



## Tổng hợp polymer in dấu phân tử ciprofloxacin bằng phương pháp polymer hoá kết tủa Synthesis of ciprofloxacin imprinted polymer by using precipitation polymerization technique

Vương Bùi Nhật Thảo<sup>1</sup>, Đồng Thị Ánh Ngọc<sup>1</sup>, Đỗ Minh Huy<sup>2</sup>, Thạch Út Đồng<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Dược, Trường Đại học Tôn Đức Thắng, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>2</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

\*Email: [thachutdong@tdtu.edu.vn](mailto:thachutdong@tdtu.edu.vn)

### ARTICLE INFO

Received: 15/10/2023

Accepted: 26/12/2023

Published: 30/3/2024

#### Keywords:

Ciprofloxacin, molecularly imprinted polymer, selective adsorption

### ABSTRACT

Ciprofloxacin imprinted polymers have garnered significant attention due to the high demand for application in the monitoring of antibiotics. This study focuses on the synthesis and selective adsorption properties of ciprofloxacin imprinted polymers. The polymers were synthesized via precipitation polymerization technique. Optimal condition was achieved using acetonitrile:water (8:2, v/v) and a molar ratio of ciprofloxacin:acid methacrylic:ethylene glycol dimethacrylate of 1:6:30. Physicochemical characterization utilizing FT-IR, TGA-DSC, SEM, and N<sub>2</sub> adsorption isotherm confirmed the desired properties of the polymer. Adsorption properties (kinetic, pH, and isotherm) indicated selective adsorption of ciprofloxacin onto the imprinted polymer with an imprinting factor of 1.34 and adsorption capacity up to 11.6 mg g<sup>-1</sup>. These findings underscore the potential of the ciprofloxacin imprinted polymer as a stationary phase for solid-phase extraction columns.

### 1. Giới thiệu chung

Fluoroquinolone là một nhóm thuốc kháng khuẩn được sử dụng rộng rãi để điều trị các bệnh nhiễm trùng khác nhau trong chăn nuôi thú y, thủy sản và cả cho người. Việc lạm dụng fluoroquinolone đã tăng lên trong những năm gần đây, và trong số đó, ciprofloxacin (CIP) là một kháng sinh đang được sử dụng rộng rãi nhất trên thế giới [1]. Tuy nhiên, việc sử dụng CIP trong chăn nuôi và thủy sản có thể dẫn đến dư lượng của chúng trong thực phẩm có nguồn gốc động vật, có thể gây ra nhiều mối đe dọa về sức khỏe cho người tiêu dùng. Do đó, nghiên cứu và phát triển các phương pháp phân tích có độ nhạy và độ chọn lọc cao để kiểm soát dư lượng CIP là rất cần thiết. Hiện nay, sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong phân

tích CIP, chủ yếu ghép với các đầu dò quỳnh quang (UV) và khối phổ (MS). Mẫu phân tích có thể được xử lý bằng các phương pháp như chiết lỏng lỏng, chiết pha rắn, chiết ái lực miễn dịch, chiết hấp phụ thanh khuấy, chiết pha rắn từ tính, vi chiết phân tán lỏng lỏng. Trong đó, chiết lỏng lỏng, chiết pha rắn và chiết ái lực miễn dịch là các phương pháp xử lý mẫu thông dụng nhất [2]. Tuy nhiên, chiết lỏng lỏng thì rất tốn thời gian và tiêu thụ một lượng rất lớn dung môi hữu cơ độc hại [3]. Chiết pha rắn là phương pháp xử mẫu được sử dụng rộng rãi nhờ vào tính đơn giản, nhanh, sử dụng ít dung môi hữu cơ và có nhiều vật liệu hấp phụ như C<sub>8</sub>, C<sub>18</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, và SiO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, các chất hấp phụ này không có tính chọn lọc, bị nhiễu bởi nền mẫu và có khả năng tái sử dụng thấp. Chiết ái lực miễn dịch có thể hấp phụ đặc hiệu chất phân tích và có thể tái sử dụng, nhưng vẫn có

nhiều nhược điểm như khó bảo quản và chi phí sản xuất cao [2].

Polymer in dầu phân tử (MIP) là một thể hệ chất hấp phụ chọn lọc thông minh và hiệu quả, loại vật liệu tổng hợp này có khả năng hấp phụ chọn lọc phân tử mục tiêu so với các phân tử có cấu trúc tương tự khác. Các vật liệu này được tổng hợp để có khả năng tạo liên kết chọn lọc tương đương với các thụ thể tự nhiên, và đó cũng là lý do tại sao loại vật liệu này còn được gọi là các “kháng thể nhựa”. Kể từ khi lần đầu tiên được tổng hợp vào năm 1999 bởi Anderson và cộng sự [4], polymer in dầu phân tử ngay lập tức thu hút rất nhiều sự quan tâm của nhà nghiên cứu nhờ vào khả năng hấp phụ chọn lọc và tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xử lý mẫu trong phân tích kiểm nghiệm [5,6], xử lý nước [7], và cảm biến sinh-hóa học [6]. MIP được tổng hợp bằng phương pháp copolymer hóa monomer chức năng và monomer khâu mạng dưới sự hiện diện của phân tử mẫu là chất phân tích mục tiêu. Sau khi các phân tử mẫu được loại bỏ, vô số các khoang ba chiều còn lại trên nền polymer có thể hấp phụ chọn lọc đặc hiệu các phân tử mẫu và các dẫn xuất có cấu trúc tương tự với chất cần phân tích. Hơn nữa, MIP có thể chịu đựng các điều kiện khắc nghiệt như pH quá cao hoặc quá thấp, áp suất và nhiệt độ cao. Do đó có MIP khả năng tái sử dụng lên đến hàng trăm lần [8]. Nhờ vào các tính chất đặc biệt này, MIP đã được sử dụng để làm sạch các chất phân tích từ nhiều mẫu khác nhau [9,10]. MIP sẽ là một chất hấp phụ chọn lọc đầy hứa hẹn trong lĩnh vực hấp phụ chọn lọc chất phân tích trong quá trình xử lý mẫu.

Trong những năm gần đây, MIP đã được nghiên cứu để chiết chọn lọc một số họ kháng sinh như tetracycline, chlorophenicol [9,11-13] và fluoroquinolone [2,3]. Năm 2007 Turiel và cộng sự báo cáo việc sử dụng MIP để hấp phụ chọn lọc ciprofloxacin ứng dụng trong phân tích mẫu đất [1]. Prieto và cộng sự đã sử dụng phân tử mẫu ciprofloxacin để tổng hợp MIP ứng dụng cho phân tích một số kháng sinh trong họ fluoroquinolone như norfloxacin và ofloxacin trong mẫu nước [14]. Gần đây, Mirzajani và cộng sự đã báo cáo việc sử dụng MIP để hấp phụ chọn lọc các kháng sinh thuộc họ fluoroquinolone trong phân tích các mẫu sinh học phức tạp như huyết tương, huyết thanh và nước tiểu [3].

Trong nghiên cứu này, polymer in dầu phân tử ciprofloxacin sẽ được tổng hợp bằng phương pháp polymer hoá kết tủa sử dụng acid methacrylic và 2-vinylpyridine là monomer chức năng, ethylene glycol dimethacrylate là chất khâu mạng. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ chọn lọc của polymer in dầu như monomer chức năng, dung môi tổng hợp sẽ được khảo

sát tối ưu. Tính chất hoá lý của polymer in dầu sẽ được phân tích bằng các phương pháp hoá lý hiện đại như FT-IR, TGA-DSC, SEM, và đường cong đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp  $N_2$ . Các tính chất hấp phụ của vật liệu như động học, ảnh hưởng pH và đường hấp phụ đẳng nhiệt ciprofloxacin trên polymer in dầu sẽ được khảo sát. Các kết quả nghiên cứu sẽ góp phần mở rộng ứng dụng polymer in dầu phân tử trong chế tạo cột chiết pha rắn ứng dụng trong phân tích kháng sinh.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất

Ciprofloxacin 98.0%, acid methacrylic acid (MAA) 99%, 2-vinylpyridine (2-VP) 97%, ethylene glycol dimethacrylate (EDGMA) 98%, và azobisisobutyronitrile (AIBN) nồng độ 12% (kl/kl) trong acetone được mua từ Sigma-Aldrich, Mỹ. Acetonitrile, methanol, acid acetic acid, acid phosphoric acid, và triethylamine tinh khiết phân tích được mua từ nhà cung cấp Merck, Mỹ.

### Tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp polymer được tiến hành tham khảo phương pháp tổng hợp đã được công bố của nhóm nghiên cứu [15,16]. Cụ thể, ciprofloxacin hydrochloride (1 mmol), acid methacrylic (6.0 mmol) và 50 mL acetonitrile :  $H_2O$  (8:2, v/v) được cho vào một bình thủy tinh nâu có nút vặn. Hỗn hợp phản ứng sau đó được siêu âm trong 15 phút để thu được dung dịch trong suốt và giữ trong tủ lạnh ở 4 °C qua đêm để hình thành phức tiền polymer hoá. Sau đó, ethylene glycol dimethacrylate (30 mmol) và azobisisobutyronitrile (20 mg) được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Bình phản ứng được sục khí argon trong 10 phút để loại bỏ hoàn toàn oxy trong hỗn hợp phản ứng. Quá trình polymer hoá được khơi mào ở 60 °C trong 24 giờ trong bể điều nhiệt. Hạt polymer thu được sẽ được rửa nhiều lần bằng methanol : acid acetic (9:1, v/v) để loại bỏ tác chất không phản ứng và ciprofloxacin. Dung dịch sau rửa sẽ được kiểm tra bằng HPLC-UV cho đến khi không còn phát hiện ciprofloxacin. Cuối cùng, polymer in dầu thu được sẽ được sấy ở 110 °C trong 6 giờ. Polymer không in dầu (NIP) tương ứng sẽ được tổng hợp trong cùng điều kiện để làm vật liệu so sánh nhưng không có sự hiện diện của phân tử mẫu.

### Phương pháp phân tích

Phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FT-IR) được phân tích trên thiết bị ATR-FTIR FT/IR6600A spectrometer, Seri A012761790. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.016>

hiệt quét vi sai (DSC) được tiến hành sử dụng thiết bị TG-DSC LabSys Evo 1600, SETARAM. Mẫu polymer sẽ được gia nhiệt từ 25 ° đến 800 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C phút<sup>-1</sup>. Các đường hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt N<sub>2</sub> được xác định bằng thiết bị Micromeritic tristar, Mỹ. Mẫu polymer sẽ được sấy chân không ở 0.1 mBar ở 100 °C trong 8 giờ trước khi phân tích. Diện tích bề mặt riêng sẽ được xác định bằng mô hình Brunauer-Emmett-Teller (BET), sử dụng diện tích bề mặt của một phân tử N<sub>2</sub> là 0.162 nm<sup>2</sup>. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bằng thiết bị SEM S-4800, 10 kV, 7.9 mm. Mẫu polymer được phủ nano vàng ở 6 mA trong 150 giây trên thiết bị Coxem SPT-20 (Mỹ) trước khi tiến hành phân tích.

### Khảo sát tính chất hấp phụ

Đường hấp phụ đẳng nhiệt của ciprofloxacin trên các polymer được xác định bằng phương pháp hấp phụ dạng mẻ (batch experiment). Cụ thể, 10 mg polymer sẽ được lắc với tốc độ 220 vòng/phút với 20 mL dung dịch ciprofloxacin trong ống ly tâm 50 mL sử dụng tủ lắc ở 25 °C. Động học hấp phụ sẽ được nghiên cứu sử dụng nồng độ ciprofloxacin 5 mg L<sup>-1</sup>, tại pH 7, thời gian hấp phụ thay đổi từ 2 đến 120 phút. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH được thực hiện sử dụng ciprofloxacin nồng độ 5 mg L<sup>-1</sup>, thời gian lắc 2 giờ, và pH của dung dịch hấp phụ thay đổi trong khoảng pH từ 4-10. Dung dịch NaOH 0.1 M và HCl 0.1 M được sử dụng để hiệu chỉnh pH của dung dịch hấp phụ. Đường hấp phụ đẳng nhiệt được xây dựng tại pH 7, thời gian lắc 2 giờ và nồng độ dung dịch hấp phụ thay đổi trong khoảng 0.13-10.00 mg L<sup>-1</sup>. Dung dịch sau khi hấp phụ sẽ được lọc bằng đầu lọc nylon 0.45 mm và nồng độ ciprofloxacin sẽ được phân tích bằng phương pháp UV-Vis ở bước sóng 271 nm. Độ hấp phụ  $Q_{ads}$  (mg g<sup>-1</sup>) sẽ được tính bằng công thức (1):

$$Q_{ads} = \frac{V_o(C_i - C_e)}{m_p} \quad (1).$$

Trong đó,  $C_i$  và  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) là nồng độ ciprofloxacin trước và sau hấp phụ;  $V_o$  (L) là thể tích dung dịch hấp phụ, và  $m_p$  (g) là khối lượng polymer.

## 3. Kết quả và thảo luận

### Tổng hợp polymer

Polymer in dấu phân tử được tổng hợp bằng phương pháp đồng trùng hợp MAA hoặc 2-VP và EDGMA dưới sự hiện diện của phân tử mẫu ciprofloxacin. Kết quả khảo sát ảnh hưởng điều kiện tổng hợp đến hệ số in dấu của polymer được trình bày trong Bảng 1. Vật liệu

MIP1 và NIP1 được tổng hợp sử dụng MAA trong hệ dung môi chloroform:methanol (9:1, v/v) có độ hấp phụ thấp 1,88 mg g<sup>-1</sup> và hệ số chọn lọc 1,14. Polymer in dấu MIP2 và NIP2 được tổng hợp sử dụng MAA và 2-VP trong hệ dung môi chloroform:methanol (9:1, v/v) không có tính hấp phụ chọn lọc CIP với hệ số in dấu 0,67. Kết quả khảo sát cho thấy MIP3 có độ hấp phụ đạt là 11,67 mg g<sup>-1</sup> và hệ số in dấu 1,34. Việc sử dụng dung môi phân cực phi proton acetonitrile giúp hạn chế các liên kết hydrogen giữa dung môi và monomer chức năng và do đó có khả năng tạo ra vật liệu có hệ số in dấu cao hơn. Ngoài ra, polymer MIP4 và NIP4 được tổng hợp từ 2-VP trong hệ dung môi chloroform:methanol (9:1, v/v), có tính hấp phụ chọn lọc ciprofloxacin thấp hơn với hệ số in dấu 1,20. Do đó, vật liệu MIP3 và NIP3 được chọn để nghiên cứu tính chất hấp phụ chọn lọc ciprofloxacin.

Bảng 1: Kết quả khảo sát điều kiện tổng hợp polymer

MIP	Monomer (mmol)		Dung môi	IF <sup>a</sup>
	MAA	2-VP		
MIP1	6,0	0,0	CHCl <sub>3</sub> : MeOH	1,14
MIP2	6,6	3,4	CHCl <sub>3</sub> : MeOH	0,67
MIP3	6,0	0,0	ACN : H <sub>2</sub> O	1,34
MIP4	0,0	6,0	CHCl <sub>3</sub> : MeOH	1,20

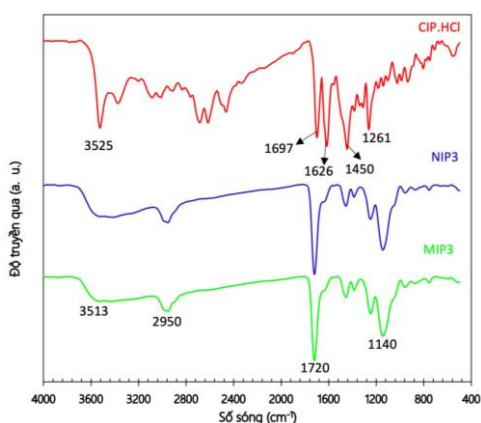
<sup>a</sup>IF: hệ số in dấu =  $Q_{ads} \text{ MIP} / Q_{ads} \text{ NIP}$ . Điều kiện hấp phụ  $m_p = 10 \text{ mg}$ ,  $C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ , nhiệt độ = 25 °C, và thời gian = 120 phút.

### Tính chất hoá lý

Cấu trúc hoá học vật liệu MIP3 và NIP3 được phân tích bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại FT-IR. Kết quả phân tích cho thấy polymer in dấu MIP3 và không in dấu tương ứng NIP3 có các tín hiệu hấp thụ tương đồng do được tổng hợp trong cùng điều kiện sử dụng cùng monomer chức năng (Hình 1). Các dao động của nhóm hydroxyl (O-H) trong cấu trúc polymer đặc trưng bởi tín hiệu hấp thụ dẫn rộng ở 3618 cm<sup>-1</sup> (MIP3) và 3615 cm<sup>-1</sup> (NIP3). Các tín hiệu hấp thụ ở 2983 – 2952 cm<sup>-1</sup> (MIP3) và 2985 – 2953 cm<sup>-1</sup> (NIP3) là do sự dao động của các liên kết C-H bão hoà trong phân tử. Sự hiện diện của nhóm C=O trong EDGMA và MAA được thể hiện bằng tín hiệu hấp thụ mạnh ở số sóng 1727 cm<sup>-1</sup>.

Kết quả phân tích FT-IR cho thấy các monomer đã được đồng trùng hợp trong quá trình in dấu phân tử. Ngoài ra, các tín hiệu hấp thụ của phân tử mẫu CIP cũng không xuất hiện trong phổ FT-IR của polymer in

dầu MIP3 cho thấy phân tử mẫu đã được loại bỏ hiệu quả trong quá trình tổng hợp polymer.

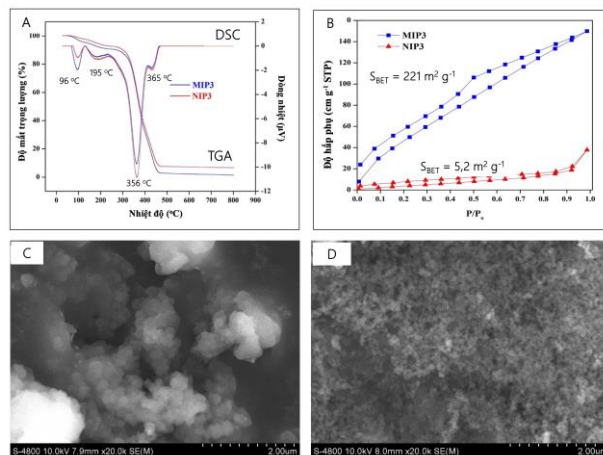


Hình 1: Quang phổ FT-IR của ciprofloxacin, polymer in dầu (MIP3) và polymer không in dầu (NIP3)

Kết quả phân tích TG-DSC của các vật liệu MIP3 và NIP3 tương ứng được thể hiện trong Hình 2A. Tính hiệu hấp thụ nhiệt do mất trọng lượng (khoảng 9%) được quan sát ở khoảng nhiệt độ dưới 220 °C là do sự mất nước và các dung môi tồn dư có trong cấu trúc vật liệu. Tín hiệu thu nhiệt tương ứng với quá trình phân hủy vật liệu quan sát được trong khoảng nhiệt độ 250-460 °C và có trọng lượng bị mất đi khoảng 86,8%. Sự phân hủy hoàn toàn vật liệu quan sát được ở nhiệt độ trên 470 °C. Các kết quả phân tích TGA của NIP3 cho thấy tính chất nhiệt rất tương đồng. Ở nhiệt độ dưới 220 °C có tính hiệu mất khối lượng khoảng 6,8% là do sự bay hơi của nước hấp phụ và dung môi tồn dư trong nền polymer. Trong khoảng nhiệt độ từ 250 °C đến 470 °C là nhiệt độ phân hủy của mẫu với khoảng khối lượng bị mất là 84%. Sự phân hủy kết thúc quan sát được ở nhiệt độ trên 470 °C. Kết quả phân tích giản đồ DSC trên cả MIP3 và NIP3 cho thấy có hai tín hiệu thu nhiệt ở 96 °C và 195 °C tương ứng với các nhiệt bay hơi của nước và dung môi tồn dư. Tín hiệu thu nhiệt lớn ở 356 °C là do sự phân hủy vật liệu và giải phóng các phân tử CO<sub>2</sub>. Đỉnh thu nhiệt ở 365 °C là do sự phân hủy các cấu trúc mạch carbon [15].

Độ xốp của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hấp phụ N<sub>2</sub> (Hình 2B). Kết quả phân tích cho thấy MIP3 là một vật liệu có độ xốp cao, với diện tích bề mặt riêng lên đến 221 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Trong khi polymer không in dầu tương ứng là vật liệu không có cấu trúc xốp, có diện tích bề mặt riêng nhỏ (5,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng cho thấy phân tử mẫu ciprofloxacin có ảnh hưởng đến quá sự kết tinh polymer trong quá trình tổng hợp và làm cho polymer thu được có độ xốp cao. Hình thái bề mặt vật liệu phân tích bằng ảnh chụp SEM cho thấy polymer in dầu và không in dầu tương ứng có cấu trúc hình thái khác biệt nhau. Polymer không in dầu

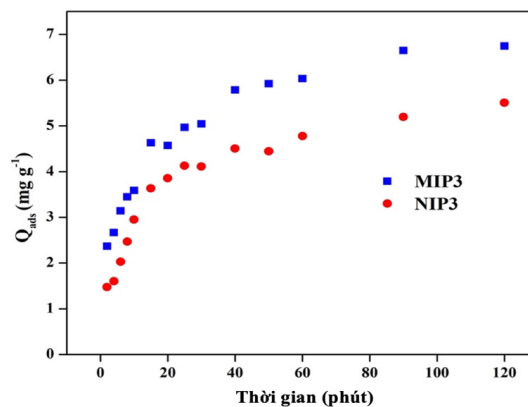
có kích thước hạt nhỏ hơn (Hình 2C và Hình 2D). Việc thêm phân tử mẫu vào hệ có ảnh hưởng đến độ phân cực của dung môi và do đó ảnh hưởng đến hình thành của polymer in dầu tạo thành. Các kết quả tương tự cũng đã được công bố trong các nghiên cứu về tổng hợp polymer in dầu phân tử [17].



Hình 2: Kết quả phân tích tính chất hoá lý polymer in dầu phân tử. (A): giản đồ TGA-DSC; (B): đường cong hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt N<sub>2</sub>; (C): ảnh SEM của MIP3, và (D): ảnh SEM NIP3

### Tính chất hấp phụ

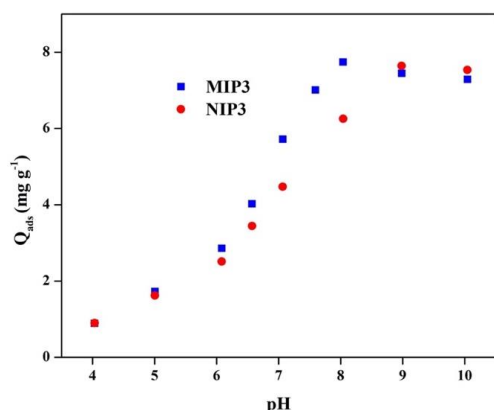
Kết quả khảo sát động học hấp phụ ciprofloxacin trên MIP3 và NIP3 được thể hiện trong Hình 3. Trong khoảng thời gian từ 2-20 phút, độ hấp phụ giữa MIP3 và NIP3 khá tương đương. Tuy nhiên, MIP3 có khả năng hấp phụ ciprofloxacin nhanh hơn NIP3 trong khoảng 25 phút đầu đạt ~74% độ hấp phụ cực đại. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 90 đến 120 phút, độ hấp phụ của CIP trên MIP3 tăng không đáng kể và đạt bão hoà ở khoảng 120 phút.



Hình 3: Kết quả khảo sát động học hấp phụ CIP trên polymer in dầu phân tử (MIP3) và polymer không in dầu (NIP3)

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.016>

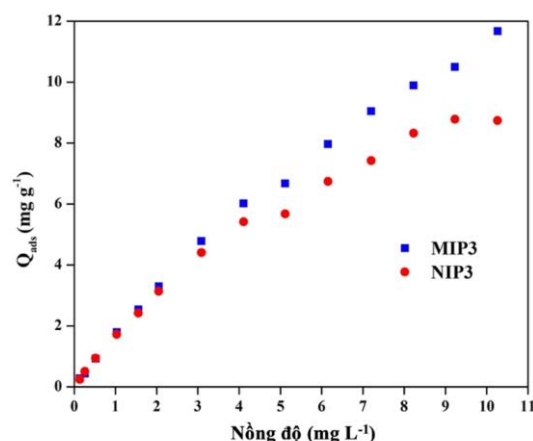
Ảnh hưởng pH là một yếu tố quan trọng và ảnh hưởng lớn đến độ hấp phụ và hệ số hấp phụ chọn lọc của polymer in dầu phân tử. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH được thực hiện trong khoảng pH 4-10 và nồng độ ciprofloxacin là  $5 \text{ mg L}^{-1}$  (Hình 4). Polymer in dầu MIP3 có độ hấp phụ cao hơn NIP3 trong khoảng pH 6-8. Còn ở những khoảng pH còn lại MIP3 và NIP3 gần như tương đương nhau. Tại pH 7 là pH chưa có sự điều chỉnh MIP3 có độ hấp phụ cao hơn NIP3 có IF là 1,28. Điều này có thể lý giải do trong môi trường trung tính CIP tồn tại ở hai dạng acid và cả base, từ đó có khả năng tạo tương tác liên phân tử với nhóm chức  $-\text{COOH}$  của monomer chức năng MAA tốt hơn so với khoảng pH còn lại. Phân tử ciprofloxacin tồn tại ở dạng ion dương  $\text{CIP}^+$  ở  $\text{pH} < 6,5$  và ở dạng ion âm  $\text{CIP}^-$  ở  $\text{pH} > 8,0$ , khi tăng hoặc giảm pH ngoài khoảng 6,5 – 8,0 thì độ hấp phụ giảm. Những lý do có thể là: (1) do khử ion của các chức bề mặt vật liệu ở đây là monome chức năng đã sử dụng MAA ( $-\text{COO}^-$ ), xuất hiện tương tác đẩy giữa các ion âm ở  $\text{pH} > 8$  khi ciprofloxacin ở dạng  $\text{CIP}^-$ ; (2) còn khi trong môi trường acid  $\text{pH} < 6,5$ , bản chất MAA là một acid nên nó sẽ không phân ly, vẫn giữ nguyên dạng  $-\text{COOH}$  và CIP chuyển thành dạng cation do nhóm chức amine [16].



Hình 4: Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến độ hấp phụ CIP trên polymer in dầu phân tử (MIP3) và polymer không in dầu (NIP3)

Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt ciprofloxacin trên vật polymer in dầu phân tử được trình bày trong Hình 5. Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ ciprofloxacin được thực hiện tại pH 7, trong thời gian 120 phút, và nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$ . Trong khoảng nồng độ dưới  $4 \text{ mg L}^{-1}$  độ hấp phụ giữa MIP3 và NIP3 không có sự khác biệt đáng kể do ciprofloxacin hấp phụ vào các vị trí không chọn lọc lên vật liệu. Tuy nhiên, ở nồng độ cao hơn đã có sự khác biệt về độ hấp phụ giữa MIP3 và NIP3 ở khoảng nồng độ từ  $1 \text{ mg L}^{-1}$  trở đi với IF tăng dần từ 1,1 đến 1,34, với độ hấp phụ cực đại của MIP3 lên đến  $11,6 \text{ mg g}^{-1}$ . Kết quả nghiên cứu cho thấy polymer MIP3 là một vật liệu

có khả năng hấp phụ chọn ciprofloxacin cao và có khả năng ứng dụng làm pha tĩnh cho cột chiết pha rắn.



Hình 5: Đường hấp phụ đẳng nhiệt CIP trên polymer in dầu phân tử (MIP3) và polymer không in dầu (NIP3)

#### 4. Kết luận

Polymer in dầu phân tử tổng hợp bằng phương pháp polymer hoá kết tủa trong acetonitrile: $\text{H}_2\text{O}$  (8:2, v/v) từ acid methacrylic có độ hấp phụ đạt  $11,6 \text{ mg g}^{-1}$  với hệ số chọn lọc 1,34. Các phân tích tính chất hoá lý polymer cho thấy cấu trúc hoá học và tính nhiệt giữa polymer in dầu và không in dầu khá tương đồng do cùng có cấu trúc hoá học giống nhau. Tuy nhiên, việc thêm ciprofloxacin có ảnh hưởng đáng kể cấu trúc xốp và hình thái bề mặt polymer. Kết quả nghiên cứu cho thấy polymer in dầu phân tử tổng hợp có các tính chất hấp phụ chọn lọc đặc hiệu ciprofloxacin và có khả năng ứng dụng làm pha tĩnh cho cột chiết pha rắn.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Tôn Đức Thắng trong Đề tài mã số FOSTECT.2023.41.

#### Tài liệu tham khảo

1. E. Turiel, A. Martin-Esteban, J.L. Tadeo, J Chromatogr A 1172 (2007) 97. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.10.003>
2. G.N. Wang, K. Yang, H.Z. Liu, M.X. Feng, J.P. Wang, Anal Methods 8 (2016) 5511. <https://doi.org/10.1039/c6ay00810k>
3. R. Mirzajani, F. Kardani, J Pharm Biomed Anal 122 (2016) 98. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.01.046>
4. H.S. Andersson, J.G. Karlsson, S.A. Piletsky, A.-C. Koch-Schmidt, K. Mosbach, I.A. Nicholls, J Chromatogr A 848 (1999) 39. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00483-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00483-5)
5. A. Speltini, A. Scalabrini, F. Maraschi, M. Sturini, A. Profumo, Anal Chim Acta 974 (2017) 1. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.04.042>

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.016>

6. L. Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, J. Li, *Chem Soc Rev* 45 (2016) 2137. <https://doi.org/10.1039/c6cs00061d>
7. F. Tan, D. Sun, J. Gao, Q. Zhao, X. Wang, F. Teng, X. Quan, J. Chen, *J Hazard Mater* 244-245 (2013) 750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.003>
8. A. Sarafraz-Yazdi, N. Razavi, *TrAC, Trends Anal Chem* 73 (2015) 81. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.05.004>
9. L. Chen, B. Li, *Food Chem* 141 (2013) 23. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.085>
10. C. Schirmer, H. Meisel, *J Chromatogr A* 1132 (2006) 325. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.032>
11. T. Wang, J. Tong, M. Sun, L. Chen, *J Sep Sci* 34 (2011) 1886. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100046>
12. C. Schirmer, H. Meisel, *Anal Bioanal Chem* 392 (2008) 223. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2269-4>
13. M.L. Mena, L. Agui, P. Martinez-Ruiz, P. Yanez-Sedeno, A.J. Reviejo, J.M. Pingarron, *Anal Bioanal Chem* 376 (2003) 18. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1846-9>
14. A. Prieto, S. Schrader, C. Bauer, M. Moder, *Anal Chim Acta* 685 (2011) 146. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.11.038>
15. U.D. Thach, H.H. Nguyen Thi, T.D. Pham, H.D. Mai, T.T. Nhu-Trang, *Polymers* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13162788>
16. H.T. Nguyen, N.T. Vuong Bui, W.G. Kanhounon, K.L. Vu Huynh, T.V. Nguyen, H.M. Nguyen, M.H. Do, M. Badawi, U.D. Thach, *RSC Adv* 11 (2021) 34281. <https://doi.org/10.1039/d1ra05505d>
17. B. Tegegne, L. Chimuka, B.S. Chandravanshi, F. Zewge, *Sep Sci Technol* 56 (2020) 2217. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1819323>