

CHẾ TẠO CẢM BIẾN PHA LỎNG, PHA HƠI DỰA TRÊN CẤU TRÚC QUANG TỬ DÙNG ĐỂ PHÁT HIỆN DUNG MÔI Ở NỒNG ĐỘ THẤP

Đỗ Thùy Chi^{1*}, Nguyễn Thúy Vân²

¹Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên,

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TÓM TẮT

Trong bài báo này chúng tôi trình bày về thực nghiệm xây dựng hệ đo cảm biến pha lỏng và pha hơi dựa trên buồng vi cộng hưởng 1D làm bằng silic xốp, so sánh các kết quả thu được thông qua phép đo một số dung môi thông dụng như ethanol, methanol. Nếu định nghĩa giới hạn phát hiện (LOD- Limit of Detection) là nồng độ nhỏ nhất của chất cần phân tích mà phương pháp phân tích có thể phát hiện được. Giá trị giới hạn phát hiện (LOD) được tính bằng tỷ số giữa độ phân giải của hệ đo và độ nhạy của cảm biến. Các giá trị LOD đối với cảm biến pha lỏng và pha hơi do chúng tôi chế tạo trong phép đo xác định nồng độ ethanol trong nước lần lượt tương ứng là 0,3% và 0,04%. Giá trị LOD đối với cảm biến pha hơi đối với mẫu cảm biến chúng tôi chế tạo dùng để đo nồng độ methanol trong rượu thương mại là 0,06% và 0,04% tương ứng với hai nhiệt độ 55°C, 60°C và vận tốc dòng khí được giữ không đổi là $V = 6$ l/h. Như vậy, mẫu cảm biến mà chúng tôi chế tạo được thỏa mãn điều kiện có thể xác định nồng độ rất thấp của ethanol trong nước, xác định nồng độ methanol có trong rượu thương mại với LOD đạt ngưỡng an toàn thực phẩm là 0.1%.

Từ khóa: Silic xốp, buồng vi cộng hưởng, cảm biến quang, dung môi

MỞ ĐẦU

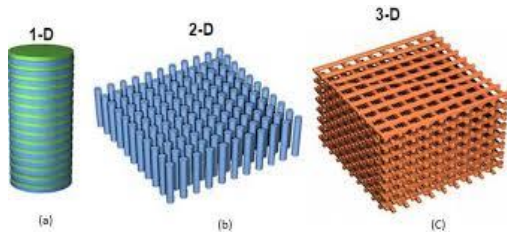
Dung môi hữu cơ hiện nay đang được sử dụng rất rộng rãi cả trong công nghiệp và trong các lĩnh vực của đời sống. Rất nhiều các dung môi hữu cơ là các chất hóa học nguy hiểm và độc hại có thể gây ô nhiễm môi trường và gây hại đến sức khỏe của con người dù ở nồng độ rất thấp [1]. Ví dụ như methanol có thể gây tổn thương võng mạc, tổn thương thần kinh thị giác dẫn đến mù lòa chỉ với nồng độ vài phần trăm trong rượu [2]. Do đó, việc tìm ra các phương pháp có độ chính xác cao và giá thành thấp để xác định nồng độ của các dung môi hữu cơ trong công nghiệp, y tế, thực phẩm, môi trường được các nhà khoa học quan tâm. Hiện nay, trên thế giới, các phương pháp phân tích sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng, sắc ký lỏng hiệu năng cao [3-4] là các phương pháp hữu hiệu để phân tích định lượng các thành phần với nồng độ cực nhỏ. Các phương pháp này đã đóng vai trò chủ đạo trong phân tích dư lượng các chất hữu cơ hòa tan với nồng độ thấp. Tuy nhiên, các phương pháp này có một số nhược điểm là thời gian

phân tích khá lâu, quy trình phân tích phức tạp, đòi hỏi nhiều kỹ năng khi phân tích. Các cảm biến quang dựa trên vật liệu Silic xốp có kích thước nhỏ gọn, độ nhạy cao, giá thành rẻ và không sử dụng nguồn điện trong cảm biến, vì vậy độ an toàn trong sử dụng rất cao. Có rất nhiều các nghiên cứu về các cảm biến Silic xốp dựa trên cấu trúc quang tử 1D để nhận biết các dung môi hữu cơ pha lỏng [5-6] và pha hơi [7] đã được công bố. Tuy nhiên số lượng các công bố về phát hiện dung môi hữu cơ ở nồng độ thấp vẫn còn hạn chế. Trong bài báo này chúng tôi trình bày về các kết quả thực nghiệm sử dụng buồng vi cộng hưởng 1D trên nền silic xốp làm cảm biến pha lỏng và pha hơi để đo nồng độ một số dung môi thông dụng như ethanol, methanol.

CƠ SỞ CỦA HỆ THỐNG CẢM BIẾN DỰA TRÊN CẤU TRÚC QUANG TỬ

Tinh thể quang tử (PC) là một cấu trúc tuần hoàn trong không gian của vật liệu, với các hằng số điện môi khác nhau sắp xếp tuần hoàn xen kẽ nhau, có chiết suất thay đổi theo chu kỳ trên một thang chiều dài, có thể so sánh được với bước sóng ánh sáng.

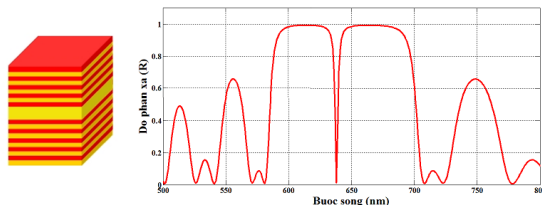
* Tel: 0989 200314, Email: dothuychi@dhsptn.edu.vn



Hình 1. Cấu trúc PC 1D, 2D, 3D

Buồng vi cộng hưởng một chiều (bộ lọc Fabi – Perot) có cấu trúc của PC 1D trong đó tồn tại một khuyết tật nên làm mất tính chất tuần hoàn của PC.

Cấu trúc của buồng vi cộng hưởng bao gồm hai tấm gương phản xạ Bragg (DBR) nằm đối xứng nhau qua lớp đệm không gian.



Hình 2. Buồng vi cộng hưởng một chiều và phổ phản xạ tương ứng

Nguyên nhân hình thành buồng vi cộng hưởng 1D: Trong các tinh thể photonic, sự tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc tuần hoàn cũng dẫn đến các mức năng lượng được phép trong vùng cấm quang, hoặc nói một cách khác là, dẫn đến các mode truyền trong vùng các tần số bị cấm trong điều kiện bình thường. Hình 2 trình bày cấu trúc của một buồng vi cộng hưởng 1D và phổ phản xạ tương ứng cho thấy một bước sóng cộng hưởng hẹp ở giữa đỉnh phản xạ cực đại.

Phương pháp ăn mòn điện hoá phiên silic là một trong các phương pháp chế tạo tinh thể quang tử và buồng vi cộng hưởng một chiều. Phương pháp này cho phép điều khiển tương đối chính xác chiết suất và độ dày các lớp xếp nhằm tạo ra các PC 1D có cực đại phản xạ ở bước sóng mong muốn. Bằng việc điều khiển chính xác độ dày và chiết suất của các lớp xếp thông qua điều khiển các thông số như mật độ dòng ăn mòn và thời gian ăn mòn của quá trình điện hoá, chúng ta có thể tạo ra các PC 1D hoạt động trong một dải bước sóng

rộng từ nhìn thấy đến vùng hồng ngoại gần và cả hồng ngoại xa. Ngoài ra, sử dụng phương pháp này chúng ta có thể chủ động tạo ra các khuyết tật về cấu trúc để tạo thành các buồng vi cộng hưởng làm cơ sở cho việc chế tạo các cảm biến quang tử.

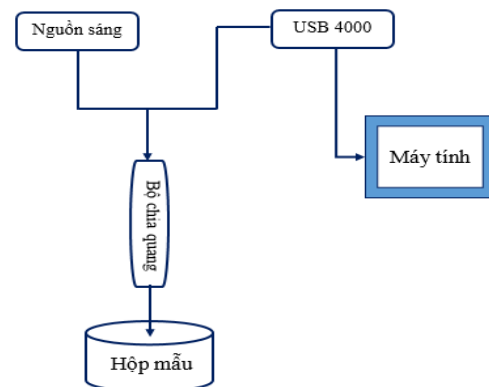
Khi tiếp xúc với dung môi chất phân tích, bước sóng cộng hưởng của buồng vi cộng hưởng 1D bị dịch chuyển về phía bước sóng dài do phân tử dung môi lấp đầy các lỗ xốp làm chiết suất hiệu dụng trung bình của buồng vi cộng hưởng tăng. Tùy thuộc vào mức độ dịch của bước sóng cộng hưởng, đối chiếu với đường phụ thuộc của độ dịch bước sóng vào nồng độ chất phân tích rút ra từ thực nghiệm, chúng ta có thể xác định được nồng độ của chất cần phân tích với độ chính xác cao.

THỰC NGHIỆM

Quy trình chế tạo buồng vi cộng hưởng 1D bằng phương pháp ăn mòn điện hóa phiên silic

Quy trình chế tạo buồng vi cộng hưởng 1D đã được chúng tôi trình bày cụ thể trong các nghiên cứu trước đây [8-9]. Bài báo này tập trung vào các kết quả thu được khi ứng dụng các buồng vi cộng hưởng 1D chế tạo được để làm cảm biến pha lỏng và pha hơi dùng để phát hiện dung môi ethanol và methanol ở nồng độ thấp và so sánh giữa hai loại cảm biến này.

Sơ đồ hệ đo cảm biến pha lỏng dựa trên buồng vi cộng hưởng 1D



Hình 3. Sơ đồ hệ đo nồng độ dung môi bằng cảm biến pha lỏng

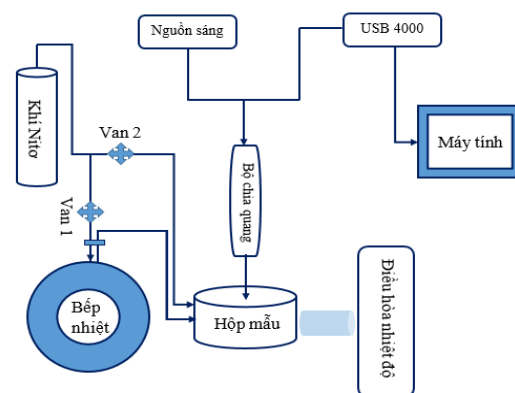
Quy trình đo được bắt đầu sau khi sấy khô bộ cảm biến và hút chân không để loại bỏ độ ẩm, tạp chất bám vào bề mặt của bộ cảm biến. Một lượng dung dịch dung môi ethanol hoặc methanol (khoảng 10 μ l) được nhỏ lên bề mặt của cảm biến. Sau đó chúng tôi phủ một lam kính thủy tinh mỏng trong suốt lên trên mẫu để tránh sự tán xạ của ánh sáng phản xạ từ mẫu. Ánh sáng đa sắc từ một đèn Halogen (HL-2000 Ocean Optics) được dẫn tới lõi vào của bộ chia quang 50/50 làm bằng sợi quang đa mode. Ánh sáng sau khi phản xạ trên bề mặt của hộp mẫu được dẫn ra một nhánh khác của bộ chia đã được kết nối với máy đo phổ (USB-4000, Ocean Optics) có vùng phổ làm việc từ 300 nm đến 1100 nm và độ phân giải quang học cỡ 0,02 nm. Độ dịch bước sóng của cảm biến dựa trên buồng vi cộng hưởng khi được nhúng trong dung dịch chất phân tích được ghi nhận và thể hiện trên máy tính được kết nối với máy đo phổ USB-4000.

Mỗi kết quả thực nghiệm là trung bình của mười lần đo độc lập, sau khi đo xong, bộ cảm biến sẽ được rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ hoàn toàn phân tử chất lỏng dung môi ra khỏi lỗ xốp rồi sấy khô. Chúng tôi quan sát thấy bước sóng cộng hưởng của cảm biến lại quay về nguyên vị trí ban đầu và lần đo sau được lặp lại giống quá trình đo lần trước.

Sơ đồ hệ đo cảm biến pha hơi dựa trên buồng vi cộng hưởng 1D

Hình 4 trình bày hệ đo cảm biến pha hơi dựa trên buồng vi cộng hưởng 1D. Trong sơ đồ trên hệ đo được cấu tạo bởi: nguồn sáng là 1 đèn halogen đi qua một bộ lọc quang và được hội tụ vào đầu một sợi quang đơn mode và đi đến bộ chia USB-4000. Sau đó ánh sáng sẽ được chiếu lên bề mặt của cảm biến cần đo. Ánh sáng phản xạ trở lại được thu góp bởi sợi quang đa mode của bộ chia USB-4000 và đưa vào máy tách phổ. Khóa 1 ở đây dùng để điều khiển vận tốc của dòng khí qua bộ đo lưu lượng để dẫn khí vào bình dung dịch. Khóa 2 chỉ được mở khi muốn thổi khí từ bơm để làm sạch mẫu và đưa mẫu về trạng thái ban đầu.

Máy điều nhiệt ở đây có thể điều chỉnh nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 100°C.



Hình 4. Sơ đồ hệ đo nồng độ dung môi bằng cảm biến pha hơi dùng hiệu ứng nhiệt độ và áp suất hơi riêng phần

Việc đo mẫu được thực hiện sau khi làm sạch bộ cảm biến và hút chân không để loại bỏ độ ẩm, tạp chất bám vào bề mặt cảm biến. Một lượng dung dịch ethanol và methanol cần đo được cho vào bình chứa dung dịch. Sau đó thiết lập nhiệt độ ở bếp nhiệt ở nhiệt độ cần đo. Điều chỉnh lượng khí thổi vào ở khóa 2 thông qua bộ đo lưu lượng để xác định chính xác lượng khí cần thổi. Mỗi kết quả thực nghiệm là trung bình của các lần đo khác nhau. Sau khi đo, mở khóa 1 để khí từ bơm được thổi trực tiếp vào buồng chứa mẫu và làm sạch và khô mẫu. Chúng tôi quan sát thấy bước sóng cộng hưởng của cảm biến lại quay về vị trí ban đầu.

CÁC KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

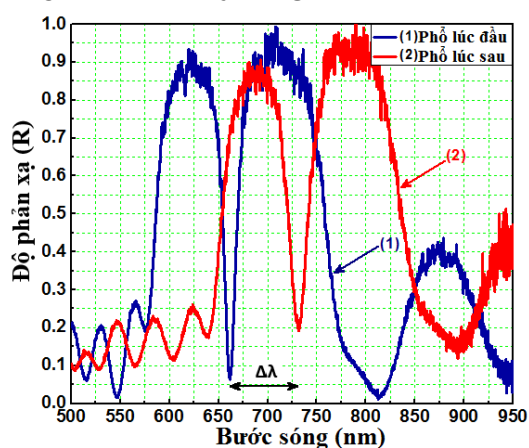
Các buồng vi cộng hưởng 1D được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn điện hóa phiên silic



Hình 5. Ảnh chụp các mẫu buồng vi cộng hưởng 1D hoạt động trong vùng nhìn thấy ở các bước sóng cộng hưởng khác nhau

Hình 5 là ảnh chụp các mẫu buồng vi cộng hưởng 1D do chúng tôi chế tạo hoạt động trong vùng nhìn thấy. Hình 6 thể hiện phổ phản xạ của buồng vi cộng hưởng 1D trước và sau khi tiếp xúc với chất phân tích.

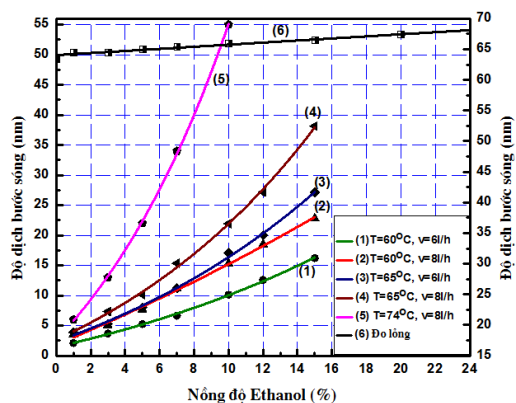
Độ dịch bước sóng cộng hưởng phụ thuộc vào mức độ thâm nhập và chiết suất của chất cần phân tích, các tính toán về chiết suất hiệu dụng được trình bày trong tài liệu [10].



Hình 6. Phổ phản xạ của buồng vi cộng hưởng 1D trước và sau khi tiếp xúc với chất phân tích

Sử dụng cảm biến quang tử xác định Ethanol ở nồng độ thấp

Các kết quả thực nghiệm sử dụng cảm biến quang tử đã chế tạo xác định nồng độ Ethanol của chúng tôi được trình bày trong Hình 7.



Hình 7. Độ dịch bước sóng của cảm biến quang tử phụ thuộc vào nồng độ Ethanol đối với pha lỏng (đường cong 6) và pha hơi (đường cong từ 1 đến 5) khi nhiệt độ dung dịch T và vận tốc của dòng khí V là các tham số

Hình 7 trình bày sự phụ thuộc của độ dịch bước sóng vào nồng độ Ethanol sử dụng cảm biến buồng vi cộng hưởng 1D pha lỏng và pha hơi. Các đường thực nghiệm từ số 1 đến 5 nhận được từ phép đo áp suất hơi riêng phần với các tham số là nhiệt độ dung dịch và tốc độ dòng khí tuân theo quy luật hàm exponential. Từ các đường cong thực nghiệm 2, 4, 5 khi T nhận các giá trị là 60°C, 65°C, 74°C và V được giữ không đổi là 8l/h và các đường cong 1, 2 khi V nhận các giá trị tương ứng là 6 l/h và 8 l/h với T được giữ không đổi ở 60°C, ta có nhận xét sau: (i) Khi tăng nồng độ của dung dịch ethanol hoặc với vận tốc dòng khí V càng lớn, nhiệt độ dung dịch T càng lớn thì càng làm tăng độ dịch bước sóng của buồng vi cộng hưởng ($\Delta\lambda$) và do đó tăng độ nhạy của phép đo. (ii) Sự thay đổi nhiệt độ (T) ảnh hưởng lên $\Delta\lambda$ mạnh hơn so với thay đổi vận tốc dòng khí (V).

Như vậy, với việc thay đổi một khoảng nhiệt độ rất nhỏ thì độ dịch của bước sóng cũng sẽ khá lớn, do đó có thể sử dụng cách làm này khi muốn xác định sự thay đổi nồng độ dung dịch ở mức rất nhỏ.

Đường thực nghiệm số 6 nhận được từ phép đo lỏng, tuân theo quy luật hàm tuyến tính, có nhận xét sau: Khi tăng nồng độ của dung dịch sẽ làm tăng độ dịch bước sóng của buồng vi cộng hưởng ($\Delta\lambda$) và do đó tăng độ nhạy của phép đo.

Nếu định nghĩa Giới hạn phát hiện (LOD- Limit of Detection) là nồng độ nhỏ nhất của chất cần phân tích mà phương pháp phân tích có thể phát hiện được. Giá trị giới hạn phát hiện (LOD) được tính bằng tỷ số giữa độ phân giải của hệ đo và độ nhạy của cảm biến. Với độ nhạy của cảm biến được tính chính là độ dốc của phổ thực nghiệm của thu được. Xác định giá trị LOD cho phép đo lỏng và áp suất hơi riêng phần với độ phân giải của máy phổ là 0,1 nm/% như sau:

- *Đo lỏng*: Trong hình 7, trên đường thực nghiệm số (6), tại điểm số 3 và số 4 độ nhạy nhận được của phép đo là 0,34 (nm/1 đơn vị

nồng độ) từ đó xác định được LOD tương ứng là 0,3%.

- *Đo áp suất hơi riêng phần*: Trong hình 7, trên đường thực nghiệm số (4) với nhiệt độ dung dịch $T = 65^{\circ}\text{C}$, vận tốc dòng khí là $V = 8 \text{ l/h}$, tại điểm số 5 và số 6 độ nhạy nhận được của phép đo là 2,69 (nm/1 đơn vị nồng độ), từ đó xác định được LOD tương ứng là 0,04%.

So sánh kết quả thực nghiệm nhận được từ hai phép đo pha lỏng và pha hơi chúng tôi nhận thấy, nếu sử dụng phép đo áp suất hơi riêng phần sẽ giảm đi được giới hạn đo tương ứng là 7,8 lần so với sử dụng phép đo pha lỏng. Do độ dịch chuyển bước sóng cộng hưởng phụ thuộc vào T và V nên bằng cách thay đổi hai tham số này có thể điều chỉnh được nồng độ đo và hạ thấp hơn nữa giá trị LOD.

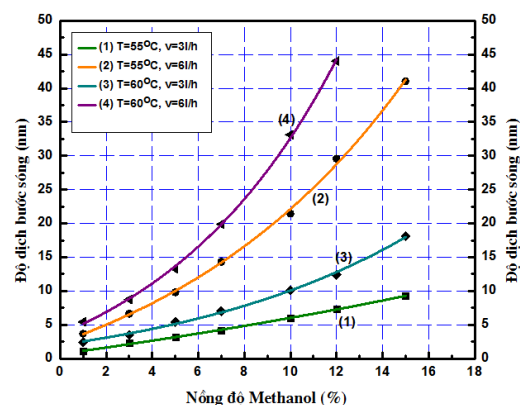
Như vậy mẫu cảm biến mà chúng tôi chế tạo được, thỏa mãn điều kiện có thể xác định được nồng độ rất thấp của ethanol, mẫu cảm biến này có thể được sử dụng để xác định nồng độ ethanol có trong hơi thở người.

Xác định nồng độ Methanol trong rượu thương mại với LOD đạt ngưỡng an toàn thực phẩm bằng phép đo áp suất hơi riêng phần

Việt Nam là một nước nông nghiệp nên việc sản xuất rượu vẫn còn rất thủ công, nhằm đem lại lợi nhuận kinh tế cao, các cơ sở sản xuất đã không ngần ngại sử dụng cồn công nghiệp – Methanol vượt quá quy định của Nhà nước. Mỗi loại rượu đều có quy định về quy chuẩn kỹ thuật về các chỉ tiêu hóa học riêng do Bộ Y tế phối hợp với Cục An toàn vệ sinh thực phẩm (VFA) ban hành với nồng độ methanol $<0,1\%$, nghĩa là 1000 ml rượu chỉ có dưới 1ml methanol. Chúng tôi đã đề xuất phương pháp xác định nồng độ methanol trong rượu bằng cách sử dụng cảm biến buồng vi cộng hưởng 1D pha hơi.

Trong hình 8, trên đường thực nghiệm số 2 và 3 với nhiệt độ dung dịch T tương ứng là 55°C , 60°C và vận tốc dòng khí được giữ không đổi là $V = 6 \text{ l/h}$ độ nhạy nhận được của phép đo là 1,553 và 2,269 (nm/1 đơn vị nồng độ), từ đó xác định được LOD tương ứng là 0,06%,

0,04%. Với việc thay đổi các tham số nhiệt độ dung dịch T và thể tích V có thể hạ thấp giá trị LOD.



Hình 8. Phép đo áp suất hơi riêng phần phát hiện dung môi methanol ở nồng độ thấp, khi nhiệt độ dung dịch T và vận tốc của dòng khí V như là các tham số

Như vậy phép đo này cho phép xác định nồng độ methanol trong rượu thương mại với LOD đạt ngưỡng an toàn thực phẩm 0,1%.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã xây dựng thành công sơ đồ hệ đo lỏng, đo hơi riêng phần dùng để phát hiện dung môi hữu cơ ở nồng độ thấp.

Kết quả thực nghiệm thu được là hoàn toàn phù hợp với lý thuyết. So sánh các kết quả thực nghiệm cho thấy phép đo áp suất hơi riêng phần cho chỉ số phát hiện LOD thấp hơn phép đo lỏng.

Mẫu cảm biến mà chúng tôi chế tạo được thỏa mãn điều kiện có thể phát hiện được nồng độ rất thấp của ethanol trong nước, có thể ứng dụng phép đo này để xác định được nồng độ ethanol có trong hơi thở người; phát hiện nồng độ methanol trong rượu thương mại với LOD đạt ngưỡng an toàn thực phẩm 0,1%.

Phương pháp sử dụng cảm biến quang dựa trên cấu trúc buồng vi cộng hưởng quang tử một chiều đáp ứng yêu cầu: phát hiện nhanh, an toàn, dễ chế tạo, giá thành rẻ, diện tích bề mặt hiệu dụng lớn và có độ nhạy cao. Chúng tôi hi vọng rằng có thể ứng dụng kết quả nghiên cứu này vào thực tế và được sử dụng rộng rãi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mckee RH, Adenuga MD, Carrillo JC, "Characterization of the toxicological hazards of hydrocarbon solvents", Crit Rev Toxicol., 45(4), 2015, p273-365.
2. Gupta N, Ashok Sonambekar A, Kumar Daksh S, et al., "A rare presentation of methanol toxicity, Ann Indian Acad Neurol., 16(2), 2013, p249-251.
3. F. Hernández, J.V. Sancho, and O.J. Pozo, "Critical review of the application of liquid chromatography/mass spectrometry to the determination of pesticide residues in biological samples". Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005. 382(4): p. 934-946.
4. K. Buonasera, G. D'Orazio, S. Fanali, P. Dugo, and L. Mondello, "Separation of organophosphorus pesticides by using nano-liquid chromatography". Journal of Chromatography A, 2009. 1216(18): p. 3970-3976.
5. Mishra V, Patel PN, Tiwari V, "Nanoporous silicon microcavity based optical sensor to detect adulteration of petrol by organic solvents", Opt Quantum Electron., 47(7), 2015, p.2299-2310.
6. Moretti L, Rea I, Stefano D, et al., "Periodic versus aperiodic: enhancing the sensitivity of porous silicon based optical sensors", Appl Phys Lett., 90(19), 2007, p191112.
7. Hasar UC, Ozbek IY, Cavusoglu B, et al., "Identification of gases by porous optical sensors using reflectivity difference and wavelength shift", IEEE Photonics Technol Lett., 27(6), 2015, p596-599.
8. H. Bui, V.H. Pham, V.D. Pham, T.B. Pham, T.H.C. Hoang, T. C. Do, T. V. Nguyen, "Development of nano-porous silicon photonic sensors for pesticide monitoring", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol.13, No.1, January-March 2018, p 57-65.
9. Huy Bui, Văn Hoi Pham, Van Dai Pham, Thi Hong Cam Hoang, Thanh Binh Pham, Thuy Chi Do, Quang Minh Ngo, Thuy Van Nguyen, "Determination of low solvent concentration by nano- porous silicon photonic sensors using volatile organic compound method", Environmental technology, 2018 May 16:1-9. doi: 10.1080/09593330.2018.1474268.
10. Sharon M. Weiss, (2005), "Tunable porous silicon photonic bandgap structures", University of rochester, New York, p17.

SUMMARY

FABRICATION OF GAS AND LIQUID SENSORS BASED ON 1D MICRO-CAVITIES TO DETECT SOLVENTS IN LOW CONCENTRATIONS**Do Thuy Chi^{1*}, Nguyen Thuy Van²**¹Thai Nguyen University of Education²Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology

In this paper we present the experimental setup of a liquid and vapor phase sensing system based on a porous silicon 1D resonator, comparing the results obtained by measuring some of the solvent such as ethanol, methanol. If we define the Limit Of Detection (LOD) is the smallest concentrations of substances to be analyzed that analytical methods can detect. LOD is calculated as the ratio between the resolution of the measurement system and the sensitivity of the sensor. The LOD values for the liquid and vapor phase sensors we produce in the determination of the ethanol concentration in water are respectively 0.3% and 0.04%. The LOD values for the vapor phase sensors for the sample we fabricated for measuring commercial alcohol concentrations is 0.06% and 0.04% for two temperatures of 55 °C, 60 °C when the gas flow velocity is kept constant ($v = 6$ l/h). Thus, the sensor pattern we fabricated were able to determine the very low concentration of ethanol in water, determining the concentration of methanol contained in commercial alcohol with LOD reaching the food safety threshold of 0.1%.

Keywords: porous silicon, resonant chamber, optical sensor, solvent

Ngày nhận bài: 17/8/2018; Ngày phản biện: 11/9/2018; Ngày duyệt đăng: 12/10/2018

* Tel: 0989 200314, Email: dothuychi@dhsptn.edu.vn