga thu không làm giảm khả năng thoát nước.

c) Đánh giá về khả năng ngăn mùi:

Ga thu được cấu tạo ngăn mùi bằng 2 nguyên tắc:

*Một là*, nắp lật tự động giúp mở cửa cho nước qua và đóng khi không có nước để ngăn khí thoát ra đường phố từ cống rãnh.

*Hai là*, nguyên tắc van thủy lực do có 5cm nước tồn tại trong ga thu giúp ngăn mùi khi nắp lật mở để thoát nước vào hệ thống cống rãnh.

Với 2 nguyên tắc kết hợp trên ga thu có thể nói là có khả năng ngăn mùi tuyệt đối ngay cả khi cửa lật mở để thoát nước.

Kết quả thực nghiệm: Cho thổi khí có màu vào ngăn ngăn mùi không thấy có khí có màu thoát qua song chắn rác thu nước.

d) Đánh giá về khả năng chống nước chảy ngược:

Do cấu tạo của ga thu có nắp lật tự động đóng mở do áp lực nước đẩy nổi. Nắp lật này không chỉ giúp ngăn mùi mà còn có tác dụng chống lại nước chảy ngược lên mặt đường (ga thu được cấu tạo như 1 cái van một chiều).

Vì vậy, ga thu có khả năng chống nước bắn từ cống rãnh chảy ngược lên đường phố khi đường bị ngập do mưa lớn hoặc do triều cường.

e) Đánh giá về khả năng chịu tải trọng:

Ga thu được thiết kế chịu tải trọng H30, vì vậy mà đáp ứng được yêu cầu về tải trọng trong kết cấu hạ tầng kỹ thuật đô thị.

## 4. KẾT LUẬN

Các kết quả đạt được từ hồ ga thu nước mặt đường kiểu mới được nghiên cứu:

Có khả năng thu nước mặt đường lớn và triệt để do vị trí thu nước được đặt tại vị trí đan rãnh ngay trên mặt đường.

Có khả năng ngăn rác, lắng đọng cát bụi, dễ dàng vệ sinh hồ ga.

Có khả năng ngăn mùi hôi bốc ra từ rãnh, chống nước chảy ngược và rất mỹ quan đô thị.

Phù hợp với tất cả các loại hệ thống thoát nước dọc, và phù hợp với tất cả hệ thống thi công mới hay cải tạo từ hệ thống cũ.

Thi công dễ dàng ngay cả thi công mới hay cải tạo.

Công nghệ chế tạo và thi công đơn giản có thể chế tạo ngay tại công trường.

Giá thành chế tạo và thi công lắp đặt hồ ga thấp.

Từ những kết quả nghiên cứu có thể nói đây là hệ thống ga thu nước có tác dụng thu nước, ngăn mùi và chống được nước bản chảy ngược. Hệ thống này rất cần thiết cho các đô thị tại Việt Nam hiện nay.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Hoàng of State Highway and Transportation Officials, 2007. Highway Drainage Guidelines, 4<sup>th</sup> Edition, "Chapter 7: Hydraulic Analysis for the Location and Design of Bridges." AASHTO, Washington, D.C.
- [6] American Society of Civil Engineers, 1992. Design and Construction of Urban Stormwater Đức Liên (chủ biên), 2003, *Kỹ thuật và thiết bị xử lý chất thải bảo vệ môi trường*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [2] TCVN 7957:2008 "*Thoát nước và công trình bên ngoài. Tiêu chuẩn thiết kế*"
- [3] Federal Highway Administration, 1978. *Hydraulics of Bridge Waterways, Hydraulic Design Series 1*, FHWA-EPD-86-10, Washington, D.C.
- [4] American Association of State Highway and Transportation Officials, 2007. Highway Drainage Guidelines, 4<sup>th</sup> Edition, "Chapter 4: Hydraulic Design of Culverts," AASHTO, Washington, D.C.
- [5] American Association Management Systems, "ASCE Manuals and Reports of Engineering Practice No. 77, WEF Manual of Practice FD-20," New York, NY.
- [7] <http://sxd.binhdingh.gov.vn/newsdetail.php?newsid=299&id=4>.
- [8] <http://www.24h.com.vn/tin-da-nang/luoi-chan-rac-ngan-mui-diem-hop-ly-cho-duong-pho-c498a482064.html>.
- [9] <http://www.busadco.com.vn/vi-VN/DeTaiKhoaHoc/ChiTietDeTaiKH.aspx?Id=18>.
- [10] <http://www.nhandan.com.vn/cuoituan/khoa-hoc-giao-duc/item/15415602.html>.

## NEW MANHOLE WHICH IS ABLE TO REDUCE POLLUTION

Le Phuong Thanh

### ABSTRACT

*In Vietnam, manhole systems are mainly used for absorbing water on road surfaces. It has not either prevented unpleasant smell from sewers or waste current back flow on the surface of the road flooded. This article reports the study of new manhole which is able to absorb the road surface water, stop the emission of badl smell and the blowback of waste water. Besides, it ensures the aesthetic factor for urban areas, with good prices and easy to installation and operation.*

**Key words:** *New manhole*

# MÃ HÓA DỮ LIỆU - CÂN BẰNG GIỮA SỰ BẢO MẬT VÀ HIỆU SUẤT THỰC THI ỨNG DỤNG

Lê Đình Nghiệp<sup>1</sup>, Trịnh Thị Phú<sup>1</sup>, Lê Văn Hào<sup>1</sup>

## TÓM TẮT

*Phát triển một chiến lược mã hóa cơ sở dữ liệu (CSDL) phải xem xét đến yếu tố cân bằng giữa yêu cầu về an ninh với mong muốn cho hiệu suất cao. Mã hóa mức CSDL độc lập với mã hóa ở mức tập tin hay ứng dụng là phương pháp lý tưởng để bảo vệ dữ liệu nhạy cảm và cho hiệu suất tối ưu. Chỉ dựa vào phạm vi bảo mật và kiểm soát truy cập sẽ không cung cấp bảo mật đầy đủ. Giải pháp mã hóa CSDL đóng gói được chứng minh là lựa chọn tốt nhất để bảo vệ dữ liệu nhạy cảm. Đây là một giải pháp chuyên biệt và phức tạp, nếu nguồn lực nội bộ không có chuyên môn về mật mã trong môi trường thông tin, chuyên gia bên ngoài nên được sử dụng để đảm bảo hiệu suất thực thi cao. Bài viết này xem xét các khía cạnh hiệu suất của các kiến trúc chi phối việc mã hoá CSDL.*

**Từ khóa:** Cơ sở dữ liệu, hiệu suất thực thi, an ninh cơ sở dữ liệu, mật mã, mã hóa.

## 1. MỞ ĐẦU

Cùng với sự bùng nổ thông tin, sự bảo mật của nó cũng yêu cầu tăng lên. Hiện nay có rất nhiều kiến trúc, kỹ thuật, và công cụ sẵn có và các tổ chức có thể áp dụng để đảm bảo cả 2 mặt an ninh và hiệu suất thực thi được tối ưu hóa. Mỗi cách tiếp cận có ưu điểm và nhược điểm của nó. An ninh CSDL là một lĩnh vực nghiên cứu rộng bao gồm các chủ đề như bảo mật cơ sở dữ liệu thống kê [5], phát hiện xâm nhập trái phép [7], và gần đây nhất là bảo tồn sự riêng tư trong khai thác dữ liệu [6]. Các nghiên cứu về an toàn thông tin trước [3] [1] đây không giải quyết các vấn đề quan trọng về hiệu suất thực thi. Trong bài viết này, chúng tôi xác định và đánh giá các vấn đề quan trọng nhất đảm bảo tính bảo mật cao đồng thời vẫn đảm bảo hiệu suất thực thi trong CSDL, ứng dụng một kiến trúc cụ thể cài đặt cho CSDL thi trắc nghiệm trực tuyến. Để đạt được điều đó, chúng tôi đã phân tích nhiều giải pháp khác nhau.

## 2. CÁC NHÂN TỐ HỖ TRỢ MÃ HÓA

Có ba nhân tố chính hỗ trợ mã hóa trong CSDL. Một trong các nhân tố đó là đặc tính chia nhỏ được của dữ liệu được mã hóa. Cột, hàng, trang dữ liệu thường có

<sup>1</sup> ThS. Giảng viên Khoa Công nghệ Thông tin và Truyền thông, trường Đại học Hồng Đức



kích thước là 4KB có thể là các lựa chọn tốt. Trong đó cột dữ liệu là sự lựa chọn tốt nhất, bởi vì nó sẽ làm giảm thiểu kích thước cần mã hóa. Tuy nhiên, chúng tôi đã phát hiện ra, điều này yêu cầu phương pháp mã hóa được nhúng bên trong CSDL quan hệ hoặc các máy chủ CSDL. Nếu bỏ qua đặc tính chia nhỏ để bảo vệ sẽ ảnh hưởng không nhỏ đến mức độ bảo mật [8]. Nhân tố thứ hai là sự không tương thích giữa phần mềm và mức phân cứng của các thuật toán mã hóa. Kết quả cho thấy nhân tố này làm cho tác động đáng kể về hiệu suất. Chúng tôi đã phát hiện ra sự mã hóa bên trong các CSDL quan hệ dựa trên sự cài đặt ở mức phân cứng của các thuật toán mã hóa mất một chi phí khởi tạo đáng kể cho một thao tác mã hoá. Chỉ có một vài nhà cung cấp CSDL hiện đang hỗ trợ mã hóa ở mức hàng hoặc trang dữ liệu làm giảm chi phí này trên dữ liệu lớn. Nhân tố thứ ba là vị trí của các dịch vụ mã hóa - dịch vụ cục bộ, dịch vụ từ xa, hoặc dịch vụ mạng đính kèm. Chọn điểm thực hiện sẽ ảnh hưởng đáng kể đến mô hình bảo mật tổng thể. Dữ liệu mã hóa càng sớm, càng an toàn hơn trong môi trường CSDL.

### **2.1. Mã hóa mức CSDL**

Mã hóa mức CSDL cho phép đảm bảo dữ liệu khi nó được đọc/ghi từ một CSDL. Loại mã hóa này thường được thực hiện ở mức cột bên trong một bảng CSDL, nếu kết hợp bảo mật CSDL với truy cập điều khiển, có thể ngăn chặn hành vi trộm cắp dữ liệu quan trọng. Mã hóa mức CSDL cũng bảo vệ chống lại một loạt mối đe dọa, như phương tiện lưu trữ bị đánh cắp, Các tấn công vào thiết bị lưu trữ, tấn công mức CSDL. Mã hóa mức CSDL loại bỏ tất cả thay đổi ứng dụng được yêu cầu trong mô hình mức ứng dụng, và tạo ra một xu hướng phát triển mã hóa nhúng bên trong một hệ quản trị CSDL thông qua việc sử dụng các thủ tục lưu trữ và các kích hoạt. Vì mã hóa/giải mã chỉ xảy ra bên trong CSDL, giải pháp này không yêu cầu người dùng phải hiểu hay khám phá những đặc điểm truy cập ứng dụng dữ liệu được mã hóa. Giải pháp này để chắc chắn dữ liệu an toàn, nó đòi hỏi một số công việc tích hợp ở mức CSDL, bao gồm sửa đổi lược đồ CSDL đã có, sử dụng các kích hoạt và các thủ tục lưu trữ để thực hiện mã hóa/giải mã. Ngoài ra, cần xem xét cẩn thận đến tác động về mặt hiệu năng, đặc biệt là khi việc hỗ trợ cho tăng tốc độ tìm kiếm theo chỉ số trên dữ liệu mã hóa không được sử dụng. Trước tiên, cần áp dụng một phương pháp tiếp cận để mã hóa những dữ liệu nhạy cảm. Sau đó, phải xem xét mức độ mã hóa được áp dụng để tận dụng phần cứng tăng mức độ an ninh, giảm tải quá trình mã hóa nhằm giảm thiểu các tác động xấu đến hiệu suất. Kiểu mã hoá này dễ bị hư tổn ở chỗ nó không có khả năng bảo vệ chống lại các cuộc tấn công mức ứng dụng vì chức năng mã hóa được thực hiện nghiêm ngặt bên trong hệ quản trị CSDL.

## 2.2. Mã hóa ở mức lưu trữ

Mã hóa cấp lưu trữ cho phép mã hóa dữ liệu ở hệ thống lưu trữ, ở cấp độ tập tin hoặc ở cấp độ khối. Ngày nay trong môi trường lưu trữ lớn, mã hóa ở mức lưu trữ xác định một yêu cầu đảm bảo an ninh dữ liệu mà không cần sử dụng mặt nạ hoặc phân vùng LUN (Logical Unit Number). Trong khi giải pháp này có thể phân nhóm làm việc và cung cấp các bảo mật, nó cũng có một số hạn chế. Chỉ bảo vệ chống lại một phạm vi hẹp các mối đe dọa, cụ thể là khi phương tiện truyền thông bị trộm cắp và các tấn công hệ thống lưu trữ. Tuy nhiên, mã hóa ở mức lưu trữ cấp không bảo vệ chống lại phần lớn các cuộc tấn công mức ứng dụng hoặc CSDL, đe dọa tới dữ liệu nhạy cảm. Cơ chế bảo mật lưu trữ hiện tại chỉ cung cấp mã hóa mức khối, chúng không cung cấp khả năng mã hóa dữ liệu bên trong một ứng dụng hoặc CSDL mức trường dữ liệu. Hậu quả là chỉ có thể mã hóa toàn bộ một CSDL, chứ không mã hóa được các thông tin cụ thể nằm trong nó.

## 3. LỰA CHỌN KIẾN TRÚC CÀI ĐẶT MÃ HÓA

Chúng tôi đã xem xét một số kết hợp có thể có của các cách tiếp cận mã hóa khác nhau, cụ thể là ở cấp độ phần cứng và phần mềm, tính chia nhỏ dữ liệu khác nhau. Chúng tôi bắt đầu với phần mềm mã hóa ở cấp cơ sở. Sau đó chúng tôi phát triển hỗ trợ tăng tốc tìm kiếm có hỗ trợ trên chỉ số với các trường được mã hóa, và xem xét hiệu suất thấp khi tìm kiếm trên các trường mã hóa, bao gồm các trường chỉ số chính.

### 3.1. Mã hóa phần mềm cơ bản

Trước tiên, chúng tôi xem xét một số thuật toán mã hóa AES, RSA và Blowfish sử dụng cho việc cài đặt. Chúng tôi tiến hành thí nghiệm bằng cách sử dụng các thuật toán này và thấy rằng hiệu suất và bảo mật của thuật toán AES là tốt hơn so với RSA và Blowfish. AES rất nhanh so với thuật toán mã hóa nổi tiếng khác như DES. DES là một thuật toán mã hóa khối 64-bit, có nghĩa là dữ liệu được mã hóa và giải mã trong khối 64-bit. Điều này không có ý nghĩa trên dữ liệu ngắn. Dữ liệu 8-bit, khi mã hóa sẽ cho kết quả 64 bit. Chúng tôi cũng đã cài đặt phương pháp bảo mật nhằm duy trì kiểu, chiều dài trường dữ liệu sau khi được mã hóa trong CSDL của mình. Để cài đặt AES, người dùng tự định nghĩa một hàm (còn gọi là hàm ngoài) và đăng ký vào CSDL. Một khi nó đã được đăng ký, nó có thể được sử dụng để mã hóa dữ liệu trên một hoặc nhiều trường. Việc truy xuất dữ liệu là an toàn vì dữ liệu lưu trữ được mã hóa trước khi thao tác trên chúng.

### 3.2 Mã hóa cấp độ phần cứng cơ bản

Chúng tôi đã nghiên cứu sử dụng HSM FIPS -140- 1 mức 3 với sự kết hợp giữa các khóa phần cứng và phần mềm. Các khóa chính được tạo ra được mã

hóa/giải mã trên HSM. Các khóa chính không được đưa ra bên ngoài HSM. Chi phí mã hóa/giải mã bao gồm chi phí khởi tạo, trong đó gồm hàm và lời gọi tới phần cứng, và chi phí thực hiện thuật toán mã hóa/giải mã, chi phí này phụ thuộc vào kích thước của dữ liệu đầu vào. Điều này nhấn mạnh rằng, chi phí khởi tạo sẽ được tính mỗi khi một hàng được xử lý để mã hóa. Chúng tôi sử dụng phần cứng mã hóa từ các nhà cung cấp khác nhau, bao gồm IBM, Eracom, nCipher, và Chrysalis làm thử nghiệm. Trong thử nghiệm, chúng tôi sử dụng bộ vi xử lý kiến trúc mã hóa IBM S/390 có sẵn trong môi trường IBM OS/390. IBM DB2 dùng cho OS/390 cung cấp một thiết bị gọi là "editproc" (còn gọi là các thủ tục chỉnh sửa thường xuyên), có thể được kết hợp với một bảng CSDL. Một thủ tục chỉnh sửa được gọi cho một hàng của bảng CSDL mỗi khi hàng được truy cập bởi DBMS. Chúng tôi đăng ký một thủ tục chỉnh sửa mã hóa/giải mã cho các bảng. Khi một yêu cầu đọc/ghi tác động đến một hàng trong bảng dữ liệu này, thủ tục chỉnh sửa gọi thuật toán mã hóa/giải mã mà được cài đặt trong phần cứng cho toàn bộ hàng. Chúng tôi lựa chọn DES [3] cho việc mã hóa mức phần cứng.

#### 4. HIỆU SUẤT CỦA CÁC KIẾN TRÚC MÃ HÓA

Có ba kiến trúc mã hóa là: 1) thiết bị mã hóa đính kèm mạng, 2) Phần mềm, 3) Sự kết hợp phần mềm và Module an toàn phần cứng (HSM). Mỗi kiến trúc có ưu và nhược điểm của nó.

##### 4.1. Xem xét hiệu suất

Chúng tôi nghiên cứu SQL chuẩn sử dụng trong thí nghiệm của mình. Dùng một số thí nghiệm đơn giản trên Oracle và DB2. Các khía cạnh công nghệ để phát triển CSDL riêng như một thành phần cơ sở hạ tầng công nghệ dẫn đến các cách thức nghiên cứu mới. Đầu tiên và trước hết là vấn đề quản lý khóa. Hầu hết các công ty xem dữ liệu của họ như là một tài sản vô giá. Hệ thống quản lý khóa sẽ cần phải cung cấp biện pháp an ninh đủ mạnh để bảo vệ việc sử dụng phân tán khóa. Chúng tôi đề xuất kết hợp giữa phần cứng và phần mềm dựa trên hệ thống mã hóa dữ liệu là giải pháp cho vấn đề này. Đề xuất một khả năng kiểm soát và chính sách phân phối để kiểm soát việc sử dụng các khóa. Nghiên cứu chi tiết về giải pháp này được trình bày dưới đây.

##### 4.2. Mã hóa đính kèm mạng

Mã hóa đính kèm mạng (Encryption Network Attached (NAED)) được cài đặt như một dụng cụ mã hóa đính kèm mạng với quy mô, số lượng của các thiết bị có sẵn. Một NAED là một thiết bị phần cứng mà cư trú trên mạng, định vị các khóa

mã hóa và thực thi tất cả các thao tác mã hóa. Cấu trúc này bổ sung khóa vật lý tách rời với dữ liệu. Tuy nhiên, việc bổ sung này đi kèm với một giá đắt, hiệu suất có thể còn tồi tệ hơn 10-100 lần so với phương pháp khác. Các tiêu chuẩn đã cho thấy một thông lượng giữa 440 và 1.100 hàng mã hóa mỗi giây. Một hệ thống với 12 máy chủ cơ sở dữ liệu thực hiện mã hóa 4.200 hàng mã hóa mỗi giây với năm dụng cụ mã hóa đính kèm mạng.

Có ba chi phí đi kèm với kiến trúc mạng này. Hãy cùng khám phá một ví dụ đơn giản để chứng minh các chi phí trên khi một người dùng yêu cầu 500.000 dòng dữ liệu được mã hóa:

Khi một người dùng yêu cầu dữ liệu an toàn, hệ thống an ninh quản lý tiến trình lấy dữ liệu được mã hóa từ cơ sở dữ liệu, đảm bảo yêu cầu là từ một người dùng có thẩm quyền, và thực hiện quá trình giải mã. Trong kiến trúc này, các tác nhân mã hóa xử lý các yêu cầu và khôi phục các dữ liệu được mã hóa từ CSDL. Nó sẽ gửi các dữ liệu được mã hóa qua mạng để được giải mã bởi các NAED. Bên trong NAED là khóa và các thuật toán để giải mã dữ liệu. Tuy nhiên, một khi giải mã, thông tin bản rõ cần phải được gửi lại đường truyền đến máy chủ CSDL. Điều này đòi hỏi chúng ta bảo mật lại thông tin trong quá trình chuyển, thường là thông qua một quá trình trao đổi an toàn như SSL. Khi dữ liệu tới tác nhân trên máy chủ CSDL, nó phải cho ra được bản rõ, và sau đó được phục vụ cho đến ứng dụng gọi đến.

1. Kiến trúc NAED có ba đặc điểm của mã hóa. Trong ví dụ trên, 500.000 dòng dữ liệu được gửi đi trên đường truyền được giải mã tại NAED. Các bản rõ được mã hóa sử dụng SSL để gửi lại qua mạng và giải mã ở các CSDL để được bản rõ phục vụ cho các ứng dụng.

2. Chi phí mạng được tính bằng việc gửi tất cả 500.000 hàng qua mạng để được giải mã bởi các NAED và sau đó phải trở lại trên mạng để các CSDL.

3. NAED là một thiết bị không trạng thái và cần phải được khởi tạo/thiết lập trước khi mỗi hàng được giải mã. Trong ví dụ đơn giản này, NAED được thiết lập 500.000 lần. Các thiết lập cần chi phí khá lớn.

Kiến trúc thiết bị mã hóa đính kèm mạng (NAED) đã được chứng minh trong các thử nghiệm, do mất ba loại chi phí nên tồi tệ hơn cấu trúc khác. Mỗi lần đi chuyển trên mạng là khoảng 1 phần nghìn giây cho mỗi hàng. Trong ví dụ trên đây sẽ mất  $500.000 \times 1\text{ms} = 500$  giây so với 1-25 giây với cấu trúc khác.

### 4.3. Hệ thống hybrid

Cấu trúc Hybrid kết hợp việc nâng cao hiệu suất của cấu trúc phần mềm với việc bổ sung an ninh cho thiết bị phần cứng. Một HSM, trong một số trường hợp, là một cách lý tưởng để bổ sung thêm bảo vệ cho các phân tử quan trọng nhất - các khóa

mã hóa. Các thiết bị HSM được chứng minh là nhanh và nhiều, tuyệt vời để lưu trữ những viên ngọc quý - các khóa mã hóa.

Việc thực hiện trong kiến trúc này là cơ bản giống với cấu trúc phần mềm trước đó, với một quá cảnh thường xuyên tới HSM để làm mới và lấy chìa khóa mã hóa tổng thể. Trong phần lớn thời gian xử lý, hiệu suất là giống với giải pháp phần mềm. Trong ví dụ 500.000 hàng của chúng tôi, ngược lại với cấu trúc NAED - nơi mà tất cả 500.000 hàng truyền đến NAED - dịch vụ mã hóa trong máy chủ CSDL truy cập các khóa từ HSM mỗi lần và sau đó tất cả các hoạt động mã hóa được hoàn thành trong CSDL bởi các dịch vụ phần mềm mã hóa.

Hệ thống Hybrid thực hiện quy trình phân phối có quy mô với số lượng các bộ vi xử lý và máy chủ CSDL có sẵn. Trong kiến trúc phần mềm máy chủ CSDL sẽ trở thành nền tảng cho các dịch vụ mã hóa. Khi các ứng dụng đòi hỏi thông tin an toàn, dịch vụ mã hóa yêu cầu các dữ liệu được mã hóa từ máy chủ CSDL, thực hiện giải mã cục bộ, trả về thông tin bản rõ cho các ứng dụng gọi đến. Tất cả chi phí mạng và mã hóa (ví dụ như SSL) đã được loại bỏ khỏi đường truyền, tối ưu hóa thời gian trả lời và thông lượng. Ngoài ra, vì nó không sử dụng một thiết bị phần cứng riêng biệt nên không có bất kỳ chi phí thiết lập. Trong ví dụ của chúng tôi, giải mã của 500.000 hàng được xử lý trong các máy chủ CSDL. Do sự giảm các vị trí mã hóa, loại bỏ các lưu lượng đường truyền, và chi phí thiết lập, nên hiệu suất rất cao. Trong ví dụ của chúng tôi 500.000 hàng, hiệu suất được cải thiện rất nhiều:  $500.000 \times 0,05 \text{ ms} = 25 \text{ * giây}$ .

SQL Server cho thấy thông lượng vào khoảng 3.000 đến 32.000 hàng được giải mã mỗi giây, tùy thuộc vào sự kết hợp tối ưu của mức mã hóa cột và mức mã hóa bảng, và số lượng dữ liệu bảng vùng đệm, SQL Server 2000 ban đầu kiểm tra sử dụng một hệ thống kiểm tra cấp thấp chạy Windows với một bộ xử lý 1,6 GHz, 1 GB bộ nhớ RAM vật lý, và 3 GB bộ nhớ RAM ảo.

Các tiêu chuẩn của DB2 của IBM cho thấy một thông lượng 187.000 dòng giải mã mỗi giây, với 20 người dùng đồng thời. Điều này cho khả năng giải mã 187.000 bảng CSDL hàng mỗi giây. Các bảng kiểm tra bao gồm 80 byte dữ liệu được mã hóa trong mỗi hàng. Chúng tôi bảo hòa tất cả sáu bộ vi xử lý RS6000 sử dụng 100% khi thử nghiệm với 1.000 người sử dụng đồng thời.

#### **4.4. Hạn chế số lượng các hoạt động mật mã**

Như đã đề cập trong thảo luận ở trên, mỗi hoạt động mã hóa có thêm chi phí. Có nhiều kỹ thuật, hỗ trợ trong các giải pháp để giới hạn số hoạt động cần thiết. Sử dụng các kỹ thuật cho biết sự khác biệt giữa chấp nhận được và không thể chấp nhận trên phương diện hiệu suất.

Việc lập chỉ mục, cho phép mã hóa dữ liệu được tìm kiếm mà không cần thiết của giải mã thành các bản rõ trước. Nhiều giải pháp vẫn yêu cầu các dữ liệu được giải mã trước khi được tìm kiếm. Điều này tạo ra một sự gia tăng lớn về số lượng các hoạt động mã hóa và do đó cản trở tới hiệu suất. Ngoài ra thêm một chỉ mục tìm kiếm tăng tốc giảm thời gian trả lời và số lượng hàng giải mã, từ 10 đến 30 lần cho một số các truy vấn khi so sánh với một giải pháp mà không được sử dụng một chỉ mục tìm kiếm tăng tốc cho các cột được mã hóa.

Tìm kiếm so khớp chính xác một giá trị được mã hóa trong một cột là có thể, với điều kiện là các vector khởi động cùng được sử dụng cho toàn bộ cột. Mặt khác, tìm kiếm so khớp một phần trên dữ liệu được mã hóa trong một cơ sở dữ liệu có thể là thử thách và có thể dẫn đến việc duyệt toàn bộ bảng nếu hỗ trợ tìm kiếm theo chỉ số không được sử dụng. Cột mã hóa có thể là một khóa chính hoặc một phần của một khóa chính, vì mã hóa một phần dữ liệu là ổn định (có nghĩa là nó luôn luôn tạo ra kết quả giống nhau), và không có hai phần riêng biệt của dữ liệu sẽ cho ra các bản mã hóa giống nhau, miễn là khóa và vectơ khởi động được sử dụng là nhất quán. Tuy nhiên, khi mã hóa toàn bộ cột của một cơ sở dữ liệu có sẵn, tùy thuộc vào phương pháp chuyển đổi dữ liệu, người quản trị có thể phải xóa những khóa chính đã có cũng như các khóa liên kết khác và tạo lại chúng sau khi dữ liệu được mã hóa. Vì lý do này, mã hóa cột là một phần của một ràng buộc khóa chính không được khuyến cáo nếu việc hỗ trợ tìm kiếm theo chỉ số trên dữ liệu mã hóa không được sử dụng. Tuy nhiên, sự quan tâm đặc biệt phải được thực hiện trong quá trình tạo khóa. Để chuyển đổi một bảng hiện có mà vẫn giữ các dữ liệu được mã hóa, tất cả các bảng mà nó có những ràng buộc trước tiên phải được xác định. Tất cả các bảng tham chiếu phải được chuyển đổi cho phù hợp. Trong một số trường hợp, các ràng buộc tham chiếu phải được tạm thời vô hiệu hóa hoặc xóa bỏ để cho phép di chuyển dữ liệu hiện có. Chúng có thể được kích hoạt hoặc tái tạo lại một khi dữ liệu cho tất cả các bảng liên quan được mã hóa. Do tính phức tạp này, mã hóa một cột mà là một phần của ràng buộc khóa ngoại không được khuyến cáo, nếu các công cụ triển khai tự động không được sử dụng. Không giống như các chỉ số và khóa chính, mã hóa các khóa ngoại thường không ảnh hưởng tới hiệu suất.

Một bước quan trọng trong việc đưa ra chiến lược mã hóa là xác định các dữ liệu cần được bảo vệ và các dữ liệu có thể tồn tại ở dạng bản rõ. Nếu bỏ qua bước này nhiều dữ liệu được mã hóa hơn so với yêu cầu. Mặc dù nó có vẻ vô hại, cung cấp nhiều bảo vệ hơn, nhưng mã hóa nhiều dữ liệu hơn tất yếu phải trả một giá cho hiệu suất hoạt động. Cấp độ mã hóa cột cần được cài đặt để hỗ trợ chính sách bảo mật dữ liệu.

## 7. KẾT LUẬN

Chúng tôi xác định hiệu suất là một vấn đề đặc biệt quan trọng thiết yếu để đánh giá các giải pháp khác nhau cho việc mã hóa cơ sở dữ liệu. Trong bài báo này, chúng tôi đã thảo luận về Hybrid, một giải pháp bảo mật CSDL được xây dựng trên nhiều hệ CSDL quan hệ lớn. Mô hình Hybrid đưa ra nhiều thách thức đáng kể trong đó có các chi phí bổ sung tìm kiếm trên dữ liệu được mã hóa đảm bảo sự riêng tư của dữ liệu, và quản lý của thành phần của cơ sở hạ tầng công nghệ thông tin. Chúng tôi đã giải quyết những vấn đề này và áp dụng nó vào trong CSDL thi trắc nghiệm online. Mô hình Hybrid nhấn mạnh một cách tiếp cận rộng cho vấn đề bảo mật dữ liệu và tính riêng tư của dữ liệu trong đó một quản trị viên an ninh bảo vệ sự riêng tư ở mức độ của các trường và bản ghi, và quản trị CSDL cung cấp cơ chế liên tục để tạo, lưu trữ, đảm bảo truy cập an toàn tới cơ sở dữ liệu. Một mô hình như vậy làm giảm bớt sự cần thiết cho các tổ chức mua phần cứng đắt tiền, đối phó với những thay đổi phần mềm, và thuê chuyên gia làm nhiệm vụ phát triển quản lý khóa mã hóa. Qua đánh giá với các chương trình mã hóa khác nhau chúng tôi thấy sự sụt giảm mạnh mẽ thời gian thực hiện truy vấn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. Davida, D. Wells, and J. Kam. A database encryption system with subkeys. *ACM Transactions on Database Systems*, 6(2), 1981.
- [2] DES. Data encryption standard. FIPS PUB 46, Federal Information Processing Standards Publication, 1977.
- [3] J. He and M. Wang. Encryption in relational database management systems. In *Proc. Fourteenth Annual IFIP WG 11.3 Working Conference on Database Security (DBSec'00)*, Schoorl, The Netherlands, 2000.
- [4] Mattsson, Ulf T., 'A DATABASE ENCRYPTION SOLUTION', *LinuxSecurity.com*, 28 July 2004, <http://www.linuxsecurity.com/content/view/116068/65/>
- [5] N. R. Adam and J. C. Wortman. Security-control methods for statistical databases. *ACM Computing Surveys*, 21(4):515– 556, Dec. 1989.
- [6] R. Agrawal and J. Kiernan. Watermarking relational databases. In *28th Int'l Conference on Very Large Databases*, Hong Kong, China, August 2002.
- [7] T. F. Lunt. A survey of intrusion detection techniques. *Computer & Security*, 12(4), 1993.

## DATA ENCRYPTION - BALANCE BETWEEN SECURITY AND PERORMANCE

Le Dinh Nghiep, Trinh Thi Phu, Le Van Hao

### ABSTRACT

*Developing a database encryption strategy is necessary to consider the balance between security requirements and the desire for high performance. Encryption at the database level, versus application and file level is an ideal approach to protect sensitive data and optimize performance. Relying on perimeter security and database access control is not adequate security. Packaged database encryption solutions have proven to be the best alternative. This is a specialized and complex solution, if internal resources do not have the cryptography expertise in relation to information technology environment, outside expertise should be used to ensure superior performance. This paper reviews the performance aspects of topologies for database encryption.*

**Key word:** Performance, Database Security, Encryption, Privacy.