



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
w Poznaniu  
Wydział Chemii

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

mgr Aleksandra Lusina

**Zastosowanie polimerów z odciskiem molekularnym na  
bazie poli(2-oksazolin) do selektywnej adsorpcji  
połączonej z ilościowym oznaczaniem wybranych analitów**

Poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers for  
selective adsorption and quantification of selected analytes

w formie serii tematycznie powiązanych prac opublikowanych  
w recenzowanych czasopismach naukowych

Promotor: dr hab. Michał Cegłowski, prof. UAM

Poznań 2026

---



---

## Podziękowania

*Pragnę wyrazić podziękowania mojemu Promotorowi -Profesorowi Michałowi Cegłowskiemu- za wsparcie merytoryczne, zaufanie oraz stworzenie warunków do rozwoju naukowego. Dziękuję za opiekę naukową, inspirację badawczą oraz umożliwienie udziału w różnorodnych projektach badawczych, które pozwoliły mi na zdobycie cennego doświadczenia i rozwój kompetencji naukowych.*

*Wyrazy wdzięczności kieruję również do Pracowników Zakładu Chemii Supramolekularnej za stworzenie sprzyjającego środowiska badawczego, życzliwą atmosferę współpracy oraz wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji badań.*

*Szczególne podziękowania kieruję również do zespołu Chemical Engineering Laboratory za okazane zaufanie i umożliwienie włączenia mnie do prowadzonych badań, dzięki czemu nasze tematyki badawcze mogły się spotkać.*

*Dziękuję za przyjazne środowisko, które sprzyjało wymianie doświadczeń i pomysłów, inspirowało do kształtowania dalszej drogi naukowej oraz wspierało realizację postawionych celów badawczych.*

---





N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

*Badania przedstawione w niniejszej rozprawie zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 19, projekt pt. „Poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers for selective removal and quantification of organic contaminants from environmental samples”, numer projektu 2020/37/ST5/01938.*

---



---

## Spis treści

Wykaz skrótów.....	9
1. Wstęp oraz cel pracy.....	12
2. Życiorys naukowy.....	16
3. Lista publikacji naukowych .....	18
3.1 Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej.....	18
3.2 Pozostałe publikacje .....	22
4. Lista konferencji naukowych.....	24
5. Staże badawcze.....	25
6. Analiza wyników badań w kontekście literatury .....	26
6.1 Polimery z odciskiem molekularnym.....	26
6.1.1 Główne założenia koncepcji tworzenia odcisku molekularnego .....	26
6.1.2 Elementy projektowania polimerów MIP .....	28
6.1.3 Procedury otrzymywania polimerów MIP.....	32
6.1.4 Znaczenie omawianych zagadnień w niniejszej pracy.....	35
6.2 Zastosowania polimerów MIP.....	55
6.2.1 Detekcja analitów z próbek środowiskowych.....	56
6.2.2 Zastosowania w technikach analitycznych.....	57
6.2.3 Znaczenie omawianych zagadnień w niniejszej pracy.....	61
6.3 Wnioski .....	76
7. Literatura .....	81
8. Podsumowanie .....	88
9. Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim .....	90
10. Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim.....	93
11. Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej.....	95
A1 Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry.....	97
A1. Supporting Information .....	107
A2. Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry...	139
A2. Supporting Information .....	155

---

*A3. Selective sensing of perfluorooctanesulfonic acid in food samples using  
functionalized poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers ..... 169*

*A3. Supporting Information ..... 191*

## Wykaz skrótów

<b>Skrót</b>	<b>Rozwinięcie skrótu w języku angielskim</b>	<b>Rozwinięcie skrótu w języku polskim</b>
<b>AA</b>	Acrylic acid	Kwas akrylowy
<b>11-Acid</b>	11-Mercaptoundecanoic acid	Kwas 11-merkaptoundekanowy
<b>ACN</b>	Acetonitrile	Acetonitryl
<b>ACVA</b>	4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid)	Kwas 4,4'-azobis(4-cyjanowalerianowy)
<b>ADV</b>	2,2'-Azobis(2,4-dimetylo-waleronitryl)	2,2'-Azobis(2,4-dimetylo-waleronitryl)
<b>AIBN</b>	2,2'-Azobis(izobutyronitryl)	2,2'-Azobis(izobutyronitryl)
<b>11-Alcohol</b>	11-Mercapto-1-undecanol	11-Merkapto-1-undekanol
<b>11-Alkyl</b>	1-Undecanethiol	1-Undekanoł
<b>AM</b>	Acrylamide	Akrylamid
<b>Ambient MS</b>	Ambient ionization mass spectrometry	Spektrometria mas z jonizacją w warunkach otoczenia
<b>ATRP</b>	Atom transfer radical polymerization	Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu
<b>2BME</b>	Bis(2-mercaptoethyl) ether	Eter bis(2-merkaptoetylowy)
<b>CROP</b>	Cationic ring-opening polymerization	Kationowa polimeryzacja z otwarciem pierścienia
<b>CRP</b>	Controlled radical polymerization	Kontrolowana polimeryzacja rodnikowa
<b>2,4-D</b>	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy
<b>DART</b>	Direct analysis in real time	Analiza bezpośrednia w czasie rzeczywistym
<b>DCM</b>	Dichloromethane	Dichlorometan
<b>DMF</b>	N, N-Dimethylformamide	Dimetyloformamid
<b>DP</b>	Degree of polymerization	Stopień polimeryzacji
<b>DVB</b>	Divinylbenzene	Diwinylobenzen
<b>2,2'EDT</b>	2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol	2,2'-(Etylenodioksy)dietanoł
<b>EGDMA</b>	Ethylene glycol dimethacrylate	Dimetakrylan glikolu etylenowego
<b>FAPA-MS</b>	Flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry	Spektrometria mas z jonizacją w plazmie atmosferycznej

<b>FTIR</b>	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	<i>Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera</i>
<b><sup>1</sup>H NMR</b>	<i>Proton nuclear magnetic resonance</i>	<i>Protonowy jądrowy rezonans magnetyczny</i>
<b>HPLC</b>	<i>High-performance liquid chromatography</i>	<i>Wysokosprawna chromatografia cieczowa</i>
<b>IRGACURE 2959</b>	<i>2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone</i>	<i>2-Hydroksy-4'-(2-hydroksyetyksy)-2-metylpropiofenon</i>
<b>LOD</b>	<i>Limit of detection</i>	<i>Granica wykrywalności</i>
<b>LTP</b>	<i>Low-temperature plasma</i>	<i>Plazma niskotemperaturowa</i>
<b>MAA</b>	<i>Methacrylic acid</i>	<i>Kwas metakrylowy</i>
<b>MBA</b>	<i>N, N'-Methylenebisacrylamide</i>	<i>N, N'-Metylenobisakrylamid</i>
<b>4MBM</b>	<i>4-Metoxybenzyl mercaptane</i>	<i>4-Metoksybenzylotiol</i>
<b>MCPA</b>	<i>2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid</i>	<i>Kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy</i>
<b>2ME</b>	<i>2-Mercaptoethanol</i>	<i>2-Merkaptoetanol</i>
<b>MeOH</b>	<i>Methanol</i>	<i>Metanol</i>
<b>MeOTs</b>	<i>Methyl p-toluenesulfonate</i>	<i>p-Toluenosulfonian metylu</i>
<b>MIP</b>	<i>Molecularly imprinted polymer</i>	<i>Polimer z odciskiem molekularnym</i>
<b>MISPE</b>	<i>Molecularly imprinted solid-phase extraction</i>	<i>Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem polimerów z odciskiem molekularnym</i>
<b>MIT</b>	<i>Molecular imprinting technology</i>	<i>Technika tworzenia odcisku molekularnego</i>
<b>MMA</b>	<i>Methyl methacrylate</i>	<i>Metakrylan metylu</i>
<b>MPA</b>	<i>3-Mercaptopropionic acid</i>	<i>Kwas 3-merkaptopropionowy</i>
<b>n-BuLi</b>	<i>n-Butyllithium</i>	<i>n-Butylolit</i>
<b>NIP</b>	<i>Non-imprinted polymer</i>	<i>Polimer bez odcisku molekularnego</i>
<b>NMP</b>	<i>Nitroxide-mediated polymerization</i>	<i>Polimeryzacja z udziałem nitroksydów</i>
<b>PBu</b>	<i>Butyl 4-hydroxybenzoate, Butyl paraben</i>	<i>p-Hydroksybenzoesan butylu, Butylparaben</i>
<b>PBz</b>	<i>Benzyl 4-hydroxybenzoate, Benzyl paraben</i>	<i>p-Hydroksybenzoesan benzylu, Benzylparaben</i>
<b>PFC</b>	<i>3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptafluoro-1-decanethiol</i>	<i>3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Heptafluoro-1-dekanotiol</i>
<b>PFOS</b>	<i>Perfluorooctane sulfonic acid</i>	<i>Kwas perfluorooktanosulfonowy</i>
<b>P(MVE-alt-MA)</b>	<i>Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride)</i>	<i>Poli(eter metylowo-winyłowy-alt-bezwodnik maleinowy)</i>
<b>Poly(AllylamidOx)</b>	<i>Poly(2-allylamidopropyl-2-oxazoline)</i>	<i>Poli(2-allylamidopropylo-2-oksazolina)</i>

<b>Poly(ButenOx)</b>	<i>Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]</i>	<i>Poli[2-(3-butenylo)-2-oksazolina]</i>
<b>Poly(C<sub>2</sub>MestOx)</b>	<i>Poly(2-methoxycarboethyl-2-oxazoline)</i>	<i>Poli(2-metoksykarboetylo-2-oksazolina)</i>
<b>Poly(C<sub>3</sub>MestOx)</b>	<i>Poly(3-methoxycarboethyl-2-oxazoline)</i>	<i>Poli(3-metoksykarboetylo-2-oksazolina)</i>
<b>Poly(EtOx)</b>	<i>Poly(2-ethyl-2-oxazoline)</i>	<i>Poli(2-etylo-2-oksazolina)</i>
<b>PrP</b>	<i>Propyl 4-hydroxybenzoate, Propyl paraben</i>	<i>p-Hydroxybenzoesan propylu, Propylparaben</i>
<b>PVC</b>	<i>Polyvinyl chloride</i>	<i>Poli(chlorek winylu)</i>
<b>RAFT</b>	<i>Reversible addition-fragmentation chain transfer</i>	<i>Polimeryzacja z odwracalną addycją i fragmentacją łańcucha</i>
<b>SCCS</b>	<i>Scientific Committee on Consumer Safety</i>	<i>Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów</i>
<b>SEM</b>	<i>Scanning electron microscope</i>	<i>Skaningowa mikroskopia elektronowa</i>
<b>TEA</b>	<i>Triethanolamine</i>	<i>Trietanolamina</i>
<b>TG</b>	<i>Thermogravimetric analysis</i>	<i>Analiza termogravimetryczna</i>
<b>UV-Vis</b>	<i>Ultraviolet-visible spectroscopy</i>	<i>Spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego</i>

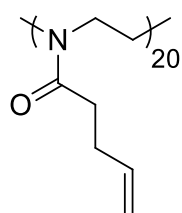
---

## 1. Wstęp oraz cel pracy

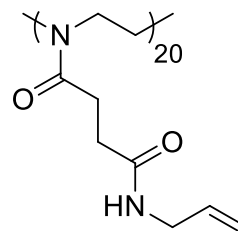
Celem rozprawy doktorskiej pod tytułem „Zastosowanie polimerów z odciskiem molekularnym na bazie poli(2-oksazolin) do selektywnej adsorpcji połączonej z ilościowym oznaczaniem wybranych analitów” jest synteza polimerów z odciskiem molekularnym (*ang. molecularly imprinted polymer, MIP*) oraz zbadanie ich właściwości adsorpcyjnych i przydatności w analizach za pomocą spektrometrii mas z jonizacją w warunkach atmosferycznych. Otrzymywane MIP-y posiadają zdolność do selektywnego rozpoznawania i adsorpcji wybranych analitów, związków stanowiących potencjalne zagrożenie środowiskowe. Zadaniem badawczym, podjętym w ramach realizacji pracy doktorskiej, jest dopracowanie struktur materiałów oraz ich odpowiednia modyfikacja. Celem jest osiągnięcie efektywnych parametrów adsorpcji za pomocą MIP-ów, a tym samym zdolności tych materiałów do rozpoznawania wybranych analitów. Postawiona hipoteza badawcza głosi, że istnieje związek pomiędzy strukturą modyfikowanych materiałów MIP a ich efektywnością adsorpcyjną oraz zdolnością do specyficznego wiązania analitów. Celem jest wskazanie optymalnych kombinacji czynników, które sprzyjają tworzeniu najbardziej efektywnych i selektywnych wnęk molekularnych. Uzyskane wyniki mają na celu nie tylko lepsze zrozumienie mechanizmów tworzenia odcisku molekularnego w układach opartych na poli(2-oksazolinach), ale również stworzenie podstaw do projektowania nowoczesnych materiałów sensorycznych o dużym potencjale aplikacyjnym.

Strategia badawcza obejmuje syntezę prepolimeru, kontrolowaną modyfikację jego łańcuchów bocznych z wykorzystaniem reakcji typu „click” (tiol-en), sieciowanie z wykorzystaniem pozostałych miejsc reaktywnych oraz finalną ocenę właściwości adsorpcyjnych materiałów za pomocą spektrometrii mas z jonizacją w warunkach atmosferycznych. Punkt wyjścia stanowią dwie wybrane pochodne poli(2-oksazoliny) o stopniu polimeryzacji 20 (*ang. degree of polymerization, DP*) - poli(2-but-3-enylo-2-oksazolina) (*ang. poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline], poly(ButenOx)*) oraz poli(2-alliloamidopropylo-2-oksazolina) (*ang. poly(2-allylamidopropyl-2-oxazoline), poly(AllylamidOx)*), posiadające terminalne

wiązania podwójne w łańcuchach bocznych. Struktury wykorzystywanych pochodnych poli(2-oksazolin) przedstawiono na **Rysunku 1**.



**Poly(ButenOx)**



**Poly(AllylamidOx)**

**Rysunek 1.** Struktury wybranych pochodnych poli(2-oksazolin).

Wybór wskazanych polimerów wynikał z ich określonych właściwości strukturalnych. Obie zastosowane pochodne poli(2-oksazolinowe) posiadają w łańcuchach bocznych terminalne wiązania podwójne, które umożliwiają przeprowadzenie ich modyfikacji z zastosowaniem relatywnie prostych reakcji, bez generowania produktów ubocznych. Ponadto, wcześniejsze badania prowadzone w Zakładzie Chemii Supramolekularnej nad zastosowaniem pochodnych poli(2-oksazolin), w tym poli(3-metoksykarboetylo-2-oksazolinie) (*ang. poly(3-methoxycarboethyl-2-oxazoline)*, *Poly(C<sub>3</sub>MestOx)*), wykazały możliwość zastosowania tej klasy związków jako bazy do syntezy polimerów MIP [1]. Na podstawie tych doniesień można wnioskować, że wybrane w niniejszej pracy pochodne poli(2-oksazolinowe) również będą odpowiednie do syntezy polimerów MIP, umożliwiając tym samym tworzenie układów o wysokich zdolnościach rozpoznawczych wobec wybranych analitów.

Funkcjonalizację łańcuchów bocznych polimerów przeprowadzono z wykorzystaniem reakcji typu „click” tiol-en inicjowanej poprzez użycie fotoinicjatora z jednoczesnym naświetlaniem promieniowaniem UV. Reakcje przeprowadzano w obecności wybranych związków tiolowych, charakteryzujących się zróżnicowanymi grupami funkcyjnymi. Celem modyfikacji było wprowadzenie do struktury polimerów grup donorowych zdolnych do specyficznych oddziaływań z cząsteczkami analitów, co powinno skutkować kontrolowanym kształtowaniem selektywnych wnęk molekularnych podczas syntezy polimerów MIP. W ramach prowadzonych badań analizowano wpływ

---

rodzaju oraz ilości zastosowanych grup donorowych na charakter i siłę oddziaływań polimer-analit, a tym samym na końcową zdolność rozpoznawania przestrzennego. W celu określenia warunków prowadzących do powstawania najbardziej efektywnych miejsc wiążących, przejawiających się zwiększoną selektywnością i wydajnością adsorpcji, materiały różnicowano pod względem stopnia funkcjonalizacji oraz klas zastosowanych związków.

Częściowo sfunkcjonalizowane polimery poddano następnie reakcji sieciowania, z wykorzystaniem pozostałych, niezmodyfikowanych wiązań podwójnych w łańcuchach bocznych polimerów. W tym celu ponownie przeprowadzono reakcję tiol-en, inicjowaną fotoinicjatorem i prowadzoną pod wpływem promieniowania UV. Jednakże w odróżnieniu od wcześniejszego etapu, zastosowano dwufunkcyjne związki tiolowe (ditiol), umożliwiające wytworzenie polimerowej sieci MIP. Celem tego etapu było otrzymanie stabilnych, nierozpuszczalnych MIP-ów, charakteryzujących się trwałą, usieciowaną strukturą oraz zdolnością do selektywnej adsorpcji określonych analitów. Proces sieciowania prowadzono w obecności wybranych cząsteczek analitów pełniących funkcję szablonów molekularnych (*ang. template*). Do tego celu wybrano związki stanowiące istotne zagrożenie środowiskowe i zdrowotne. Dobór analitów oparto o kryterium ich udokumentowanego ryzyka środowiskowego i zdrowotnego - w analizach uwzględniono związki objęte przez organizacje regulacyjne, takie jak Unia Europejska czy Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów (*ang. Scientific Committee on Consumer Safety, SCCS*), ograniczeniami lub zakazem stosowania. Wprowadzenie takich cząsteczek do układu reakcyjnego na etapie sieciowania ma na celu wytworzenie specyficznych oddziaływań polimer-szablon, utrwalających się w wyniku tworzenia trójwymiarowej, usieciowanej struktury polimerów MIP. Zastosowanie dwufunkcyjnych związków tiolowych jako reagentów sieciujących, umożliwia wiązanie łańcuchów polimerowych, prowadząc do powstania zwartej, stabilnej struktury, w obrębie której cząsteczki szablonów są przestrzennie ograniczone. Etap sieciowania realizowano zarówno w obecności cząsteczek szablonów, otrzymując materiały typu MIP, jak ich braku, prowadząc do syntezy materiałów odniesienia - polimerów bez odcisku molekularnego (*ang. non-imprinted polymer, NIP*). Porównanie właściwości adsorpcyjnych MIP i NIP

---

umożliwia ocenę wpływu tworzenia odcisku molekularnego na selektywność oraz efektywność wiązania analitów.

Po syntezie MIP-ów i NIP-ów przeprowadzono szczegółową charakterystykę właściwości adsorpcyjnych otrzymanych układów. W tym celu wykonano kompleksowy zestaw badań obejmujący wyznaczenie izoterm adsorpcji, analizę kinetyki oraz termodynamiki adsorpcji, ocenę możliwości ponownego wykorzystania materiałów, badania selektywności, liniowości odpowiedzi oraz limitów detekcji, a także testy środowiskowe z użyciem rzeczywistych próbek, takich jak woda rzeczna oraz wybrane próbki żywnościowe. W tym celu zastosowano techniki analityczne, tj. spektroskopię w ultrafiolecie i świetle widzialnym (*ang. ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis*), wysokosprawną chromatografię cieczową (*ang. high-performance liquid chromatography, HPLC*) oraz nowatorską technikę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie atmosferycznej (*ang. flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry, FAPA-MS*). Dodatkowo, właściwości fizykochemiczne wszystkich otrzymanych materiałów scharakteryzowano z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (*ang. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR*), analizy termogravimetrycznej (*ang. thermogravimetric analysis, TG*) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (*ang. scanning electron microscope, SEM*). Analiza wyników umożliwiła ocenę, jak struktura i stopień sfunkcjonalizowania materiałów MIP wpływają na ich właściwości adsorpcyjne oraz na oznaczanie analitów techniką FAPA-MS, a także pozwoliła wskazać parametry kluczowe dla efektywności i selektywności procesu adsorpcji w układzie polimer-analit.

---

## 2. Życiorys naukowy

W 2015 roku, po ukończeniu Liceum Ogólnokształcącego przy Zespole Szkół imienia Emilii Sczanieckiej w Pniewach, rozpoczęłam studia licencjackie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (UAM). Studia pierwszego stopnia na kierunku Chemia ze specjalnością Chemia biologiczna ukończyłam w 2018 roku broniąc pracę licencjacką pt. „Reakcja diastereoselektywnego alkilowania amidu (S)-2-benzhydrylopirolidynyl-1-owego kwasu 3,3,3-trifluoropropanowego” realizowaną w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych pod opieką naukową dr Moniki Bilskiej-Markowskiej. Studia magisterskie kontynuowałam na Wydziale Chemii UAM, realizując program kształcenia dla kierunku Chemia specjalność Chemia biologiczna. W czerwcu 2020 roku uzyskałam stopień magistra chemii broniąc pracę magisterską pt. „Przegrupowanie Claisena kluczową reakcją w syntezie  $\alpha$ -trifluorometylo- $\gamma$ ,  $\delta$ -nienasyconych amidowych pochodnych węglowodanów” zrealizowaną w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych pod opieką prof. dr hab. Henryka Koroniaka oraz dr Moniki Bilskiej-Markowskiej.

W 2021 roku rozpoczęłam studia w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na kierunku Chemia w dyscyplinie Nauki Chemiczne. Studia realizowałam w Zakładzie Chemii Supramolekularnej Wydziału Chemii UAM. Od tego samego roku byłam wykonawcą w projekcie Narodowego Centrum Nauki OPUS (nr 2020/37/B/ST5/01938) pt. „Zastosowanie polimerów wdrukowanych molekularnie na bazie poli(2-oksazolin) do selektywnego usuwania i ilościowego oznaczania szkodliwych związków organicznych w próbkach środowiskowych”. Realizację zadań w projekcie zakończyłam w październiku 2025 roku.

W 2021 roku rozpoczęłam również studia podyplomowe „Bezpieczeństwo w użytkowaniu i zarządzaniu substancjami chemicznymi” na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, które w 2022 roku zakończyłam z wynikiem dobrym plus. W 2024 roku zrealizowałam kolejne studia podyplomowe „Jakość i bezpieczeństwo produktów kosmetycznych” na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, które w 2025 roku ukończyłam wynikiem bardzo dobrym. Podczas realizacji ww. kierunku studiów w styczniu 2025 roku uzyskałam kompetencje

---

Audytora wewnętrznych dobrych praktyk produkcyjnych w branży kosmetycznej wg ISO 22716:2007 po zdaniu egzaminu organizowanego przez TÜV SÜD Polska.

Od 16 marca do 15 czerwca 2023 roku odbywałam staż naukowy na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Gandawie (Ghent University) w Belgii pod kierunkiem Prof. Richarda Hoogenbooma, podczas którego zajmowałam się dopracowywaniem metod syntezy wybranych pochodnych poli(2-oksazolinowych) stanowiących podstawę mojego projektu doktorskiego.

W trakcie studiów w Szkole Doktorskiej UAM dwukrotnie odbyłam krótkoterminowe staże naukowe w Narodowym Instytucie Badań i Rozwoju w Chemii i Petrochemii (National Institute for Research & Development in Chemistry and Petrochemistry, ICECHIM) w Bukareszcie (Rumunia), pod kierunkiem dr inż. Tanty-Verony Iordache. W trakcie staży prowadziłam prace nad optymalizacją reakcji polimeryzacji materiałów w reaktorze mikrofalowym oraz ich charakterystyką z wykorzystaniem wybranych technik analitycznych.

W roku akademickim 2024/2025 byłam stypendystką Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, wyróżnioną za wybitne osiągnięcia akademickie oraz aktywne zaangażowanie w działalność naukową.

Jestem współautorką łącznie piętnastu artykułów naukowych – dwunastu publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej oraz trzech rozdziałów w monografiach naukowych. Brałam udział w sześciu konferencjach naukowych, obejmujących pięć konferencji o zasięgu międzynarodowym oraz jedną konferencję krajową. Podczas tych wydarzeń dwukrotnie zostałam wyróżniona nagrodami: Best Oral Award na 25th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC25), które odbyło się w dniach 23-25 listopada 2025 roku w Chanii na Krecie, w Grecji, oraz PRIOCHEM 2025 Award na XXIst International Symposium „Priorities of Chemistry for a Sustainable Development” (PRIOCHEM XXI), które odbyło się 15-17 października 2025 roku w Bukareszcie, w Rumunii; nagroda została przyznana przez Narodowy Instytut Badań i Rozwoju w Chemii i Petrochemii (ICECHIM) za wybitny wkład naukowy.

---

## 3. Lista publikacji naukowych

### 3.1 Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

#### Artykuły naukowe

**A1. Lusina, A., & Cegłowski, M. (2024).** Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 403, 135140.

**Na podstawie złożonych oświadczeń współautorów, zasadniczy wkład merytoryczny w przygotowanie pracy A1 obejmował:**

**Aleksandra Lusina:** współtworzenie koncepcji artykułu naukowego; opracowanie metody syntezy monomeru ButenOx oraz procesu jego polimeryzacji, a także realizacja tych procesów; opracowanie metod funkcjonalizacji oraz sieciowania polimeru ButenOx; syntezę i charakterystykę modyfikowanych materiałów na bazie Poly(ButenOx) (ButenOx-MPA10%; ButenOx-MPA20%, ButenOx-MPA30%) z wykorzystaniem techniki <sup>1</sup>H NMR; opracowanie strategii syntezy materiałów MIP oraz NIP (MIP-ButenOx-MPA0; MIP-ButenOx-MPA10; MIP-ButenOx-MPA-20; MIP-ButenOx-MPA30, NIP-ButenOx-MPA0, NIP-ButenOx-MPA10; NIP-ButenOx-MPA20; NIP-ButenOx-MPA30) na bazie Poly(ButenOx); kompleksową charakterystykę otrzymanych materiałów MIP oraz NIP (MIP-ButenOx-MPA0; MIP-ButenOx-MPA10; MIP-ButenOx-MPA-20; MIP-ButenOx-MPA30, NIP-ButenOx-MPA0, NIP-ButenOx-MPA10; NIP-ButenOx-MPA20; NIP-ButenOx-MPA30) na bazie Poly(ButenOx) z wykorzystaniem technik FTIR, TG oraz SEM; przeprowadzenie pełnych badań właściwości adsorpcyjnych, obejmujących: izotermy adsorpcji, kinetykę adsorpcji, analizę termodynamiczną, badania wpływu pH, cykle adsorpcji-desorpcji, badania środowiskowe, badania selektywności, wyznaczanie zakresu liniowości oraz limitów detekcji; obróbkę i analizę danych uzyskanych w wyniku badań adsorpcyjnych; współinterpretację wyników badań oraz współudział w dyskusji naukowej nad uzyskanymi rezultatami; współprzygotowanie danych eksperymentalnych oraz opracowanie dyskusji

---

wyników badań przeznaczonych do tekstu głównego publikacji naukowej; współprzygotowanie materiałów dodatkowych (Supporting Information); współautorstwo tekstu głównego publikacji naukowej.

**Michał Cegłowski:** nadzór merytoryczny i naukowy nad realizacją badań; zarządzanie projektem badawczym oraz koordynacja jego realizacji; pozyskanie finansowania na realizację badań; współtworzenie koncepcji artykułu naukowego; współinterpretację wyników badań oraz współudział w dyskusji naukowej nad uzyskanymi rezultatami; współprzygotowanie danych eksperymentalnych oraz opracowanie dyskusji wyników badań przeznaczonych do tekstu głównego publikacji naukowej; współprzygotowanie materiałów dodatkowych (Supporting Information); współautorstwo oraz redakcja tekstu głównego publikacji naukowej.

**A2. Lusina, A., & Cegłowski, M. (2025).** Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry. *European Polymer Journal*, 228, 113785.

**Na podstawie złożonych oświadczeń współautorów, zasadniczy wkład merytoryczny w przygotowanie pracy A2 obejmował:**

**Aleksandra Lusina:** współtworzenie koncepcji artykułu naukowego; opracowanie metody syntezy monomeru ButenOx oraz procesu jego polimeryzacji, a także realizacja tych procesów; opracowanie metod funkcjonalizacji oraz sieciowania polimeru Butenox wraz z syntezą modyfikowanych materiałów; scharakteryzowanie modyfikowanych materiałów (Poly(ButenOx)-2ME; Poly(ButenOx)-4MBM; Poly(ButenOx)-3MPA) na bazie Poly(ButenOx) z wykorzystaniem techniki <sup>1</sup>H NMR; opracowanie strategii syntezy materiałów MIP oraz NIP (MIP(0%); MIP(2ME); MIP(4MBM); MIP(3MPA), NIP(0%), NIP(2ME); NIP(4MBM); NIP(3MPA)) na bazie Poly(ButenOx); kompleksową charakterystykę otrzymanych materiałów MIP oraz NIP (MIP(0%); MIP(2ME); MIP(4MBM); MIP(3MPA), NIP(0%), NIP(2ME); NIP(4MBM); NIP(3MPA)) na bazie Poly(ButenOx) z wykorzystaniem technik FTIR, TG oraz SEM; przeprowadzenie pełnych badań właściwości adsorpcyjnych, obejmujących: izotermy adsorpcji, kinetykę

---

adsorpcji, analizę termodynamiczną, badania wpływu pH, cykle adsorpcji-desorpcji, badania środowiskowe, badania selektywności, wyznaczenie zakresu liniowości oraz limitów detekcji; obróbkę i analizę danych uzyskanych w wyniku badań adsorpcyjnych; współinterpretację wyników badań oraz współudział w dyskusji naukowej nad uzyskanymi rezultatami; współprzygotowanie danych eksperymentalnych oraz opracowanie dyskusji wyników badań przeznaczonych do tekstu głównego publikacji naukowej; współprzygotowanie materiałów dodatkowych (Supporting Information); współautorstwo tekstu głównego publikacji naukowej.

**Michał Cegłowski:** nadzór merytoryczny i naukowy nad realizacją badań; zarządzanie projektem badawczym oraz koordynacja jego realizacji; pozyskanie finansowania na realizację badań; współtworzenie koncepcji artykułu naukowego; współinterpretację wyników badań oraz współudział w dyskusji naukowej nad uzyskanymi rezultatami; współprzygotowanie danych eksperymentalnych oraz opracowanie dyskusji wyników badań przeznaczonych do tekstu głównego publikacji naukowej; współprzygotowanie materiałów dodatkowych (Supporting Information); współautorstwo oraz redakcja tekstu głównego publikacji naukowej.

**A3. Lusina, A., Jana, S., Pattyn, E., Hoogenboom, R., & Cegłowski, M. (2025).** Selective Sensing of Perfluorooctanesulfonic Acid in Food Samples Using Functionalized Poly(2-oxazoline)-Based Molecularly Imprinted Polymers. *Chemistry of Materials*, 37, 8688-8706.

**Na podstawie złożonych oświadczeń współautorów, zasadniczy wkład merytoryczny w przygotowanie pracy A3 obejmował:**

**Aleksandra Lusina:** współtworzenie koncepcji artykułu naukowego; przeprowadzenie polimeryzacji monomeru C<sub>2</sub>MestOx oraz modyfikacji celem otrzymania Poly(AllylamidOx); opracowanie metod funkcjonalizacji oraz sieciowania polimeru AllylamidOx wraz z syntezą modyfikowanych materiałów; scharakteryzowanie modyfikowanych materiałów (Poly(AllylamidOx)-alkyl; Poly(AllylamidOx)-OH; Poly(AllylamidOx)-COOH; Poly(AllylamidOx)-PFC) na bazie Poly(AllylamidOx) z wykorzystaniem

---

techniki  $^1\text{H}$  NMR; opracowanie strategii syntezy materiałów MIP oraz NIP (MIP; MIP-alkyl; MIP-OH; MIP-COOH, NIP-PFC, NIP; NIP-alkyl; NIP-OH; NIP-COOH; NIP-PFC) na bazie Poly(AllylamidOx); kompleksową charakterystykę otrzymanych materiałów MIP oraz NIP (MIP; MIP-alkyl; MIP-OH; MIP-COOH, NIP-PFC, NIP; NIP-alkyl; NIP-OH; NIP-COOH; NIP-PFC) na bazie Poly(AllylamidOx) z wykorzystaniem technik FTIR, TG oraz SEM; przeprowadzenie pełnych badań właściwości adsorpcyjnych, obejmujących: izotermy adsorpcji, kinetykę adsorpcji, analizę termodynamiczną, badania wpływu pH, cykle adsorpcji-desorpcji, badania środowiskowe, badania selektywności, wyznaczanie zakresu liniowości oraz limitów detekcji; dobór materiałów środowiskowych do analiz na podstawie danych literaturowych; obróbkę i analizę danych uzyskanych w wyniku badań adsorpcyjnych; współinterpretację wyników badań oraz współudział w dyskusji naukowej nad uzyskanymi rezultatami; współprzygotowanie danych eksperymentalnych oraz opracowanie dyskusji wyników badań przeznaczonych do tekstu głównego publikacji naukowej; współprzygotowanie materiałów dodatkowych (Supporting Information); współautorstwo tekstu głównego publikacji naukowej.

**Somdeb Jana:** przeprowadzenie syntezy monomeru  $\text{C}_2\text{MestOx}$ ; wsparcie techniczne w zakresie syntezy polimeru Poly(AllylamidOx); wsparcie merytoryczne w zakresie analizy i interpretacji widm  $^1\text{H}$  NMR polimeru Poly(AllylamidOx).

**Emiel Pattyn:** współudział w procesie syntezy polimeru Poly(AllylamidOx); współudział w analizie i interpretacji widm  $^1\text{H}$  NMR polimeru Poly(AllylamidOx).

**Richard Hoogenboom:** recenzja i redakcja artykułu naukowego; pozyskanie finansowania na realizację badań; współtworzenie koncepcji artykułu naukowego.

**Michał Cegłowski:** nadzór merytoryczny i naukowy nad realizacją badań; zarządzanie projektem badawczym oraz koordynacja jego realizacji; pozyskanie finansowania na realizację badań; współtworzenie koncepcji

---

artykułu naukowego; współinterpretację wyników badań oraz współudział w dyskusji naukowej nad uzyskanymi rezultatami; współprzygotowanie danych eksperymentalnych oraz opracowanie dyskusji wyników badań przeznaczonych do tekstu głównej publikacji naukowej; współprzygotowanie materiałów dodatkowych (Supporting Information); współautorstwo oraz redakcja tekstu głównej publikacji naukowej.

## 3.2 Pozostałe publikacje

### Artykuły naukowe

- 1) Cegłowski, M., **Lusina, A.**, Nazim, T., Otłowski, T., Gierczyk, B., & Hoogenboom, R. (2025). Enhanced detection of explosives: A novel approach using poly(2-oxazoline)s-based molecularly imprinted polymers combined with ambient mass spectrometry. *European Polymer Journal*, 113704.
- 2) Kubiak, A., Jaruga, M., **Lusina, A.**, Nazim, T., Sobańska, K., Pietrzyk, P., & Cegłowski, M. (2025). Real-world application of molecularly imprinted TiO<sub>2</sub>-graphite photocatalysts: Efficient pharmaceutical removal under energy-optimized LED system. *Journal of Water Process Engineering*, 69, 106894.
- 3) Cegłowski, M., Otłowski, T., Gierczyk, B., Smeets, S., **Lusina, A.**, & Hoogenboom, R. (2023). Explosives removal and quantification using porous adsorbents based on poly(2-oxazoline)s with various degree of functionalization. *Chemosphere*, 340, 139807.
- 4) Nazim, T., **Lusina, A.**, & Cegłowski, M. (2023). Recent Developments in the Detection of Organic Contaminants Using Molecularly Imprinted Polymers Combined with Various Analytical Techniques. *Polymers*, 15(19), 3868.
- 5) Bogdanowicz, N., **Lusina, A.**, Nazim, T., & Cegłowski, M. (2023). Rapid quantification of 2, 4-dichlorophenol in river water samples using molecularly imprinted polymers coupled to ambient plasma mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 450, 131068.
- 6) **Lusina, A.**, & Cegłowski, M. (2022). Molecularly imprinted polymers as state-of-the-art drug carriers in hydrogel transdermal drug delivery applications. *Polymers*, 14(3), 640.

- 
- 7) **Lusina, A.**, Nazim, T., & Cegłowski, M. (2022). Poly(2-oxazoline)s as Stimuli-Responsive Materials for Biomedical Applications: Recent Developments of Polish Scientists. *Polymers*, 14(19), 4176.
  - 8) Cegłowski, M., Kurczewska, J., **Lusina, A.**, Nazim, T., & Ruszkowski, P. (2022). EGDMA-and TRIM-based microparticles imprinted with 5-fluorouracil for prolonged drug delivery. *Polymers*, 14(5), 1027.
  - 9) Bilska-Markowska, M., Patyk-Kaźmierczak, E., & **Lusina, A.** (2022). Synthesis of Fluorinated Amides Starting from Carbohydrates Based on the Claisen Rearrangement. *European Journal of Organic Chemistry*, 2, e202101378.

### Rozdziały w monografiach

- 1) **Lusina, A.**, Nazim, T., & Cegłowski, M. (2024). Synthesis and Characterization of MIPs. In *Molecularly Imprinted Polymers: Path to Artificial Antibodies* (pp. 29-67). Singapore: Springer Nature Singapore.
- 2) **Lusina, A.**, & Cegłowski, M. (2022). Zastosowania materiałów opartych na polimerach z odciskiem molekularnym i ich wpływ na rozwój chemii supramolekularnej. *Wiadomości Chemiczne*.
- 3) **Lusina, A.**, Bilska-Markowska, M., & Koroniak, H. (2018). Przegrupowanie Claisena jako narzędzie w syntezie pochodnych węglowodanów. *Na pograniczu chemii i biologii*, XXXVIII, 103-125.

---

## 4. Lista konferencji naukowych

### Międzynarodowe konferencje naukowe

- 1) **Lusina, A.**, Cegłowski, M. "Molecularly Imprinted Polymers Combined with FAPA-MS: A Novel Strategy for Selective Detection of Propylparaben in Environmental Water Samples", 25th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC25), Chania, Kreta, Grecja, 23.11.2025 - 25.11.2025.
- 2) **Lusina, A.**, Cegłowski, M. „FAPA-MS Enhanced by Molecularly Imprinted Polymers for Targeted Environmental Analysis”, XXI International Symposium "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development" PRIOCHEM, Bukareszt, Rumunia, 15.10.2025 - 17.10.2025.
- 3) **Lusina, A.**, Cegłowski, M. „Molecularly Imprinted Polymers in Advanced Environmental Sensing using FAPA-MS”, 50th World Chemistry Congress (50WCC) Chemistry for Sustainable Future, Kuala Lumpur, Malezja, 14.07.2025 - 19.07.2025.
- 4) **Lusina, A.** Cegłowski, M. "Molecularly imprinted poly(ButenOx) for the determination of MCPA using ambient ionization mass spectrometry", 18th International Symposium on Persistent Toxic Substances and Health (ISPTS-2024), Chania, Kreta, Grecja, 14.09.2024 - 19.09.2024.
- 5) **Lusina, A.** Cegłowski, M. „MCPA Herbicide Rapid and Selective Removal using 2-But-3-enyl-2-oxazoline-based Molecularly Imprinted Polymers”, 2nd French - Polish Chemistry Congress, Montpellier, Francja, 28.08.2023 - 31.08.2023.

### Krajowe konferencje naukowe

- 1) **Lusina, A.** „Zastosowanie kwasu borowego do sieciowania polimerów z odciskiem molekularnym na bazie 2-(3-butenylo)-2-oksazoliny selektywnie uwalniających cząsteczki analitu w obecności jonów fluorkowych”, VII Ogólnopolskie Seminarium Postępy w chemii boru, Radziejowice, Polska, 03.06.2022 - 05.06.2022.

---

## 5. Staże badawcze

### Międzynarodowe staże badawcze

1) **14.10.2025 - 28.10.2025**

National Institute for Research & Development in Chemistry and Petrochemistry, ICECHIM; Bukareszt, Rumunia; Opiekun stażu naukowego: PhD. Eng. T.-Verona Iordache.

2) **28.03.2025 - 11.04.2025**

National Institute for Research & Development in Chemistry and Petrochemistry, ICECHIM; Bukareszt, Rumunia; Opiekun stażu naukowego: PhD. Eng. T.-Verona Iordache.

3) **16.03.2023 - 15.06.2023**

Uniwersytet w Gandawie; Wydział Chemii; Zakład Chemii Supramolekularnej; Gandawa, Belgia; Opiekun stażu naukowego: Profesor Richard Hoogenboom.

---

## 6. Analiza wyników badań w kontekście literatury

### 6.1 Polimery z odciskiem molekularnym

Polimery MIP stanowią wyspecjalizowaną klasę materiałów zdolnych do selektywnego rozpoznawania przestrzennego cząsteczek (analitów) na drodze komplementarności strukturalnej i chemicznej. Rozpoznawanie to opiera się na dopasowaniu kształtu, rozmiaru oraz rozmieszczenia grup funkcyjnych oznaczanej cząsteczki do wnęk molekularnych obecnych w strukturze polimeru. Proces powstawania wnęk molekularnych w polimerach MIP ma charakter dwuetapowy. W pierwszym etapie, podczas polimeryzacji, zachodzi tworzenie kompleksu przejściowego pomiędzy cząsteczką analitu (szablonu, *ang. template*) a fragmentami łańcuchów polimerowych (lub monomerem funkcyjnym), stabilizowanego przez specyficzne oddziaływania monomer-szablon. W kolejnym etapie cząsteczki szablonu są usuwane z matrycy polimerowej, co tworzy wnęki molekularne komplementarne do nich pod względem kształtu i właściwości chemicznych. Wnęki te zachowują utrwalone cechy pierwotnego kompleksu, dzięki czemu podczas ponownej ekspozycji materiału na analit dochodzi do jego preferencyjnej resorpcji, prowadzącej do odtworzenia układu oddziaływań analogicznych do tych występujących na etapie formowania kompleksu przejściowego. Mechanizm ten stanowi podstawę selektywności adsorpcyjnej materiałów MIP [2].

#### 6.1.1 Główne założenia koncepcji tworzenia odcisku molekularnego

Koncepcja tworzenia odcisku molekularnego została po raz pierwszy opisana w 1931 roku przez Polyakova, który zaobserwował „nietypowe właściwości adsorpcyjne cząstek krzemionki otrzymanych w wyniku nowatorskiej procedury syntezy” [3]. Zjawisko to zostało później potwierdzone dla wielu rodzajów polimerów, które z czasem określono mianem polimerów z odciskiem molekularnym.

Obecnie wyróżnia się trzy główne strategie tworzenia odcisku molekularnego. Pierwsza z nich to metoda kowalencyjna, zaproponowana przez

---

Wulffa w 1995 roku [4], która opiera się na odwracalnych wiązaniach kowalencyjnych pomiędzy cząsteczką szablonu a monomerem funkcyjnym. Druga strategia, metoda niekowalencyjna, opracowana przez Mosbacha w 1994 roku [5], jest metodą wykorzystywaną w niniejszej pracy, w której otrzymywane materiały projektowane są w oparciu o tworzenie oddziaływań niekowalencyjnych odpowiedzialnych za kształtowanie zdolności zapamiętywania cząsteczek szablonu, ze szczególnym uwzględnieniem wiązań wodorowych, oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  oraz oddziaływań halogen-halogen. Trzecią strategią jest metoda półkowalencyjna, opisana przez Whitcombe'a [6], w której szablon jest początkowo związany kowalencyjnie, natomiast proces ponownego wiązania zachodzi dzięki oddziaływaniom niekowalencyjnym.

Metoda kowalencyjna polega na utworzeniu wiązania kowalencyjnego pomiędzy szablonem a monomerem, które po polimeryzacji zostaje rozerwane w celu usunięcia cząsteczek szablonu z kompleksu polimerowego. Ponowne wiązanie szablonu prowadzi do odtworzenia identycznego wiązania kowalencyjnego. Ze względu na konieczność stosowania szybko odwracalnych wiązań kowalencyjnych oraz ich ograniczoną dostępność, zakres cząsteczek możliwych do stworzenia odcisku tą metodą jest wąski. Dodatkowo, silny charakter wiązań kowalencyjnych skutkuje wolną kinetyką wiązania i dysocjacji, co utrudnia osiągnięcie równowagi termodynamicznej.

Najczęściej stosowaną strategią jest niekowalencyjne tworzenie odcisku molekularnego, które cechuje się prostotą i dużą uniwersalnością [7]. W odpowiednio dobranym rozpuszczalniku tworzone są kompleksy szablonu z monomerami funkcyjnymi dzięki oddziaływaniom niekowalencyjnym. Po usunięciu cząsteczek szablonu z kompleksu MIP możliwe jest ich ponowne wiązanie poprzez te same typy oddziaływań, co znacząco rozszerza zakres potencjalnych cząsteczek możliwych do zastosowania w celu utworzenia odcisku. Z tego względu metoda ta stała się dominującą strategią w technologii tworzenia odcisku molekularnego (*ang. molecular imprinting technology, MIT*).

Metoda półkowalencyjna stanowi kompromis pomiędzy dwiema poprzednimi strategiami. Cząsteczki szablonu są początkowo przyłączone do monomeru kowalencyjnie, jednak po ich usunięciu proces ponownego wiązania zachodzi na drodze oddziaływań niekowalencyjnych. Takie podejście łączy wysoką

---

selektywność wiązania kowalencyjnego z łagodnymi warunkami resorpcji charakterystycznymi dla metod niekowalencyjnych [6].

### 6.1.2 Elementy projektowania polimerów MIP

Polimery MIP są zazwyczaj syntetyzowane przy użyciu monomeru funkcjonalnego, wybranego analitu (szablonu), związku sieciującego, inicjatora polimeryzacji oraz odpowiedniego rozpuszczalnika. Proces tworzenia odcisku molekularnego polega na przygotowaniu mieszaniny prekursorów, która następnie jest poddawana reakcji polimeryzacji w celu utworzenia sieci polimerowej MIP [7]. Właściwości otrzymywanych polimerów MIP można modulować poprzez dobór parametrów syntezy, takich jak rodzaj i ilość monomeru, inicjatora, związku sieciującego i rozpuszczalnika, a także czas czy temperatura reakcji [8].

Jednym z najważniejszych składników struktury MIP jest cząsteczka szablonu, która determinuje rozmieszczenie grup funkcyjnych monomerów podczas procesu tworzenia odcisku molekularnego. Szablon powinien wykazywać odporność chemiczną w warunkach polimeryzacji wolnorodnikowej [7]. Wymagania stawiane cząsteczkom szablonów obejmują: wysoką stabilność chemiczną w trakcie polimeryzacji, obecność grup funkcyjnych niezakłócających procesu polimeryzacji oraz zdolność do tworzenia kompleksów z monomerami funkcyjnymi [6]. Najczęściej stosowane są małe cząsteczki organiczne, takie jak leki, pestycydy czy aminokwasy. W literaturze opisano również procedurę tworzenia odcisku molekularnego dla większych cząsteczek, np. białek lub komórek, jednak proces ten jest bardziej wymagający ze względu na podatność struktur drugorzędowych i trzeciorzędowych białek na działanie czynników termicznych lub fotochemicznych oraz ograniczoną penetrację polimeru podczas procesu reorientacji [7].

Wybór monomeru funkcyjnego stanowi kluczowy czynnik determinujący charakter interakcji w kompleksie przejściowym, co bezpośrednio wpływa na właściwości rozpoznawcze powstałego polimeru MIP. Zazwyczaj dobór monomeru jest ściśle powiązany z zastosowanym szablonem, ponieważ należy uwzględnić zarówno typ, jak i siłę tworzących się interakcji. Maksymalizację efektu tworzenia odcisku molekularnego osiąga się poprzez komplementarność funkcjonalną

---

monomer-szablon, np. połączenia akceptora wiązania wodorowego z donorem [2]. Monomery funkcyjne składają się zazwyczaj z jednostki rozpoznającej cząsteczki szablonu oraz jednostki umożliwiającej polimeryzację [8]. Niezależnie od rodzaju procesu tworzenia odcisku molekularnego - kowalencyjnie czy niekowalencyjnie - stosuje się zasadniczo te same monomery. W kowalencyjnym tworzeniu odcisku molekularnego monomery muszą tworzyć szybko odwracalne wiązania kowalencyjne z szablonem, co ogranicza liczbę odpowiednich związków i utrudnia osiągnięcie równowagi termodynamicznej. W metodach niekowalencyjnych monomery muszą posiadać grupy funkcyjne zdolne do oddziaływania z szablonem, na przykład poprzez wiązania wodorowe. Z uwagi na przytoczone ograniczenia w stosowaniu monomerów w technikach tworzenia odcisku molekularnego, liczba odpowiednich związków jest stosunkowo niewielka, co podkreśla potrzebę projektowania nowych funkcjonalnych monomerów zdolnych do tworzenia specyficznych oddziaływań z szablonami. Do monomerów najczęściej opisywanych w literaturze należą: kwas metakrylowy (MAA) [9,10], metakrylan metylu [11], kwas akrylowy (AA) [12,13], akrylamid (AM) [14], pirydyny winylowe (VP) [15] oraz styren i jego pochodne [16].

Znaczenie związku sieciującego polega na utrwaleniu struktury polimeru wokół cząsteczek szablonu, zapewnieniu stabilności mechanicznej oraz kształtowaniu właściwości morfologicznych polimeru MIP. W materiałach tych zarówno rodzaj, jak i ilość związku sieciującego mają decydujący wpływ na selektywność oraz pojemność wiążącą – ich nadmiar jak i niedobór wpływają niekorzystnie. Niedobór związku sieciującego prowadzi do niestabilnych właściwości mechanicznych, natomiast jego nadmiar zmniejsza liczbę miejsc wiążących na jednostkę masy polimeru [7,8]. Do najczęściej stosowanych związków sieciujących należą: dimetakrylan glikolu etylenowego (*ang. ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA*) [17,18], diwinylobenzen (*ang. divinylbenzene, DVB*) [19], oraz *N,N'*-metylenobisakrylamid (*ang. N,N'-methylenebisacrylamide, MBA*) [20].

Najsukuteczniejsze metody syntezy polimerów MIP obejmują polimeryzację wolnorodnikową, fotopolimeryzację oraz elektropolimeryzację, w których niezbędne jest zastosowanie inicjatorów. Zazwyczaj ilość inicjatora w mieszaninie polimeryzacyjnej jest niewielka. W przeciwieństwie do monomerów, inicjatory stosuje się w stężeniach rzędu 1 % wag. lub 1 % mol względem całkowitej liczby

---

moli wiązań podlegających polimeryzacji [7]. Do najczęściej wykorzystywanych inicjatorów w polimeryzacji wolnorodnikowej należą 2,2'-azobis(izobutyronitryl) (AIBN) oraz 2,2'-azobis(2,4-dimetylo-waleronitryl) (ADVN). Reakcję inicjuje się zwykle drogą termiczną w zakresie temperatur 50-70 °C. Należy jednak zwrócić uwagę, że taki przedział temperatur może wpływać na stabilność kompleksu monomer-szablon lub samego szablonu, zwłaszcza w przypadku wrażliwych związków, np. materiału biologicznego. W takich sytuacjach alternatywą jest inicjacja fotochemiczna za pomocą promieniowania ultrafioletowego [21]. Szybkość reakcji oraz sposób rozpadu inicjatora zależą od jego składu chemicznego i mogą być kontrolowane różnymi metodami, w tym poprzez aktywację termiczną, naświetlanie, procesy chemiczne bądź elektrochemiczne [7].

Ostatnim istotnym czynnikiem syntezy jest rozpuszczalnik, pełniący funkcję zarówno medium reakcyjnego, jak i porotwórczego. Molekuły rozpuszczalnika zostają początkowo uwięzione w łańcuchach polimeru, a ich późniejsze usunięcie poprzez suszenie prowadzi do powstania porów, które zwiększają dostępność miejsc wiążących dla cząsteczek szablonu. Dlatego wybór rozpuszczalnika powinien sprzyjać tworzeniu wiązań między szablonem a monomerem. W przypadku niekowalencyjnych metod tworzenia odcisku molekularnego preferuje się rozpuszczalniki aprotyczne, takie jak chloroform, tetrahydrofuran, toluen oraz acetonitryl, co sprzyja efektywności procesu oraz odpowiedniej morfologii polimeru [7,8,22]. Zastosowany rozpuszczalnik powinien spełniać kilka warunków: zapewniać dobrą rozpuszczalność wszystkich składników, umożliwiać powstanie porów o odpowiedniej wielkości zapewniających optymalny przepływ przez polimer oraz charakteryzować się niską polarnością, aby nie zakłócać procesu formowania kompleksów polimer-szablon. Odpowiedni dobór właściwości rozpuszczalnika jest kluczowy dla uzyskania wysokiej selektywności MIP [7]. Szczegółowe podsumowanie elementów projektowania materiałów MIP zawiera **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Przykłady reagentów stosowanych w procesie wytwarzania polimerów MIP.

Szablon				
Cząsteczka szablonu determinuje selektywność polimeru MIP poprzez tworzenie specyficznych oddziaływań z monomerami i kształtowanie miejsc wiążących. Aktualne doniesienia literaturowe wskazują na szerokie spektrum stosowanych szablonów, obejmujące zarówno małe cząsteczki [23-25], jak i makromolekuły [26-28], co podkreśla dużą elastyczność metod tworzenia polimerów MIP.				
Monomer				
Kwas metakrylowy (MAA)	Metakrylan metylu (MMA)	Metakrylamid	Kwas akrylowy (AA)	Akrylamid (AM)
Styren	4-Etylostyren	Kwas <i>p</i> -winylobenzenowy	4-Winylopirydyna	2-Winylopirydyna
Odczynnik sieciujący				
Dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA)	Dimetakrylan glikolu tetraetylenowego	<i>N,N'</i> -Metylenobisakrylamid (MBA)		
1-(2,4-Dimetylofenylo) piperazyna	1,3-Diizopropylenobenzen	Diwinylobenzen (DVB)		
Inicjator				
2,2'-Azobis(izobutyronitryl) (AIBN)	2,2'-Azobis(2,4-dimetylowalero)nitryl (ADVN)	Kwas 4,4'-azobis(4-cyanowalerynianowy) (ACVA)		

Rozpuszczalnik stanowi medium reakcyjne i czynnik porotwórczy; w przypadku syntezy MIP najczęściej wybierany spośród aprotycznych rozpuszczalników organicznych (np. chloroform, toluen, tetrahydrofuran, acetonitryl), które sprzyjają stabilizacji kompleksów monomer-szablon; kształtują porowatość polimeru oraz warunkują dostępność i selektywność miejsc wiążących w polimerach MIP.

### 6.1.3 Procedury otrzymywania polimerów MIP

Rozwój metod syntezy polimerów MIP stanowi jeden z kluczowych obszarów nowoczesnej inżynierii materiałowej, dążącej do stworzenia syntetycznych receptorów o precyzyjnie zdefiniowanym powinowactwie chemicznym. Od czasu wprowadzenia pierwszych technik tworzenia odcisku molekularnego, podejście to przeszło ewolucję od polimeryzacji blokowej do zaawansowanych metod kontrolowanych, co pozwoliło na znaczące postępy w selektywności i stabilności otrzymywanych materiałów. Początkowo dominującą rolę odgrywała polimeryzacja blokowa, która do dziś stanowi bezpośrednią i szybką metodę tworzenia odcisku molekularnego, dedykowaną przede wszystkim do małych cząsteczek [29]. Proces ten polega na łączeniu monomerów, związku sieciującego, inicjatora oraz cząsteczek szablonu w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie na inicjacji polimeryzacji wolnorodnikowej. Podczas reakcji cząsteczki szablonu zostają uwięzione w powstającej sieci polimerowej, tworząc specyficzne miejsca wiążące [30]. Po zakończeniu procesu cząsteczka szablonu jest usuwana, a polimer może być rozdrobniony w celu uzyskania pożądanej wielkości cząstek. Tak otrzymane materiały charakteryzują się szybką i odwracalną adsorpcją oraz desorpcją. Jednakże metoda ta wiąże się z istotnymi ograniczeniami, takimi jak trudności w tworzeniu odcisku molekularnego dla większych cząsteczek szablonów, wydłużony czas dyfuzji, możliwość krzyżowego oddziaływania z mniejszymi, podobnymi do zastosowanych szablonów cząsteczkami oraz niejednorodność rozmiaru cząstek wynikająca z ich mechanicznej obróbki [31]. W odpowiedzi na te wyzwania opracowano liczne alternatywne metody syntezy, które minimalizują powyższe niedogodności i umożliwiają otrzymanie MIP-ów o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych.

---

W grupie **metod typu „one-pot”**, pozwalających na lepszą kontrolę morfologii, kluczową rolę odgrywa polimeryzacja blokowo-strąceniowa, umożliwiająca otrzymanie jednorodnych mikrosfer MIP-ów o gładkich powierzchniach [32]. Reakcja ta odbywa się w rozcieńczonym roztworze, w którym polimeryzacja inicjuje się od drobnych cząstek, a następnie wbudowywane są w nie większe oligomery [33]. Alternatywnie, po uzyskaniu pożądanej wielkości cząstek, rozpoczyna się proces strącania z roztworu. Istotnymi parametrami kontroli rozmiaru cząstek są tu: szybkość mieszania, polarność rozpuszczalnika, temperatura reakcji oraz stężenie monomerów. Zalety tej metody, obejmujące prostotę procedury, brak konieczności stosowania stabilizatorów czy możliwość użycia wysokiego stopnia sieciowania i polarnych aprotycznych środowisk reakcji, kontrastują z dużym zużyciem rozpuszczalników oraz koniecznością stosowania wysokiego stężenia szablonu, co bywa kosztowne w przypadku rzadkich szablonów [34,35]. Kolejną techniką jest polimeryzacja emulsyjna, oparta na tworzeniu mieszaniny monomerów i szablonu w obecności surfaktantów lub cyklodekstryn, umożliwiających przejście faz w układzie woda-olej lub olej-woda. Proces ten pozwala na uzyskanie polimerów o wyższej masie cząsteczkowej [36]. Ograniczeniem jest tu jednak ryzyko zaburzenia interakcji szablonu z polimerem przez surfaktanty oraz utrudniona dostępność samej cząsteczki szablonu [37]. Z kolei polimeryzacja zawieszinowa, stosowana powszechnie w skali przemysłowej (np. przy syntezie PVC, PMMA czy polistyrenu [38]), polega na rozpraszaniu monomeru z inicjatorem w fazie wodnej przy użyciu stabilizatorów i intensywnego mieszania, czasem wspomaganego ultradźwiękami. Przy odpowiedniej kontroli temperatury, metoda ta prowadzi do uzyskania sferycznych cząstek w rozmiarach od mikrometrów do milimetrów. Jednakże stabilizatory mogą negatywnie wpływać na proces rozpoznawania szablonu [39]. Zestawienie technik syntetycznych zamyka wieloetapowa metoda pęcznienia i polimeryzacji, polegająca na stopniowym powiększaniu polimerowych ziaren do uzyskania jednorodnych cząstek MIP [40]. Z uwagi na konieczność starannej optymalizacji, metoda ta jest znacznie rzadziej wykorzystywana, o czym świadczą nieliczne doniesienia w najnowszej literaturze [41,42].

Ewolucja metod preparatyki doprowadziła do wdrożenia **technik odcisku powierzchniowego**, co pozwoliło ograniczyć problemy dyfuzyjne w przypadku

---

analitów makrocząsteczkowych, takich jak komórki czy białka [43]. W tym podejściu miejsca rozpoznawcze powstają bezpośrednio na powierzchni materiału, co zapewnia dopasowanie chemiczne i geometryczne, szybką adsorpcję i desorpcję oraz łatwy dostęp do centrów wiążących, mimo mniejszej ich liczby i większej czasochłonności syntez [44]. Jedną z takich technik jest litografia miękka, w której polimer MIP tworzy się na powierzchni stałej przy użyciu elastycznego, polimerowego „stempla” [45]. Cząsteczki szablonu samoorganizują się na „stemplu”, a naniesiona mieszanka prekursorów jest utwardzana promieniowaniem UV, tworząc cienkie warstwy polimeru MIP [46]. Podobny efekt daje tworzenie odcisku po immobilizacji szablonu, polegające na chemicznym unieruchomieniu cząsteczek szablonu na powierzchni przed polimeryzacją [47]. Technika ta pozwala na wykorzystanie nierozpuszczalnych szablonów, a jej warianty obejmują drukowanie mikrostrykowe, odcisk na bazie oddziaływań półkwalencyjnych oraz w fazie stałej [48,49]. Równolegle rozwinięto polimeryzację szczepioną, umożliwiającą wytwarzanie cienkich warstw polimerów MIP na powierzchniach cząstek stałych [50]. Procedura ta, obejmująca adsorpcję szablonu, szczepienie (tj. przyłączenie) i sieciowanie monomerów, pozwala na tworzenie odcisku zarówno dla małych, jak i dużych cząsteczek [51,52] na podłożach takich jak krzemionka, polistyren, nanorurki węglowe, polisacharydy czy tlenek grafenu [53,54].

Współczesne techniki uzupełniają **metody specjalistyczne**, jak elektropolimeryzacja, polegająca na osadzaniu polimerów MIP na elektrodach przewodzących pod wpływem energii elektrycznej. Grubość i morfologia powłoki zależą tu od parametrów prądowych i składu elektrolitu, przy czym metoda ta, choć szybka, może prowadzić do wymywania cząsteczek [55]. Wyjątkową kontrolę nad architekturą polimeru oferuje natomiast kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (*ang. controlled radical polymerization, CRP*), pozwalająca na otrzymywanie materiałów o wysokiej masie cząsteczkowej i precyzyjnie zdefiniowanej strukturze w łagodnych warunkach, przy minimalizacji niekontrolowanej terminacji łańcuchów oraz niskiej polidispersyjności [56,57]. Techniki te obejmują polimeryzację „żywą” inicjowaną iniferterami (multifunkcyjnymi inicjatorami pełniącymi jednocześnie funkcję regulatorów i terminatorów) [58], polimeryzację z udziałem nitroksydów (*ang. nitroxide-*

---

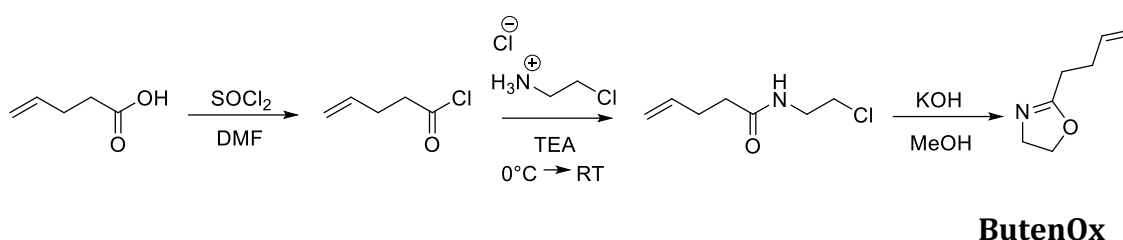
*mediated polymerization, NMP*) [59], polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (*ang. atom transfer radical polymerization, ATRP*) [60] oraz polimeryzację z odwracalną addycją i fragmentacją łańcucha (*ang. reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT*) [61]. Dzięki równoczesnemu wzrostowi wszystkich łańcuchów i możliwości wprowadzania specyficznych grup funkcyjnych, CRP znacząco zwiększa kontrolę nad strukturą i funkcjonalnością nowoczesnych materiałów MIP [57].

#### 6.1.4 Znaczenie omawianych zagadnień w niniejszej pracy

Powszechnie stosowane materiały MIP, otrzymywane na bazie monomerów metakrylowych lub winylowych, umożliwiają jednoetapowe prowadzenie procesu funkcjonalizacji i sieciowania w obecności cząsteczki szablonu, co prowadzi do bezpośredniego kształtowania wnęk molekularnych. Materiały tego typu charakteryzują się jednak ograniczoną hydrofilowością oraz niską biokompatybilnością, co istotnie redukuje ich potencjał w zastosowaniach środowiskowych [1]. Rozwiązaniem tych ograniczeń okazało się pionierskie wykorzystanie poli(2-oksazolin) do syntezy materiałów MIP, zrealizowane we współpracy grupy badawczej profesora Hoogenbooma (Uniwersytet w Gandawie) oraz Zakładu Chemii Supramolekularnej UAM. Poli(2-oksazoliny) stanowią klasę polimerów otrzymywanych w procesie kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (*ang. cationic ring-opening polymerization, CROP*) monomerów 2-oksazolinowych. Związki te cechują się wysoką biokompatybilnością, stabilnością chemiczną, niską dyspersyjnością, niejonowym charakterem oraz dobrą rozpuszczalnością zarówno w wodzie, jak i w rozpuszczalnikach organicznych. Dodatkowo wykazują one szerokie możliwości modyfikacji chemicznej, co czyni je atrakcyjnymi materiałami funkcjonalnymi [62]. W porównaniu z klasycznymi metodami otrzymywania MIP-ów, opracowana pionierska metoda syntezy materiałów MIP opartych na poli(2-oksazolinach) [1] zakłada ich dwuetapową syntezę. Proces CROP jest bowiem szczególnie wrażliwy na obecność nukleofili, która prowadzi do niekontrolowanej terminacji procesu polimeryzacji. Jednocześnie obecność dodatkowych grup donorowych jest kluczowa z punktu widzenia wzmocnienia oddziaływań polimer-szablon, co w kontekście projektowania materiałów MIP stanowi zjawisko pożądane.

Powyższe uwarunkowania jednoznacznie wskazują na konieczność odejścia od klasycznych, jednoetapowych metod syntezy materiałów MIP [1]. W związku z tym w niniejszych badaniach zastosowałam strategię wieloetapową, obejmującą w pierwszym etapie syntezę prepolimeru, następnie jego kontrolowaną funkcjonalizację, a w końcowym etapie proces sieciowania prowadzony w obecności cząsteczek szablону.

Prace badawcze rozpoczęłam od syntezy monomerów. Na podstawie serii badań porównawczych oraz przeprowadzonych prób syntetycznych wybrałam najbardziej efektywną metodę otrzymywania monomeru ButenOx, opartą na zmodyfikowanej reakcji Wenkera. Procedura ta obejmuje trzy etapy syntetyczne, schematycznie przedstawione na **Rysunku 2**.



**Rysunek 2.** Reakcja Wenkera – wybrana metoda syntezy monomeru ButenOx.

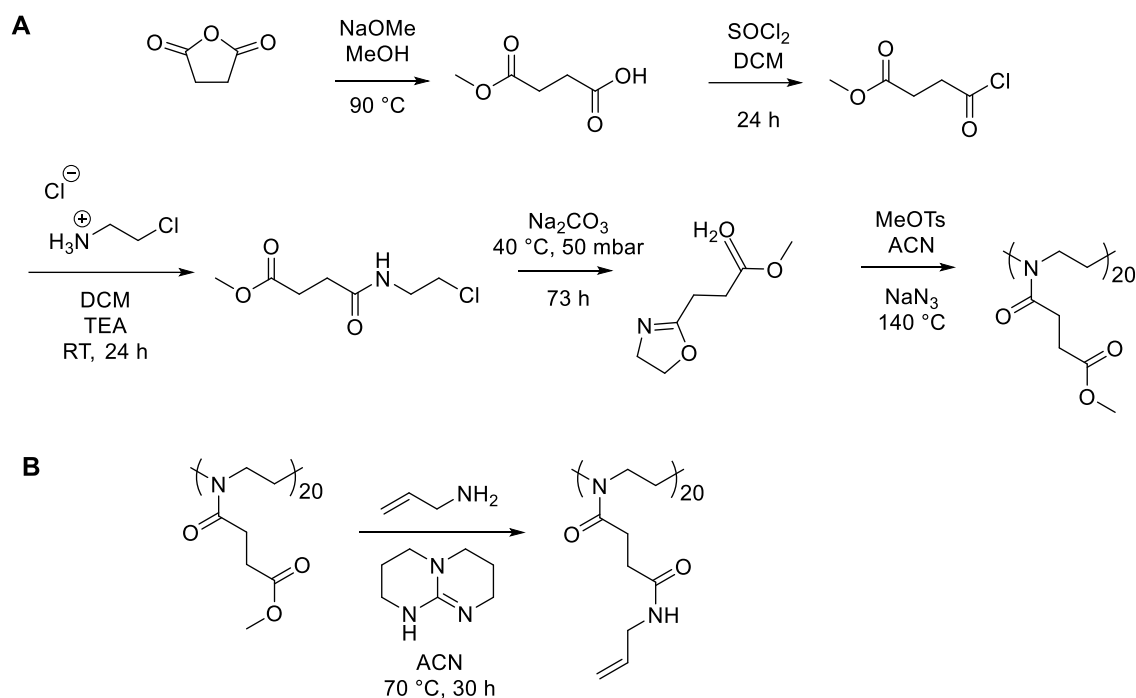
Metoda, którą zastosowałam, charakteryzuje się istotnymi zaletami, pośród których warto wymienić wysoką czystość otrzymywanego produktu końcowego, osiąganą bez konieczności stosowania dodatkowych, specjalistycznych technik oczyszczania. Reakcja Wenkera jest dobrze opisana w literaturze [63] i szeroko wykorzystywana do syntezy monomerów 2-oksazolinowych [64], a jej przebieg nie wymaga stosowania szczególnie wymagających warunków reakcyjnych, co czyni ją relatywnie prostą w realizacji laboratoryjnej. Należy jednak podkreślić, że metoda ta nie jest wolna od ograniczeń. Ze względu na wieloetapowy charakter syntezy oraz konieczność oczyszczania produktów pośrednich po każdym etapie, całkowity czas trwania procesu wynosi około jednego tygodnia, a końcowa wydajność syntezy sięga zaledwie około 30 %. Niemniej jednak, w zestawieniu z innymi badanymi metodami syntezy, takimi jak jednoetapowa synteza z wykorzystaniem *n*-BuLi (*ang. n-butyllithium*) [65] czy alternatywna metoda częściowej hydrolizy łańcuchów bocznych poli(2-etylo-2-oksazoliny) (*ang. poly(2-ethyl-2-oxazoline)*), *poly(EtOx)*), reakcja Wenkera okazała się najbardziej

---

efektywnym i powtarzalnym podejściem umożliwiającym otrzymywanie większych ilości ButenOx o wysokiej czystości. Uzyskany monomer był następnie wykorzystywany w kolejnych etapach badań, w tym w procesach polimeryzacji i funkcjonalizacji otrzymanego prepolimeru.

W kolejnym etapie otrzymany monomer ButenOx poddałam reakcji polimeryzacji w reaktorze mikrofalowym, kontrolując stosunek molowy monomeru do inicjatora, w celu otrzymania polimeru o stopniu polimeryzacji DP=20. Jako inicjator zastosowałam tosyłan metylu (MeOTs). Stopień polimeryzacji dobrałam tak, aby zachować niską lepkość otrzymywanego polimeru, umożliwiającą sprawne prowadzenie jego dalszych modyfikacji, dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych stosowanych jako medium reakcyjne oraz wysoką reaktywność chemiczną prepolimeru. Zwiększanie wartości DP prowadziłyby do ograniczania dostępności grup funkcyjnych na skutek konformacyjnego zawijania się łańcucha oraz efektów sterycznych. W ramach wszystkich opublikowanych prac badawczych (A1, A2, A3) wartość DP utrzymywałam na stałym poziomie, tak aby wyeliminować wpływ długości łańcucha prepolimerowego jako dodatkowej zmiennej. Podejście to umożliwiło mi jednoznaczną ocenę wpływu zastosowanych modyfikacji chemicznych na zdolność rozpoznawania przestrzennego materiałów.

Syntezę poly(AllylamidOx) przeprowadziłam we współpracy z zespołem badawczym profesora Richarda Hoogenbooma podczas realizacji stażu naukowego na Uniwersytecie w Gandawie, stosując opisaną w literaturze metodę otrzymywania tego polimeru, przedstawioną schematycznie na **Rysunku 3**.



**Rysunek 3.** Metoda syntezy polimeru Poly(C<sub>2</sub>MestOx) (A) oraz jego modyfikacja z wykorzystaniem alliloaminy – synteza Poly(AllylamidOx) (B) [66].

Po syntezie poli(2-oksazolin) przystąpiłam do modyfikacji łańcuchów bocznych polimerów. Ze względu na obecność terminalnych wiązań podwójnych w łańcuchach bocznych obu wybranych pochodnych poli(2-oksazolin), do ich funkcjonalizacji zastosowałam literaturowo dobrze opisaną reakcję typu „click” tiol-en [67]. Proces ten przeprowadziłam w obecności fotoinicjatora 2-hydroksy-4'-(2-hydroksyetoxy)-2-metylopropiofenonu (*ang.* 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiofenone, IRGACURE 2959), przy jednoczesnym naświetlaniu układu promieniowaniem UV, stosując wybrane związki tiolowe zawierające różne grupy funkcyjne, których obecność w strukturze prepolimerów umożliwiała modulowanie rodzaju i siły oddziaływań polimer-szablon. Częściowe modyfikacje łańcuchów bocznych polimerów przeprowadziłam z wykorzystaniem następujących związków: kwas 3-merkaptopropionowy (*ang.* 3-mercaptopropionic acid, MPA); 2-merkptoetanol (*ang.* 2-mercaptoethanol, 2ME) oraz 4-metoksybenzylmerkaptan (*ang.* 4-metoksybenzyl mercaptane, 4MBM) a także 1-undekanotiol (*ang.* 1-undecanethiol, 11-alkyl), 11-merkpto-1-undekanol (*ang.* 11-mercapto-1-undecanol, 11-alcohol), kwas 11-merkptoundekanoowy (*ang.* 11-mercaptoundecanoic acid, 11-acid) oraz 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekafluoro-1-dekanetiol (*ang.* 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptafluoro-1-

---

*decanethiol*, PFC). Reakcję tiol-en wybrałam jako metodę funkcjonalizacji ze względu na jej wydajność, prostotę przeprowadzenia i możliwość selektywnego wprowadzenia różnych grup donorowych. Proces ten charakteryzuje się wysoką szybkością przebiegu oraz praktycznie ilościową wydajnością, przy jednoczesnym braku tworzenia produktów ubocznych [68]. Dzięki temu nie zachodzi konieczność stosowania zaawansowanych procedur oczyszczania otrzymanych materiałów. Po zakończeniu reakcji układ poreakcyjny poddawałam strącaniu w zimnym eterze dietylowym, co umożliwiło skuteczne usunięcie nieprzereagowanego fotoinicjatora IRGACURE 2959 oraz pozostałych niskocząsteczkowych zanieczyszczeń.

Następnie przystąpiłam do etapu sieciowania otrzymanych sfunkcjonalizowanych materiałów polimerowych. Jako reagenty wykorzystałam tym razem związki posiadające dwa ugrupowania tiolowe w strukturze: 2,2'-(etylenodiody)diethanotiol (*ang. 2,2'-(ethylenedioxy)-diethanotiol, 2,2'EDT*) oraz eter bis(2-merkaptoetylowy) (*ang. Bis(2-mercaptoethyl) ether, 2BME*). Proces sieciowania prowadziłam w obecności wybranych cząsteczek szablonów należących do klas związków stanowiących zagrożenie środowiskowe - kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (*ang. 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid, MCPA*); propylparaben (*ang. propyl 4-hydroxybenzoate, propyl paraben, PrP*); oraz kwas perfluorooktanosulfonowy (*ang. perfluorooctane sulfonic acid, PFOS*). Podsumowanie wszystkich przeprowadzonych prac badawczych (A1, A2 oraz A3) prezentujące zestawienie zastosowanych polimerów, wprowadzonych modyfikacji oraz istotnych parametrów eksperymentalnych przedstawiono w **Tabeli 2**.

**Tabela 2.** Dane eksperymentalne z opublikowanych prac badawczych.

<b><i>A1. Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry</i></b>				
<b>Polimer</b>	<b>Funkcjonalizacja</b>	<b>Stopień modyfikacji</b>	<b>Sieciowanie</b>	<b>Szablon</b>
Poly(ButenOx)	MPA	Zmienny 0-30 %	2,2'EDT	MCPA
<b><i>A2. Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry</i></b>				
<b>Polimer</b>	<b>Funkcjonalizacja</b>	<b>Stopień modyfikacji</b>	<b>Sieciowanie</b>	<b>Szablon</b>
Poly(ButenOx)	MPA/2ME/4MBM	Stały 0 %/35 %	2,2'EDT	PrP
<b><i>A3. Selective sensing of perfluorooctanesulfonic acid in food samples using functionalized poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers</i></b>				
<b>Polimer</b>	<b>Funkcjonalizacja</b>	<b>Stopień modyfikacji</b>	<b>Sieciowanie</b>	<b>Szablon</b>
Poly(AllylamidOx)	11-alkyl/11- alcohol/ 11-acid/PFC	Stały 0 %/20 %	2BME	PFOS

***A1. Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry***

Podczas realizacji pracy badawczej A1 skupiłam się na określeniu wpływu stopnia modyfikacji łańcuchów bocznych poly(ButenOx) odczynnikami MPA na parametr adsorpcji herbicydu MCPA. W tym celu przeprowadziłam kontrolowaną reakcję funkcjonalizacji typu tiol-en z udziałem wybranego tiolu w stopniu 0 %, 10 %, 20 % oraz 30 % względem całkowitej ilości dostępnych wiązań podwójnych, otrzymując odpowiednio Poly-ButenOx-MPA0, Poly-ButenOx-MPA10, Poly-ButenOx-MPA20 oraz Poly-ButenOx-MPA30. Reakcję kontrolowałam ilościowo. Maksymalny stopień funkcjonalizacji wprowadzany do układów polimerowych wynosił 30 %, co wynikało z danych literaturowych sugerujących, że zbyt wysoka zawartość grup funkcyjnych może zaburzać strukturę i selektywność materiałów

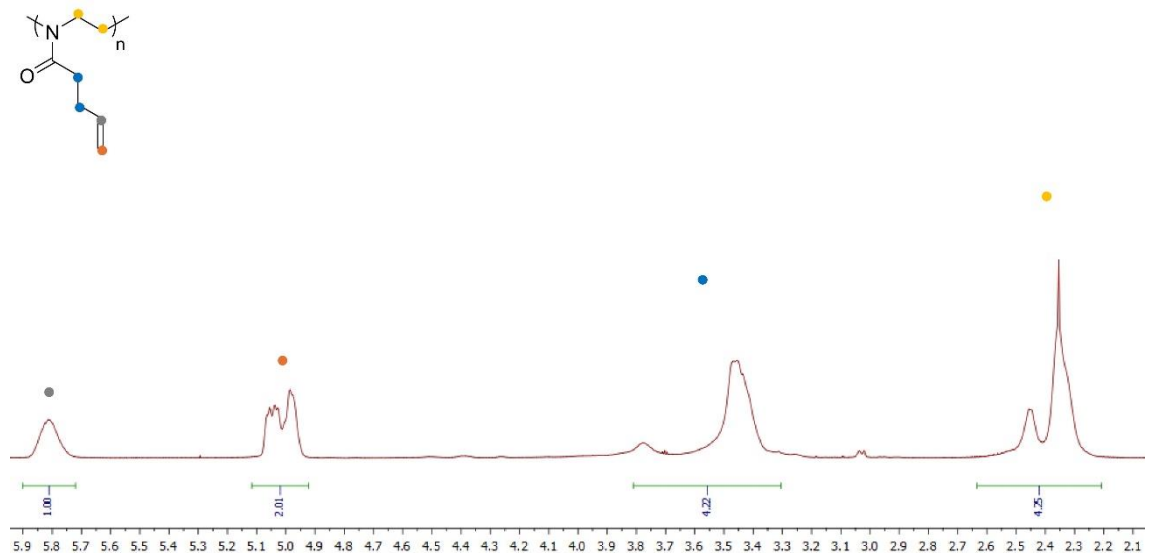
MIP [69]. W projekcie tym przyjąłam, że w pierwszym kroku modyfikowana będzie jedynie część łańcuchów bocznych, a pozostałe wiązania podwójne zostaną wykorzystane na etapie sieciowania, co umożliwi uzyskanie zwartej i stabilnej struktury finalnych MIP-ów. Nadmierny stopień modyfikacji w reakcji funkcjonalizacji mógłby prowadzić do niewystarczającej liczby miejsc aktywnych potrzebnych do prawidłowego usieciowania polimeru, co uniemożliwiłoby otrzymanie materiału o odpowiednich właściwościach.

Jako odczynnik modyfikujący wybrałam tiol zawierający silne ugrupowanie donorowe (w tym przypadku grupę karboksylową), które może tworzyć efektywne interakcje z grupami akceptorowymi cząsteczki szablonu. Herbicyd MCPA jest powszechnie stosowany w rolnictwie i, jak na pochodną kwasu fenoksyoctowego, wykazuje relatywnie wysoką rozpuszczalność w wodzie, co przekłada się na jego podwyższoną mobilność w środowisku. W konsekwencji może on migrować do wód powierzchniowych, stanowiąc potencjalne zagrożenie dla ekosystemów wodnych. Ze względu na jego udokumentowaną toksyczność oraz obecność w wodach odpadowych, stanowi istotny analit do monitorowania w kontekście ochrony środowiska i zdrowia ludzkiego [70]. Sfunkcjonalizowane prepolimery poddałam analizie za pomocą protonowego jądrowego rezonansu magnetycznego (*ang. proton nuclear magnetic resonance,  $^1H$  NMR*), na podstawie której obliczyłam rzeczywisty stopień wprowadzonej modyfikacji. Stopień ten wyznaczyłam na podstawie intensywności sygnału pochodzącego od protonów grup bocznych polimeru poly(ButenOx) (-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) zlokalizowanych w okolicy 1,5 ppm, w odniesieniu do sygnału referencyjnego protonów łańcucha głównego tego polimeru, zlokalizowanych w zakresie 2,07–2,56 ppm. **Tabela 2** zawiera obliczone rzeczywiste stopnie funkcjonalizacji dla materiałów z pracy A1.

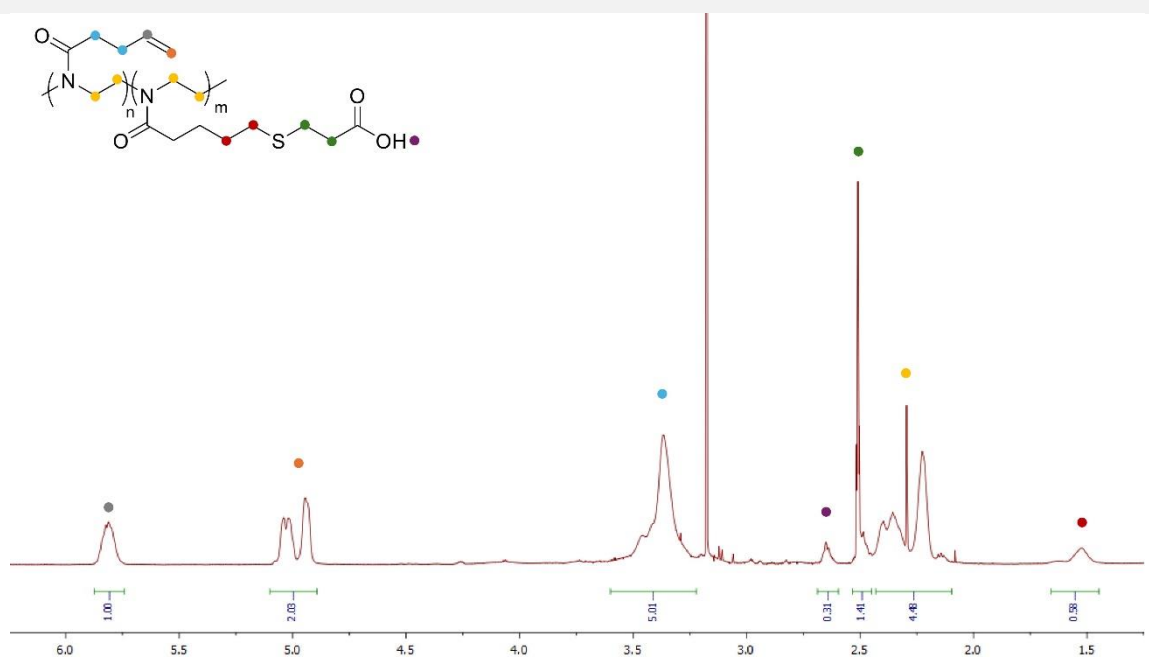
**Tabela 2.** Wartości stopni funkcjonalizacji w pracy A1.

	Planowany stopień funkcjonalizacji [%]	Rzeczywisty stopień funkcjonalizacji [%]
Poly-ButenOx-MPA0	0	0
Poly-ButenOx-MPA10	10	11,3
Poly-ButenOx-MPA20	20	23,6
Poly-ButenOx-MPA30	30	31,4

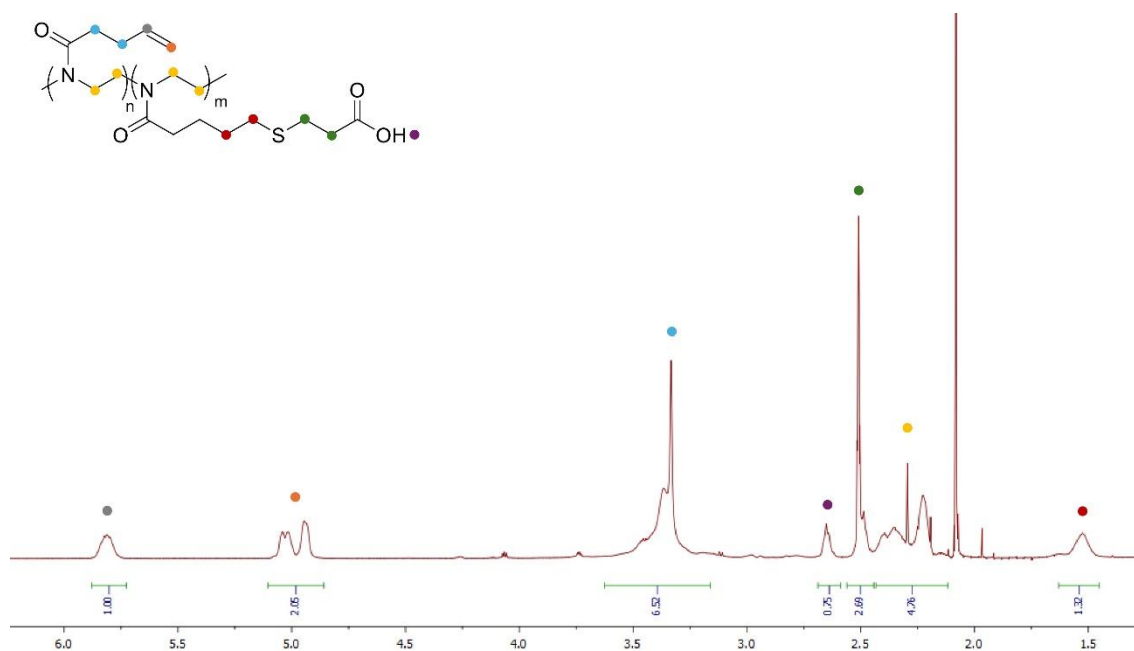
Otrzymane widma  $^1\text{H}$  NMR dla polimeru poly(ButenOx) oraz polimerów modyfikowanych w stopniach 10 %, 20 % oraz 30 % przedstawiono na **Rysunku 4**.



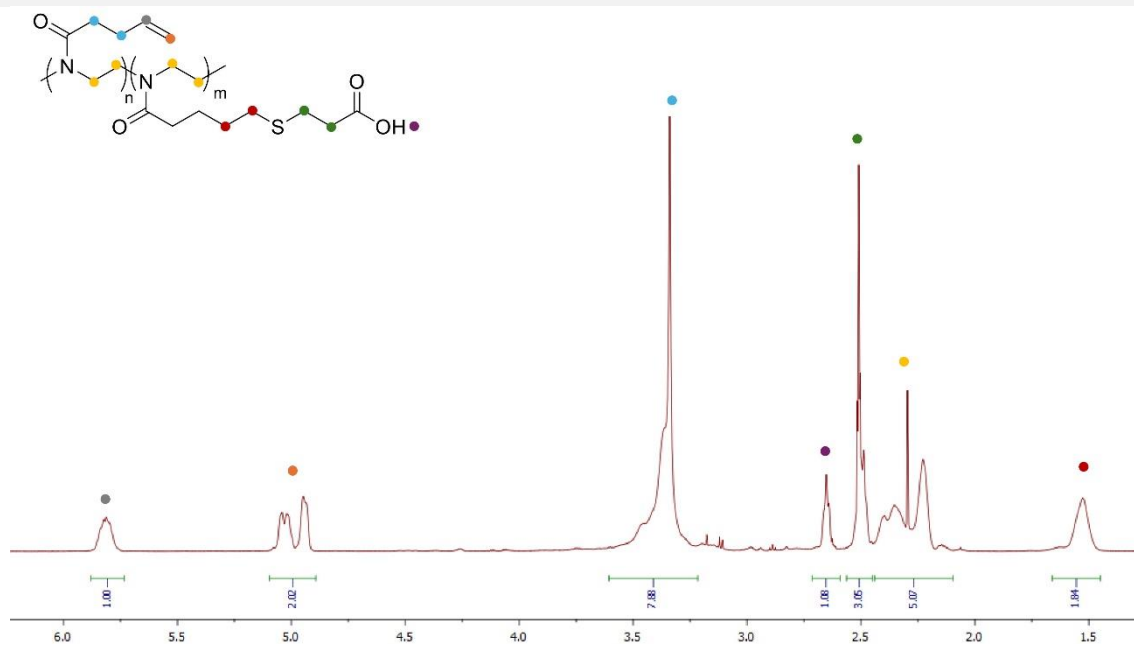
**ButenOx**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $2.56\text{-}2.07$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).



**ButenOx-MPA10%**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $2.70\text{-}2.60$  (br, 1H, -OH),  $2.55\text{-}2.44$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.46\text{-}2.02$  (br, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.63\text{-}1.44$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-).



**ButenOx-MPA20%**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $2.70\text{-}2.60$  (br, 1H, -OH),  $2.55\text{-}2.44$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.46\text{-}2.02$  (br, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.56\text{-}2.07$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.63\text{-}1.44$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-).

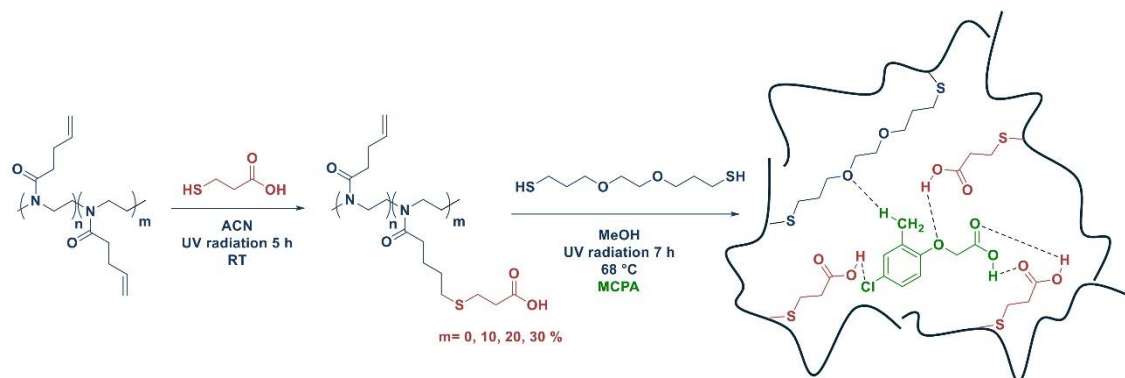


**ButenOx-MPA30%**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $2.70\text{-}2.60$  (br, 1H, -OH),  $2.55\text{-}2.44$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.46\text{-}2.02$  (br, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.56\text{-}2.07$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.63\text{-}1.44$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-).

**Rysunek 4.** Widma  $^1\text{H}$  NMR otrzymanych prepolimerów sfunkcjonalizowanych w ramach pracy **A1** [71].

Wyniki obliczeń wykorzystałam do określenia odpowiedniej ilości odczynnika sieciującego, ditiolu, potrzebnego do prawidłowego usieciowania

struktury materiałów. Reakcje sieciowania prowadziłam zarówno w obecności wybranego szablonu, jak i bez niego, otrzymując odpowiednio materiały MIP i NIP. Schemat syntezy materiałów MIP z pracy **A1** przedstawiono na **Rysunku 5**.



**Rysunek 5.** Schemat syntezy materiałów MIP z pracy **A1**.

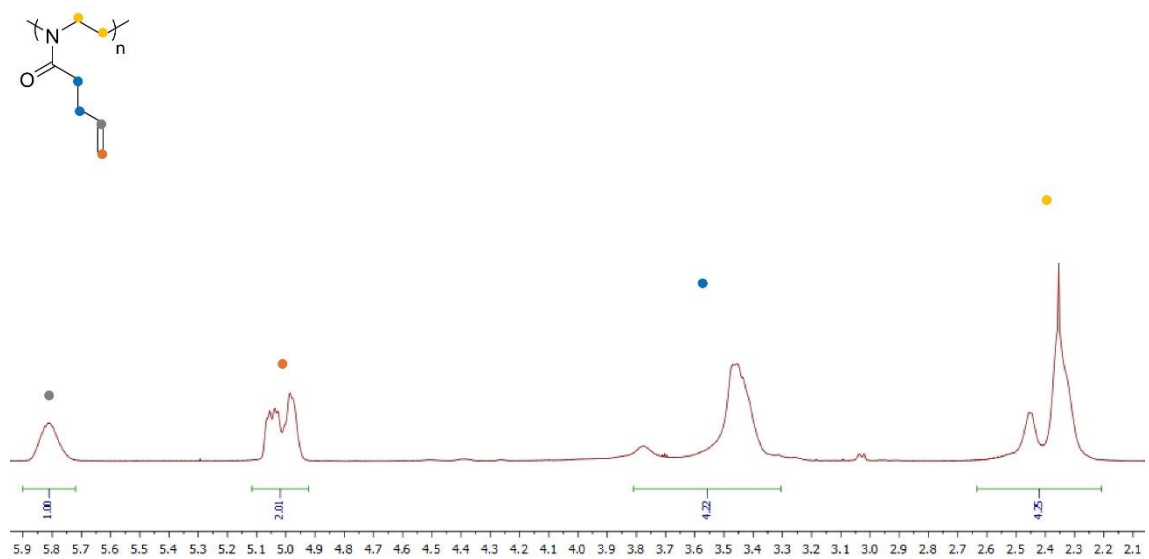
---

## ***A2. Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry***

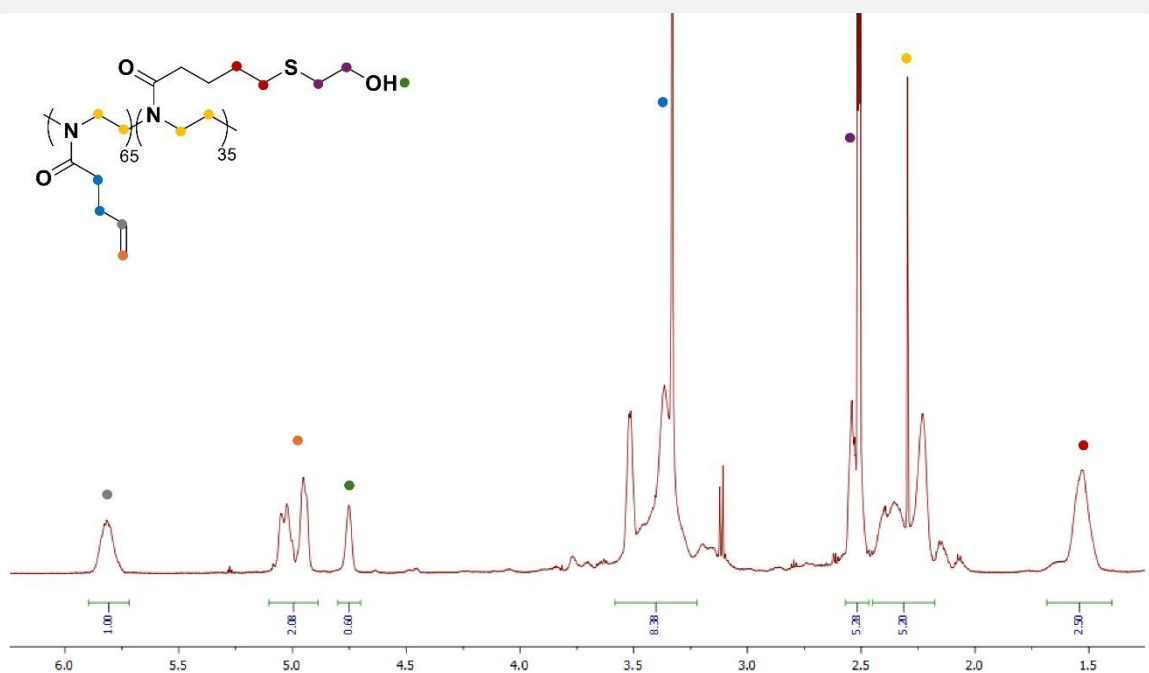
W kolejnej realizowanej pracy badawczej A2 określiłam wpływ wybranych donorowych grup funkcyjnych na efektywność adsorpcji wybranego analitu (PrP). Modyfikacje przeprowadzałam na łańcuchach bocznych poly(ButenOx). Celem drugiej pracy badawczej było ustalenie, które typy oddziaływań między łańcuchami polimeru a cząsteczką szablonu prowadzą do najefektywniejszego formowania właściwości rozpoznawczych, a tym samym do zwiększenia zdolności adsorpcyjnych. Jako szablon zastosowałam PrP, należący do grupy parabenów powszechnie wykorzystywanych jako konserwanty w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym. Związki te wykazują aktywność przeciwbakteryjną i przeciwgrzybiczą, wynikającą z ich zdolności do zaburzania integralności błon komórkowych oraz interferencji z białkami i enzymami mikroorganizmów [72]. Ich długotrwałe i intensywne stosowanie prowadzi jednak do narastającej obecności parabenów w środowisku, szczególnie w ekosystemach wodnych, które stanowią ich główny rezerwuuar. Wzrost stężeń parabenów w wodach powierzchniowych i podziemnych budzi istotne obawy ze względu na ich potencjalną toksyczność komórkową oraz możliwy wpływ na zdrowie człowieka, w tym rozwój oporności drobnoustrojów, co podkreśla zasadność monitorowania i usuwania tych zanieczyszczeń z wód środowiskowych [73].

W ramach realizacji pracy A2 zastosowałam trzy odczynniki funkcjonalizujące: MPA, wprowadzający grupy karboksylowe (Poly-ButenOx-MPA); 2MA, dostarczający grupy hydroksylowe (Poly-ButenOx-2MA) oraz 4MBM, zawierający ugrupowania aromatyczne (Poly-ButenOx-4MBM). Ostatni z odczynników funkcjonalizujących dobrałam w celu umożliwienia powstawania oddziaływań typu  $\pi$ - $\pi$  z cząsteczką PrP. Przeprowadzone badania miały na celu określenie, które grupy funkcyjne tworzą najbardziej korzystne oddziaływania z cząsteczkami szablonu, a tym samym w największym stopniu wpływają na kształtowanie właściwości rozpoznawczych materiału MIP. Reakcję tiol-en przeprowadziłam przy zachowaniu stałego stopnia modyfikacji na poziomie 35 %, co umożliwiło mi porównanie wpływu rodzaju grup funkcyjnych na efektywność

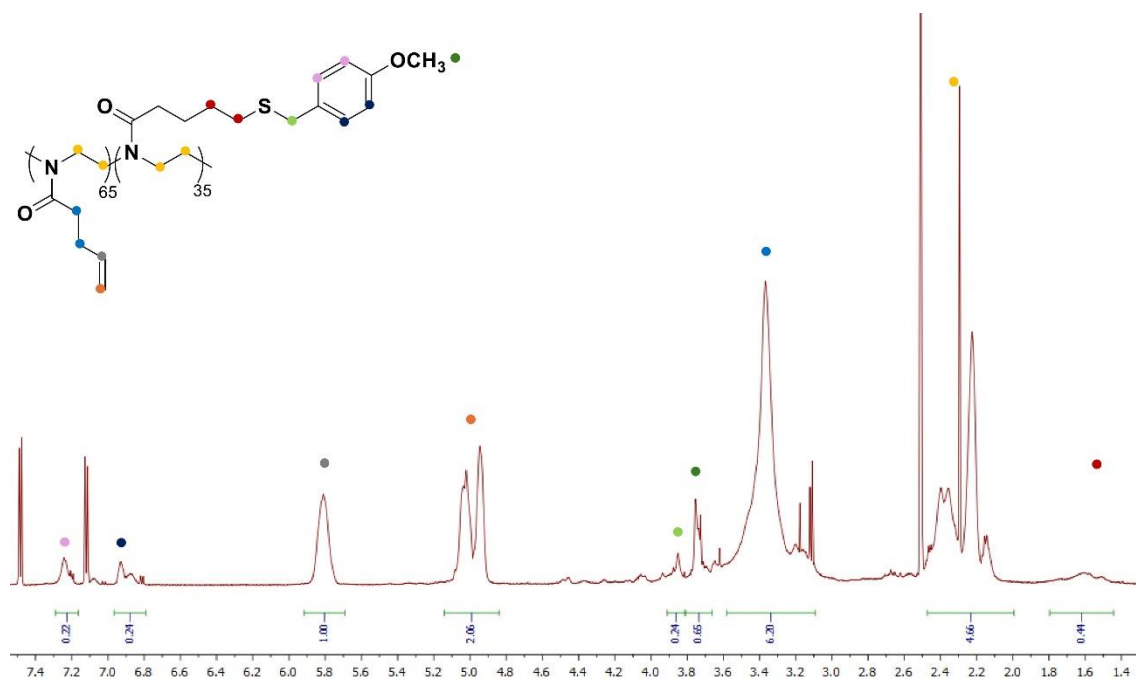
adsorpcji. Widma  $^1\text{H}$  NMR materiałów otrzymanych w ramach pracy A2 przedstawiono na **Rysunku 6**.



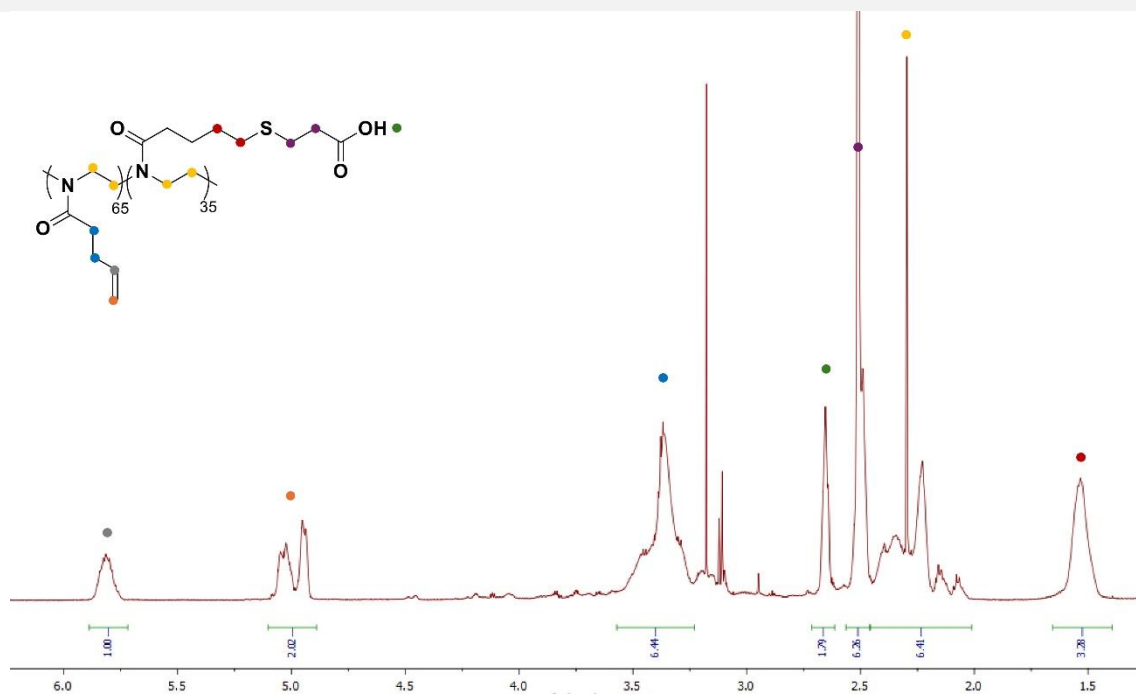
**ButenOx**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $2.56\text{-}2.07$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).



**Poly(ButenOx)-2ME**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $2.60\text{-}2.47$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.46\text{-}2.18$  (br, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.56\text{-}2.07$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.63\text{-}1.44$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-).



**Poly(ButenOx)-4MBM**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 7.30\text{-}7.16$  (br, 2H,  $-\text{CH}-\text{CH}-$ ),  $6.96\text{-}6.84$  (br, 2H,  $-\text{CH}-\text{CH}-$ ),  $5.87\text{-}5.74$  (br, 1H,  $=\text{CH}-$ ),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H,  $=\text{CH}_2$ ),  $3.81\text{-}3.66$  (br, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ),  $2.70\text{-}2.62$  (br, 4H,  $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ),  $2.56\text{-}2.07$  (br, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ),  $1.63\text{-}1.44$  (br, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ ).



**Poly(ButenOx)-MPA**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H,  $=\text{CH}-$ ),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H,  $=\text{CH}_2$ ),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ),  $2.70\text{-}2.60$  (br, 1H,  $-\text{OH}$ ),  $2.55\text{-}2.44$  (br, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ),  $2.46\text{-}2.02$  (br, 4H,  $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ),  $2.56\text{-}2.07$  (br, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ),  $1.63\text{-}1.44$  (br, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ ).

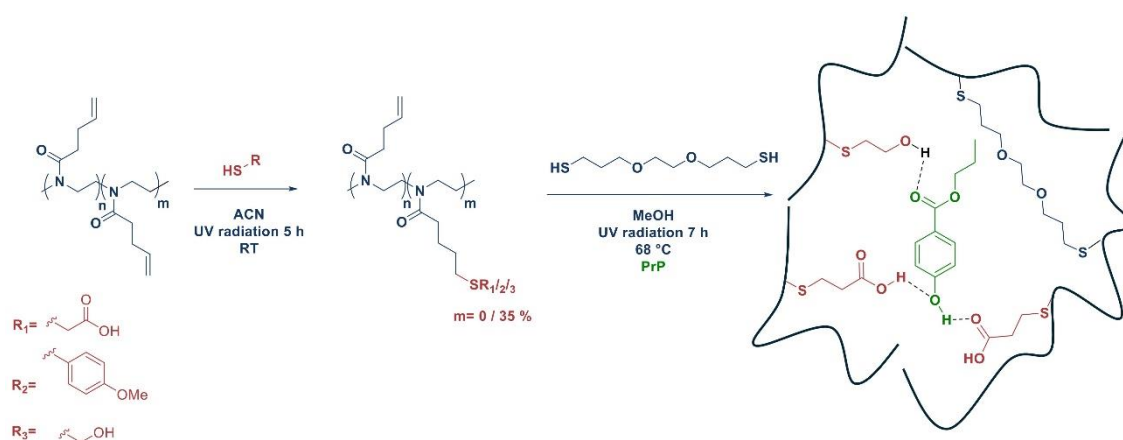
**Rysunek 6.** Widma  $^1\text{H}$  NMR otrzymanych sfunkcjonalizowanych prepolimerów w ramach pracy A2 [74].

W celu wyznaczenia rzeczywistego stopnia funkcjonalizacji porównałam intensywność sygnału pochodzącego od zmodyfikowanego łańcucha bocznego polimeru poly(ButenOx), zlokalizowanego w zakresie 1,63-1,44 ppm, z intensywnością sygnału referencyjnego, niezmodyfikowanej części polimeru, w obszarze 2,56-2,07 ppm. Obliczone rzeczywiste wartości osiągniętych stopni modyfikacji łańcuchów bocznych poly(ButenOx), przedstawione w **Tabeli 3**, wykorzystałam do obliczenia ilości odczynnika sieciującego, niezbędnego do syntezy finalnych materiałów MIP.

**Tabela 3.** Wartości stopni funkcjonalizacji w pracy A2.

	Planowany stopień modyfikacji	Rzeczywisty stopień modyfikacji
	[%]	[%]
Poly-ButenOx-0	0	0
Poly-ButenOx-2ME	35	38
Poly-ButenOx-4MBM	35	36
Poly-ButenOx-MPA	35	42

Jako odczynnik sieciujący ponownie zastosowałam 2,2'EDT, co umożliwiło mi odniesienie wyników do danych uzyskanych w poprzedniej pracy badawczej (A1). Podstawą takiego porównania było zachowanie tych samych kluczowych elementów układu - matrycy polimerowej o identycznym DP oraz analogicznego sposobu sieciowania. Dzięki temu możliwe było porównanie otrzymanych materiałów MIP z obu prac (A1, A2) pod kątem ich właściwości adsorpcyjnych, przy jednoczesnej świadomości, że projekty różniły się zastosowanym szablonem oraz sposobem funkcjonalizacji łańcuchów bocznych. Schemat syntezy materiałów MIP z projektu A2 przedstawiono na **Rysunku 7**.



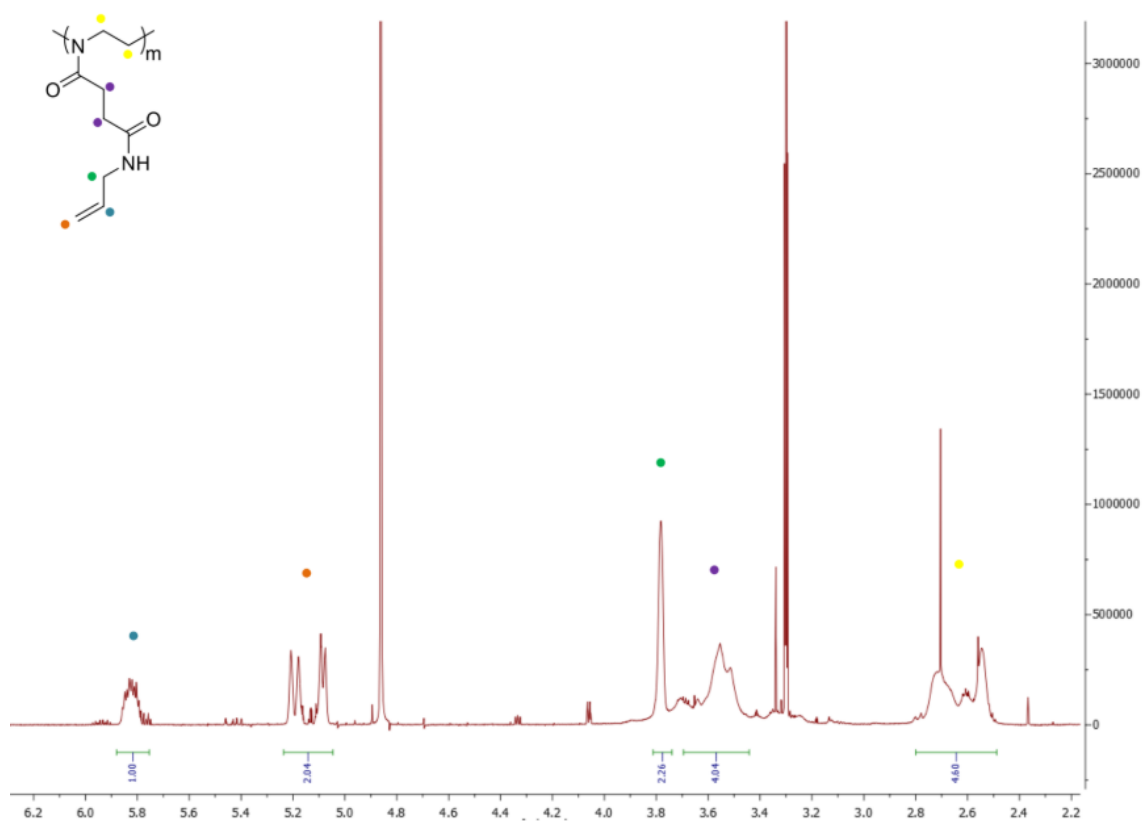
**Rysunek 7.** Schemat syntezy materiałów MIP z pracy A2.

---

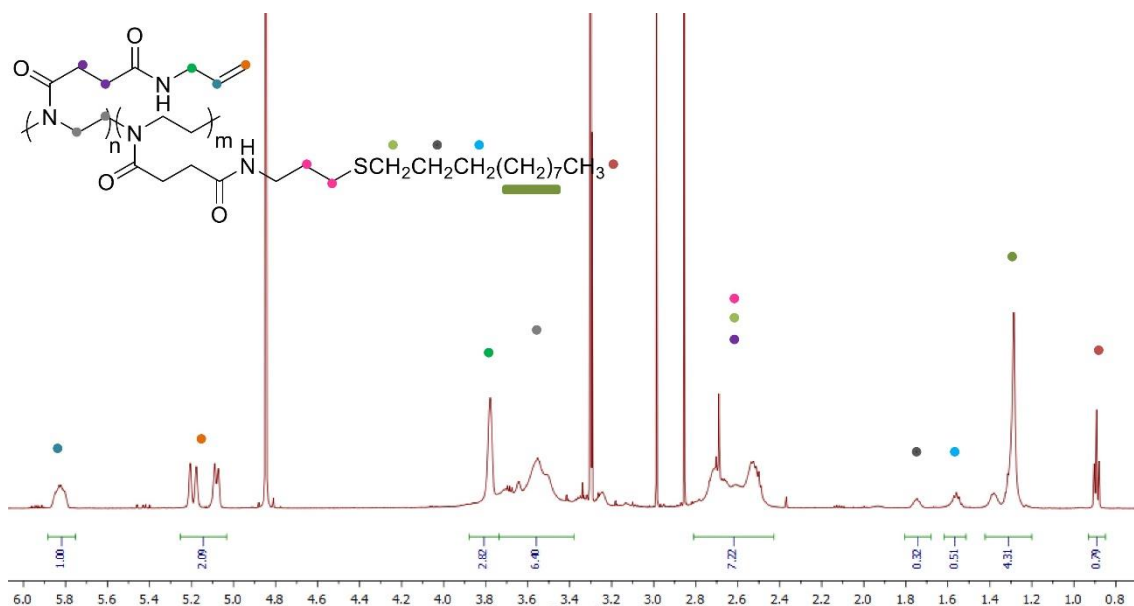
### ***A3. Selective sensing of perfluorooctanesulfonic acid in food samples using functionalized poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers***

Przedmiotem ostatniej realizowanej pracy badawczej A3 była inna pochodna poli(2-oksazolinowa) - poly(AllylamidOx) - zsyntetyzowana podczas stażu naukowego na Uniwersytecie w Gandawie. W odróżnieniu od wcześniejszych prac, bazujących na pochodnej poly(ButenOx), w trzeciej pracy badawczej zastosowałam inny prepolimer. Pozwoliło to na wykorzystanie budowy łańcucha bocznego jako zmiennej, przy jednoczesnym zachowaniu analogicznej strategii modyfikacji postpolimeryzacyjnej. Decyzja o zastosowaniu innej pochodnej polimerowej wynikała z zaobserwowanych ograniczeń strukturalnych poly(ButenOx). Dotychczasowe prace z wykorzystaniem poly(ButenOx) pokazały, że połączenie szkieletu poli(2-oksazolinowego) i reakcji tiol-en inicjowanej promieniowaniem UV stanowi obiecującą strategię funkcjonalizacji oraz sieciowania materiałów MIP. Jednocześnie wykazały, że właściwości rozpoznawcze otrzymanych w ten sposób materiałów MIP w dużej mierze zależą od dodatkowych grup funkcyjnych wprowadzanych na etapie modyfikacji. Sam szkielet poly(ButenOx) charakteryzuje się ograniczoną liczbą wbudowanych ugrupowań zdolnych do tworzenia silnych i specyficznych oddziaływań (takich jak wiązania wodorowe) z cząsteczkami szablonu. W odpowiedzi na te ograniczenia w trzeciej pracy badawczej zastosowałam bardziej zaawansowany prepolimer - poly(AllylamidOx), którego struktura chemiczna zawiera dodatkowo grupę amidową w każdym łańcuchu bocznym. Było to celowe działanie, mające na celu zwiększenie liczby oraz dostępności potencjalnych grup donorowych i akceptorowych wiązań wodorowych w materiałach MIP, co powinno sprzyjać wzmocnieniu oddziaływań pomiędzy łańcuchami bocznymi polimeru a cząsteczkami szablonu. W ramach pracy A3 przeprowadziłam bezpośrednie porównanie właściwości adsorpcyjnych materiałów MIP opartych na poly(AllylamidOx) oraz ich odpowiedników na bazie poly(ButenOx), aby sprawdzić hipotezę, że obecność dodatkowych grup amidowych w łańcuchach bocznych poly(AllylamidOx) zwiększa efektywność parametrów adsorpcji i selektywność materiałów końcowych.

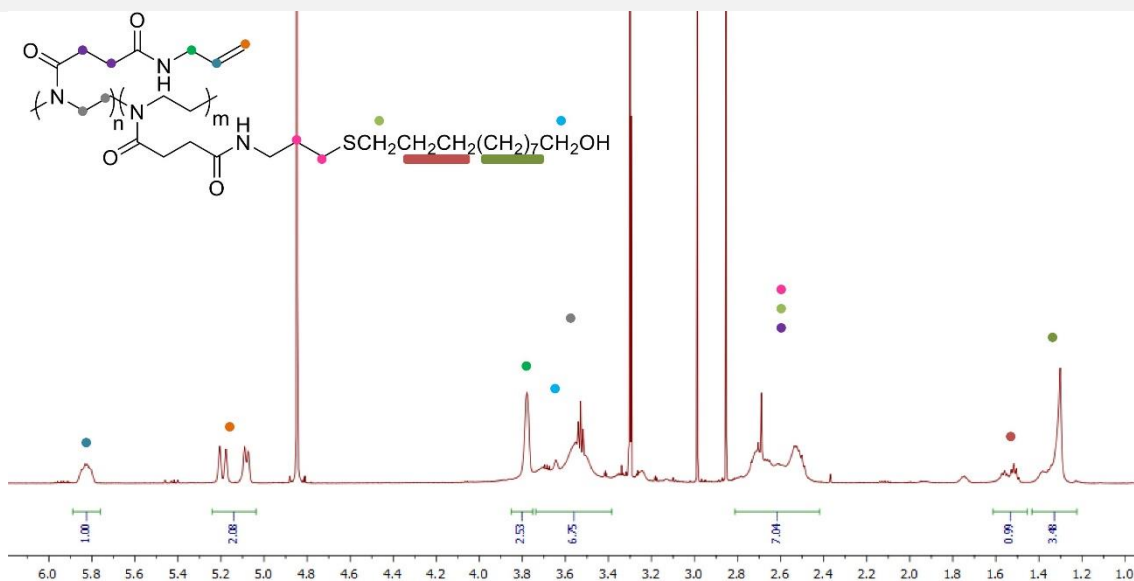
W ramach badań przeprowadziłam częściową modyfikację łańcuchów bocznych poly(AllylamidOx) przy użyciu czterech różnych odczynników funkcyjnych: 11-alkyl, 11-alcohol, 11-acid oraz PFC, otrzymując odpowiednio materiały Poly(AllylamidOx)-alkyl, Poly(AllylamidOx)-OH, Poly(AllylamidOx)-COOH oraz Poly(AllylamidOx)-PFC. Stopień modyfikacji był utrzymywany na stałym poziomie 20 %, co zapewniło porównywalność wszystkich materiałów w pracy. Na **Rysunku 8** przedstawiono otrzymane widma  $^1\text{H}$  NMR polimeru poly(AllylamidOx) oraz polimerów po etapie modyfikacji łańcuchów bocznych.



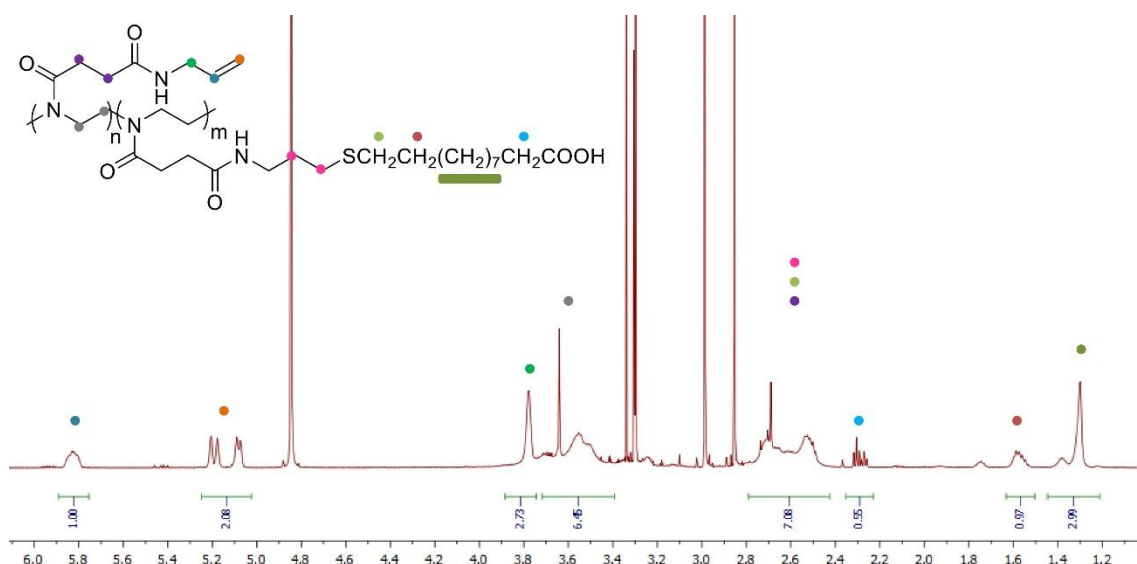
**Poly(AllylamidOx)**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 5.87-5.74 (br, 1H, =CH-), 5.10-4.89 (br, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.88-3.74 (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 3.62-3.24 (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.82-2.43 (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).



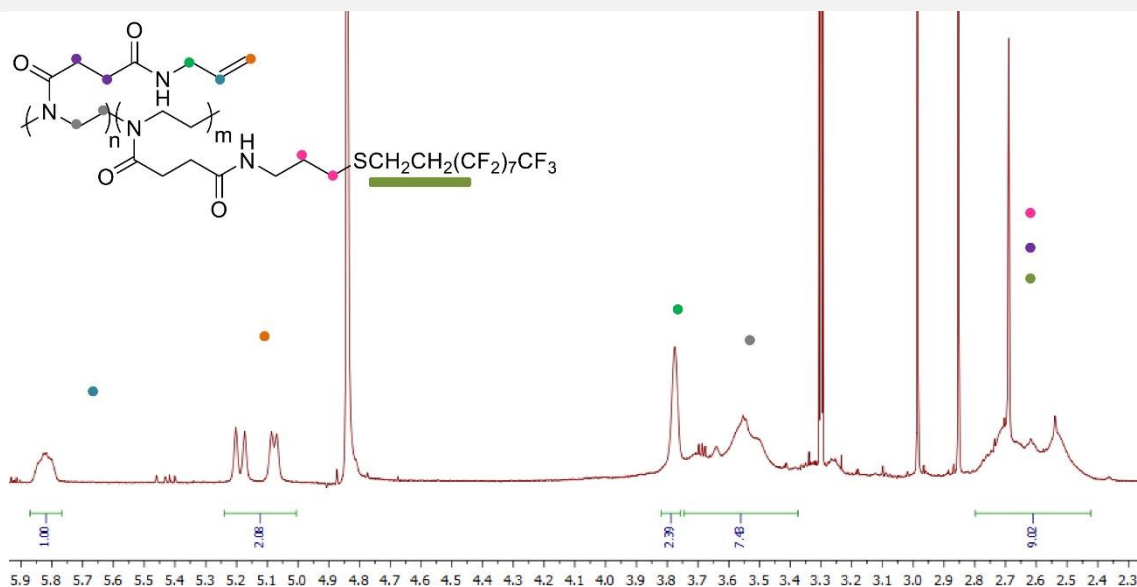
**Poly(AllylamidOx)-alkyl**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.88\text{-}3.74$  (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $2.82\text{-}2.43$  (br, 10H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-; -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.80\text{-}1.69$  (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  $1.61\text{-}1.53$  (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  $1.44\text{-}1.22$  (br, 14H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-),  $0.94\text{-}0.85$  (3H, -CH<sub>3</sub>).



**Poly(AllylamidOx)-11alcohol**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.88\text{-}3.74$  (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.82\text{-}2.43$  (br, 10H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-; -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.62\text{-}1.46$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.44\text{-}1.22$  (br, 14H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-).



**Poly(AllylamidOx)-11acid**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.88\text{-}3.74$  (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.82\text{-}2.43$  (br, 10H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-; -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $1.62\text{-}1.46$  (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  $1.44\text{-}1.22$  (br, 14H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-).



**Poly(AllylamidOx)-PFC**  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 5.87\text{-}5.74$  (br, 1H, =CH-),  $5.10\text{-}4.89$  (br, 2H, =CH<sub>2</sub>),  $3.88\text{-}3.74$  (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-),  $3.62\text{-}3.24$  (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-),  $2.82\text{-}2.43$  (br, 12H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- S-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-).

**Rysunek 8.** Widma  $^1\text{H}$  NMR otrzymanych prepolimerów sfunkcjonalizowanych w ramach pracy A3 [66].

Na podstawie widm  $^1\text{H}$  NMR określiłam rzeczywisty stopień modyfikacji łańcuchów bocznych. Wyniki obliczeń przedstawiłam w **Tabeli 4**.

**Tabela 4.** Wartości stopni funkcjonalizacji w pracy A3.

	Planowany stopień modyfikacji [%]	Rzeczywisty stopień modyfikacji [%]
Poly(Allylamidox)	0	0
Poly(AllylamidOx)-alkyl	20	23,8
Poly(AllylamidOx)-OH	20	20,3
Poly(AllylamidOx)-COOH	20	17,5
Poly(AllylamidOx)-PFC	20	18,8

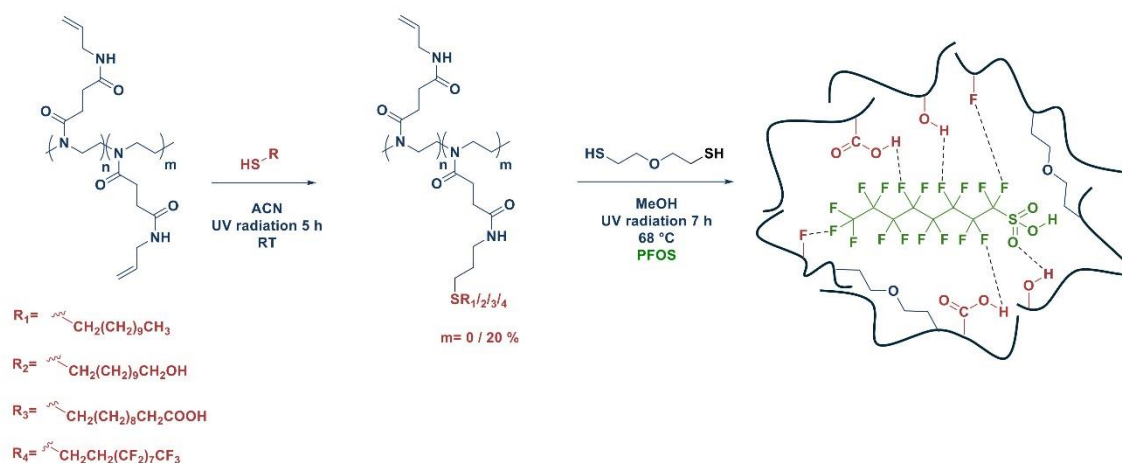
W przypadku polimerów modyfikowanych z użyciem niefluorowanych reagentów (11-alkyl; 11-alcohol; 11-acid) zastosowałam metodę względnej integracji sygnałów. Jako referencyjny wybrałam sygnał obserwowany w rejonie 3,6 ppm, odpowiadający głównemu łańcuchowi polimerowemu, którego struktura nie ulegała zmianie w trakcie procesu modyfikacji. Do ilościowej analizy wybrałam sygnały zlokalizowane w obszarze około 1,3 ppm, przypisywane długim łańcuchom alifatycznym wprowadzonym w wyniku reakcji funkcjonalizacji. Wartości integracji tych sygnałów normalizowałam poprzez podzielenie ich przez liczbę protonów generujących dany sygnał, a następnie porównywałam je z integracją sygnału referencyjnego, co umożliwiło wyznaczenie rzeczywistego stopnia modyfikacji materiału.

W przypadku fluorowanego reagenta (PFC) konieczne było zastosowanie odmiennej procedury. Analizie poddałam szeroki zakres widma w przedziale 2,4-2,8 ppm, w którym po modyfikacji nakładały się sygnały pochodzące zarówno od łańcuchów bocznych polimeru, jak i od przyłączonych grup funkcyjnych. Widmo próbki zmodyfikowanej porównano z widmem polimeru niemodyfikowanego w celu wyznaczenia współczynnika korekcyjnego dla integracji. Następnie od całkowitej wartości integracji w tym zakresie odjęto wkład odpowiadający sygnałom polimeru, uzyskując wartość odpowiadającą wyłącznie wprowadzonym grupom funkcyjnym. Po uwzględnieniu liczby protonów charakterystycznych dla danej grupy możliwe było obliczenie rzeczywistego stopnia funkcjonalizacji.

Każdy z odczynników funkcjonalizujących posiadał długi łańcuch alkilowy, nadający materiałom hydrofobowy charakter, a jednocześnie wprowadzał specyficzną grupę funkcyjną (-H dla 11-alkyl; -OH dla 11-alcohol; -COOH dla 11-acid oraz -F dla PFC), co pozwoliło określić wpływ poszczególnych grup na oddziaływanie polimer-szablon oraz ich znaczenie dla właściwości adsorpcyjnych wybranego analitu - PFOS. Związek ten został wybrany jako analit ze względu na swoje szerokie zastosowanie w przemyśle i w produktach konsumenckich, w tym

w pianach gaśniczych, tekstyliach, powłokach ochronnych i detergentach [75]. PFOS cechuje się wyjątkową trwałością, zdolnością do bioakumulacji oraz wysoką odpornością chemiczną wynikającą z silnych wiązań węgiel-fluor, co sprawia, że jest powszechnie wykrywany w środowisku wodnym jak i w organizmach żywych [76,77]. Jego szeroka obecność w produktach spożywczych, takich jak ryby [78], mięso [79], mleko [80] i jaja [81], oraz długi okres półtrwania wynoszący około 9 lat, podkreślają konieczność opracowywania efektywnych metod monitoringu i detekcji PFOS w środowisku i żywności [82,83].

Proces sieciowania prowadziłam z wykorzystaniem reakcji tiol-en, analogicznie do procedur stosowanych we wcześniej realizowanych pracach badawczych, z jednoczesnym naświetlaniem promieniowaniem UV w obecności fotoinicjatora IRGACURE 2959. Do formowania materiałów MIP, zawierających cząsteczki PFOS w obrębie wnęk molekularnych, zastosowałam 2BME, który dzięki obecności atomu tlenu w swojej strukturze jest zdolny do tworzenia oddziaływań donorowych z cząsteczką szablonu. Proces sieciowania prowadziłam zarówno w obecności cząsteczek PFOS, jak i przy ich braku, co pozwoliło na otrzymanie odpowiednio materiałów typu MIP oraz NIP. Warunki syntezy były identyczne dla obu typów materiałów, co zapewniło porównywalność ich właściwości strukturalnych i funkcjonalnych. Schemat otrzymania materiałów MIP z wbudowanymi cząsteczkami PFOS przedstawiono na **Rysunku 9**.



**Rysunek 9.** Schemat syntezy materiałów MIP z pracy **A3**.

---

## 6.2 Zastosowania polimerów MIP

Dzięki unikalnym właściwościom, MIP-y zyskały szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak oczyszczanie [84], separacja [85], kataliza [86], czy procesy degradacji [87]. Wysoka uniwersalność tych materiałów oraz możliwości ich integracji z różnorodnymi technikami analitycznymi pozwalają na projektowanie wyspecjalizowanych układów sensorycznych, zdolnych do selektywnej detekcji szerokiego spektrum analitów. Zagadnienie implementacji materiałów MIP w prototypach czujników jest przedmiotem intensywnych badań, co doprowadziło do komercjalizacji rozwiązań w tym obszarze [88]. Dane literaturowe wskazują, że komercyjne sensory wykorzystujące MIP-y znajdują zastosowanie w rzeczywistych aplikacjach, m.in. w urządzeniach opartych na falach akustycznych [89,90], sensorach optycznych [91], oraz w diagnostyce medycznej i monitoringu terapeutycznym [92,93]. Rosnąca popularność technologii MIP wynika z ich wysokiej stabilności chemicznej i fizycznej, odporności na trudne warunki środowiskowe, możliwości wielokrotnego użycia oraz relatywnie niskich kosztów syntezy [2,8]. Dzięki tym korzystnym właściwościom, polimery MIP znajdują szerokie zastosowanie w analizie w czasie rzeczywistym [94]. Rosnące zapotrzebowanie na stabilne i ekonomicznie opłacalne materiały w obszarze projektowania inteligentnych urządzeń pomiarowych przyczyniło się do zwiększonego zainteresowania wykorzystaniem materiałów MIP jako elementów rozpoznania molekularnego w sensorach. W tym celu opracowano różnorodne systemy przeznaczone do selektywnej detekcji określonych substancji, w których MIP-y pełnią kluczową rolę [95].

Pomimo licznych zalet polimerów typu MIP, należy również uwzględnić ich ograniczenia, takie jak niejednorodność miejsc wiążących, zjawisko wypłukiwania szablonu (*ang. template bleeding*), trudności związane z tworzeniem odcisku dla białek, a także związków hydrofilowych i ich późniejszym zastosowaniem w środowisku wodnym [96,97]. Po usunięciu cząsteczek szablonu kluczowe znaczenie ma zachowanie odpowiedniej równowagi pomiędzy sztywnością strukturalną a elastycznością powstałych wnęk molekularnych, co umożliwia szybkie i odwracalne oddziaływania pomiędzy matrycą polimerową a szablonem, a tym samym zapewnia efektywne procesy adsorpcji i desorpcji. Istotnym

---

wyzwaniem pozostaje również czasochłonny i kosztowny proces projektowania nowych systemów MIP dedykowanych konkretnym cząsteczkom [98]. Opracowanie skutecznego materiału wymaga bowiem dogłębnej wiedzy z zakresu równowagi chemicznej, mechanizmów rozpoznawania molekularnego, termodynamiki oraz chemii polimerów, niezbędnej do uzyskania polimeru o pożądanych właściwościach funkcjonalnych [99]. Ponadto skuteczność syntezy MIP w dużym stopniu zależy od charakteru wybranego szablonu - niektóre związki łatwo poddają się procesowi tworzenia odcisku molekularnego, podczas gdy inne stanowią istotne wyzwanie technologiczne [100].

### 6.2.1 Detekcja analitów z próbek środowiskowych

Obecnie obserwuje się dynamiczny rozwój zastosowań materiałów MIP w analizie środowiskowej, wynikający z rosnących wymagań dotyczących selektywności, czułości oraz możliwości oznaczania zanieczyszczeń występujących na poziomie śladowym. Materiały MIP są coraz częściej wykorzystywane jako selektywne sorbenty przeznaczone do izolacji analitów ze złożonych matryc środowiskowych, takich jak wody powierzchniowe, ścieki czy osady [101,102]. Jednym z wyraźnych trendów jest projektowanie materiałów MIP ukierunkowanych na konkretne klasy zanieczyszczeń środowiskowych, w szczególności na pestycydy [103,104], herbicydy [105,106], chlorofenole [107,108] oraz związki farmaceutyczne [109] i inne aktywne biologicznie substancje [110-112]. Zastosowanie precyzyjnie dobranych cząsteczek szablonów oraz monomerów funkcjonalnych umożliwia uzyskanie materiałów o wysokiej selektywności rozpoznania, co jest kluczowe w przypadku analiz próbek złożonych, takich jak próbki środowiskowe [88]. Kolejnym istotnym kierunkiem rozwoju jest modyfikacja struktury i składu chemicznego materiałów MIP w celu poprawy ich właściwości sorpcyjnych. Coraz częściej stosuje się funkcjonalizację polimerów dodatkowymi grupami funkcyjnymi, co pozwala na wzmocnienie oddziaływań pomiędzy matrycą polimerową a szablonem. Równolegle rozwijane są materiały magnetyczne (mag-MIP), które ułatwiają separację sorbentu z badanej próbki, skracając czas analizy i upraszczając procedury eksperymentalne [13,15]. W analizie środowiskowej zauważalny jest również trend zmierzający do ograniczenia liczby etapów przygotowania próbek. Materiały MIP coraz częściej

---

pełnią podwójną funkcję: selektywnego materiału wychwytyjącego analit oraz nośnika umożliwiającego jego dalszą analizę. Takie podejście sprzyja redukcji zużycia rozpuszczalników, skróceniu czasu analizy oraz minimalizacji strat analitów, co ma szczególne znaczenie w przypadku oznaczeń ilościowych na bardzo niskich poziomach stężeń [88].

Istotnym aspektem rozwoju materiałów MIP w analizie środowiskowej jest także akceptacja kompromisu pomiędzy możliwością wielokrotnego użycia materiału a poprawą parametrów analitycznych. W wielu przypadkach jednorazowe zastosowanie sorbentu jest uznawane za uzasadnione ze względu na niski koszt jego syntezy oraz znaczące korzyści w postaci zwiększonej czułości i selektywności oznaczeń [113].

Podsumowując, aktualne trendy w analizie środowiskowej z wykorzystaniem materiałów MIP koncentrują się na projektowaniu wysoce selektywnych sorbentów dedykowanych konkretnym zanieczyszczeniom, upraszczaniu procedur analitycznych oraz zwiększaniu efektywności oznaczeń śladowych. Kierunki te wskazują na rosnące znaczenie materiałów MIP jako nowoczesnych materiałów funkcjonalnych w badaniach środowiskowych [88,113].

### 6.2.2 Zastosowania w technikach analitycznych

Wykorzystanie polimerów MIP w chemii analitycznej ewoluowało od prostych procesów separacji do zaawansowanych układów detekcyjnych. W klasycznym podejściu materiały MIP pełniły rolę selektywnych sorbentów w ekstrakcji do fazy stałej (*ang. molecularly imprinted solid-phase extraction, MISPE*), stanowiąc etap przygotowania próbki przed analizą HPLC lub metod spektrofotometrycznych UV-Vis. Połączenie to pozwala na skuteczne wyodrębnienie analitu ze złożonych próbek środowiskowych, jednak wymaga czasochłonnej elucji i często dużych objętości rozpuszczalników organicznych [114].

Postęp w dziedzinie technik sprzężonych umożliwił bezpośrednią integrację materiałów MIP ze spektrometrią mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (*ang. electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS*). W takim układzie MIP-y stosuje się jako sorbenty w roztworach zawierających analizowane związki. Po określonym czasie sorpcji, w którym anality są

---

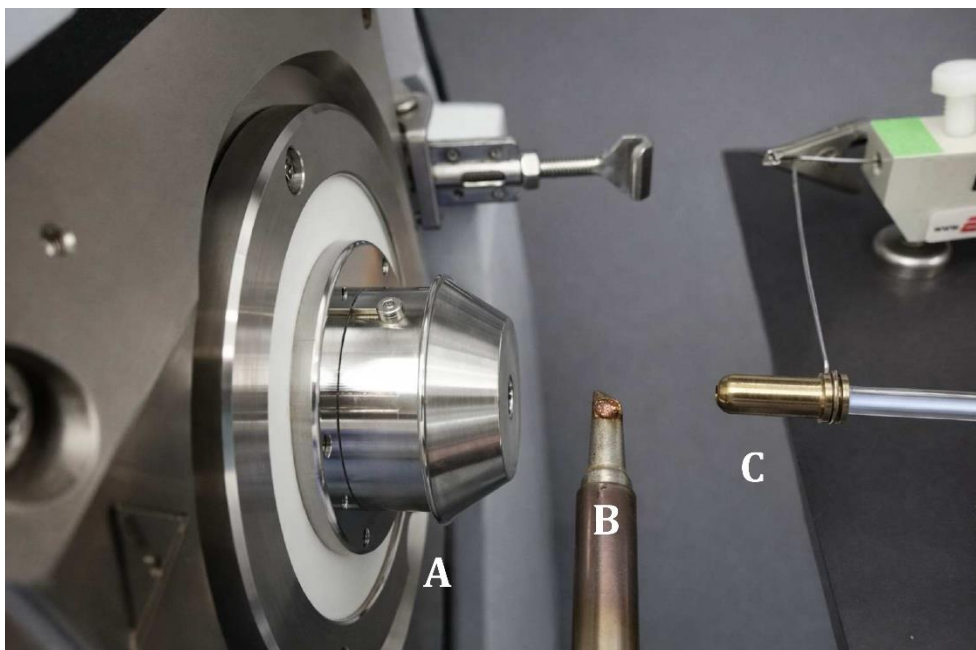
selektywnie wychwytywane przez wnęki molekularne polimeru MIP, mierzy się stężenie analitu w fazie ciekłej, co pozwala na ilościowe określenie jego zawartości. Układy te oferują znacznie niższą granicę wykrywalności i wysoką czułość, jednak nadal opierają się na fazie ciekłej, co wymusza kompatybilność eluentów z systemem jonizacji [115].

Współczesna analityka chemiczna dąży do uproszczenia procedur badawczych, co doprowadziło do intensywnego rozwoju technik spektrometrii mas z jonizacją w warunkach otoczenia (*ang. ambient ionization mass spectrometry, Ambient MS*). Techniki te umożliwiają jonizację próbek bezpośrednio pod ciśnieniem atmosferycznym, co eliminuje lub radykalnie skraca etap przygotowania próbek. Do ich zalet należy możliwość analizy dużej liczby próbek w krótkim czasie, prowadzenia pomiarów w czasie rzeczywistym, a także bezpośrednie badanie składu powierzchni materiałów bez ich wcześniejszego przygotowania [116]. Anality są zazwyczaj desorbowane z matryc stałych na drodze oddziaływań termicznych, laserowych lub strumienia naładowanych kropeł rozpuszczalnika. Wśród licznych metod „*Ambient MS*”, obejmujących ponad 30 technik, na szczególną uwagę zasługują metody oparte na plazmie atmosferycznej, takie jak analiza bezpośrednia w czasie rzeczywistym (*ang. direct analysis in real time, DART*), plazma niskotemperaturowa (*ang. low-temperature plasma, LTP*), czy jonizacja w przepływie plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym (FAPA). Mechanizm ich działania opiera się na generowaniu plazmy poprzez wyładowania elektryczne w strumieniu gazu obojętnego, co prowadzi do powstania reaktywnej mieszaniny jonów, rodników i wzbudzonych cząsteczek, które po skierowaniu na próbkę wywołują desorpcję i jonizację analitów. Metody te, w porównaniu do technik opartych na rozpylaniu cieczy, charakteryzują się prostotą konstrukcji, brakiem konieczności stosowania rozpuszczalników oraz generowaniem głównie jonów jednokrotnie naładowanych, co znacząco ułatwia interpretację widm [117].

Nowatorskie połączenie jonizacji plazmowej typu FAPA ze spektrometrią mas (MS) w analizie materiałów MIP zostało po raz pierwszy zaproponowane i opisane w Zespole Chemii Supramolekularnej Wydziału Chemii UAM we współpracy z Zespołem Biochemii i Neurobiologii AGH w Krakowie [118]. Opracowane rozwiązanie aparaturowe umożliwiło bezpośrednią analizę stałych

---

materiałów MIP w warunkach ciśnienia atmosferycznego, bez konieczności stosowania klasycznych procedur przygotowania próbek. Ze względu na prostotę układu, wysoką czułość oraz możliwość prowadzenia szybkiej analizy ilościowej, technika FAPA-MS stanowi obecnie interesujące narzędzie w badaniach materiałów polimerowych stosowane w Zakładzie Chemii Supramolekularnej. W konfiguracji FAPA-MS próbka umieszczana jest w strumienia plazmy, co umożliwia ich bezpośrednie oddziaływanie. W przypadku analiz materiałów stałych stosuje się układ z kontrolowanym ogrzewaniem, w którym próbka umieszczona jest w tyglu poddawany programowalnemu wzrostowi temperatury. Prowadzi to do termicznej desorpcji związków chemicznych obecnych w materiale. Uwolnione pary są następnie transportowane do strumienia plazmy FAPA, gdzie zachodzi ich jonizacja. Powstałe jony są kierowane do wlotu spektrometru mas bez konieczności stosowania dodatkowych układów transferowych lub rozpuszczalników. FAPA-MS umożliwia bezpośrednią analizę próbek stałych zawierających adsorbowany analit, który w warunkach ciśnienia atmosferycznego ulega desorpcji i jonizacji w strumieniu plazmy. Technika ta charakteryzuje się prostą konstrukcją aparaturową, krótkim czasem analizy oraz możliwością pracy zarówno w trybie jonów dodatnich, jak i ujemnych, co czyni ją użytecznym narzędziem w badaniach materiałów stałych i układów polimerowych [113]. Schemat aparatury obejmujący źródło jonów FAPA, układ grzewczy z tygielkiem oraz wlot spektrometru mas został przedstawiony na **Rysunku 10**.



**Rysunek 10.** Aparatura stosowana w technice FAPA-MS: (A) wlot spektrometru mas, (B) układ grzewczy z tygłem, (C) źródło jonów FAPA.

Kolejne prace w Zespole Chemii Supramolekularnej doprowadziły do wykorzystania materiałów MIP sprzężonych w układach FAPA-MS do wyznaczania granic wykrywalności wybranych analitów (*ang. limit of detection, LOD*) [113]. Nowsze doniesienia literaturowe wskazują na możliwość precyzyjnego projektowania matryc polimerowych, np. na bazie poli(2-oksazolin) czy poli(eteru metylo-winylowego-*alt*-bezwodnika maleinowego) (*ang. poly (methyl vinyl ether-*alt*-maleic anhydride), P(MVE-*alt*-MA)*) funkcjonalizowanych grupami pirydynowymi w celu poprawy rozpoznania molekularnego [102]. Wykorzystanie materiałów MIP funkcjonalizowanych 4-(aminometylo)pirydyną pozwoliło na selektywne usuwanie i późniejsze oznaczanie zanieczyszczeń środowiskowych, takich jak kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy czy 2,4-dichlorofenol, w złożonych próbkach wody rzecznej i ścieków. Uzyskane w ten sposób wartości LOD były o ponad dwa rzędy wielkości mniejsze niż w przypadku bezpośredniej analizy roztworów, co potwierdza rolę materiałów MIP jako skutecznego narzędzia do wstępnej koncentracji analitów przed analizą FAPA-MS [101,102]. Przedstawione dane wskazują, że integracja selektywnych sorbentów polimerowych z wydajnymi źródłami jonizacji plazmowej stanowi interesującą ścieżkę rozwoju w analizie próbek środowiskowych.

---

### 6.2.3 Znaczenie omawianych zagadnień w niniejszej pracy

Otrzymane materiały ze wszystkich zrealizowanych prac wykorzystałam do badań właściwości adsorpcyjnych. W pierwszym etapie przeprowadziłam ich oczyszczanie w celu usunięcia cząsteczek szablonów z utworzonych wnęk molekularnych, przy czym część próbek pozostawiłam w stanie nieoczyszczonym w celu wykonania analiz porównawczych. Proces oczyszczania miał charakter wieloetapowy:

- A. w kroku pierwszym materiały MIP, umieszczone w woreczkach dializacyjnych, zanurzałam na 24 h w 10 % roztworze kwasu octowego w metanolu. Każdy analit wmywany był w osobnym naczyniu.
- B. Po upływie doby, roztwór zastępowałam czystym metanolem i próbki pozostawiłam na kolejne 24 h.
- C. Następnie etap ten powtarzałam, co łącznie dawało trzydniowy proces oczyszczania materiałów MIP.

Materiały NIP w celach porównawczych były przeze mnie oczyszczalne analogicznie.

Po przeprowadzeniu procesów oczyszczania materiałów MIP i NIP, próbki zarówno przed, jak i po dializie poddawałam analizie FT-IR. W analizach próbek niedializowanych stwierdzono obecność pasm charakterystycznych dla cząsteczek szablonów, natomiast w próbkach dializowanych te pasma nie były obecne, co potwierdziło skuteczność procesu oczyszczania. Dodatkowo oczyszczone materiały poddawałam analizom TG oraz SEM, co pozwoliło określić ich stabilność termiczną oraz cechy morfologiczne. Analiza mikroskopowa SEM wszystkich badanych materiałów MIP i NIP wykazała, że obecność szablonów nie wpływa znacząco na morfologię powierzchni, a oba typy materiałów wykazują w analizie SEM bardzo podobne cechy. Ogólnie, niefunkcjonalizowane oraz alkilowe polimery (0 %, MIP, NIP; MIP-alkyl, NIP-alkyl) wykazują gładką, jednolitą powierzchnię i duże, gęsto upakowane skupiska cząsteczek, typowe dla silnie sieciowanych polimerów. Jednak w przypadku materiałów funkcjonalizowanych grupami hydroksylowymi (2ME; 11-alcohol), karboksylowymi (MPA; 11-acid) oraz perfluoroalkilowymi (PFC) obserwowałam wyraźną zmianę morfologii. Polimery modyfikowane grupami hydroksylowymi i karboksylowymi składają się z mniejszych, bardziej agregowanych cząstek, tworząc powierzchnię bardziej

---

ziarnistą i nieregularną, co zwiększa powierzchnię właściwą i potencjalną dostępność miejsc wiązania. Polimery funkcjonalizowane PFC charakteryzują się mocno pofałdowaną powierzchnią z licznymi kanałami, które mogą ułatwiać dyfuzję analitu i poprawiać efektywność adsorpcji. Należy podkreślić, że molekularne wnęki powstałe podczas syntezy materiałów MIP są zbyt małe, aby mogły być zaobserwowane za pomocą analizy metodą SEM, co potwierdzają doniesienia naukowe [119]. Oznacza to, że obserwowana w SEM makroskopowa morfologia powierzchni odgrywa kluczową rolę w transporcie analitów, natomiast sama selektywność materiałów MIP wynika z nanostrukturalnych właściwości weryfikowalnych na etapie badań adsorpcji. Na podstawie analizy TG materiałów MIP i NIP stwierdzono ogólnie podobny przebieg rozkładu termicznego wszystkich otrzymanych materiałów - obserwowałam jeden lub dwa główne etapy utraty masy z uwagi na dość zbliżoną strukturę łańcucha głównego. Pierwszy etap, zachodził w niższym zakresie temperatur (od około 80 do 240 °C) i odpowiadał za usunięcie pozostałości rozpuszczalnika oraz ewentualnych łatwo ulegających rozkładowi grup funkcjonalnych, co wiązało się z niewielką utratą masy polimeru. Drugi etap, w średnim zakresie temperatur (od około 240 do 480 °C), obejmował główną fazę rozkładu, podczas której następowała niemal całkowita piroliza materiału organicznego. Po tym etapie pozostałość stanowiła niewielki procent początkowej masy próbki (poniżej 20 %). W przypadku MIP-ów obecność specyficznych grup funkcjonalnych lub cząsteczek szablonów w ich strukturze prowadziła do dodatkowych etapów rozkładu w niższych temperaturach lub do spowolnienia tempa degradacji w głównym etapie, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi oraz wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi wpływu szablonu na stabilność termiczną MIP-ów. Ogólnie jednak, zarówno materiały MIP, jak i odpowiadające im materiały NIP wykazują bardzo podobną termiczną stabilność, co potwierdza, że procesy funkcjonalizacji i obecność szablonu nie zmieniają istotnie odporności materiału na wysokie temperatury.

Jako etap końcowy badań, materiały poddałam analizie właściwości adsorpcyjnych w stosunku do dedykowanych analitów. Celem tych badań było określenie parametrów adsorpcji oraz udzielenie odpowiedzi na **kluczowe pytanie badawcze projektu doktorskiego: które czynniki mają największy wpływ na ich kształtowanie, a tym samym na proces rozpoznawania**

---

**przestrzennego w materiałach MIP.** W ramach realizacji tych badań, dla każdego projektu przeprowadziłam szereg analiz obejmujących:

- izotermy adsorpcji (A)
- kinetykę adsorpcji (B)
- termodynamikę (C)
- cykle adsorpcji – możliwość ponownego wykorzystania (D)
- analizę wpływu pH (E)
- selektywność (F)
- badania środowiskowe (G)
- badania liniowości oraz limitów detekcji w analizie FAPA-MS (H).

Skrócone wyniki ze wszystkich zrealizowanych prac badawczych zawarte zostały w **Tabeli 5.**

**Tabela 5.** Zebrane skrócone wyniki ze zrealizowanych prac badawczych **A1, A2, A3.**

***A1. Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry***

- (A)** (1) Izoterma Langmuira stanowi model najlepiej opisujący adsorpcję cząsteczek szablonu MCPA dla wszystkich materiałów.  
(2) Materiały MIP mają około 5-krotnie wyższą pojemność adsorpcyjną niż analogiczne materiały NIP.  
(3) Funkcjonalizacja odczynnikiem MPA zwiększa pojemność adsorpcyjną wszystkich materiałów poprzez wprowadzenie dodatkowych donorów - grup karboksylowych.
- (B)** (1) Dla MIP-ów obserwuje się lepsze dopasowanie do modelu kinetyki pseudo-drugiego rzędu.  
(2) Dla NIP-ów różnica między modelami kinetycznymi jest mniej wyraźna.  
(3) Wzrost stopnia funkcjonalizacji odczynnikiem MPA zwiększa liczbę miejsc selektywnych, ale nie zwiększa szybkości adsorpcji.
- (C)** (1) Adsorpcja cząsteczki MCPA jest procesem endotermicznym ( $\Delta H > 0$ ) dla wszystkich materiałów.  
(2) Wartości parametrów  $\Delta H$  i  $\Delta S$  zwiększają się wraz ze wzrostem stopnia funkcjonalizacji odczynnikiem MPA, co wskazuje, że proces adsorpcji staje się w coraz większym stopniu kontrolowany entropowo.  
(3) Wartość parametru  $\Delta G$  przyjmuje bardziej ujemne wartości przy wyższym stopniu funkcjonalizacji i wyższej temperaturze prowadzenia procesu adsorpcji.

- (D) (1) Materiały MIP wykazują najwyższą wartość adsorpcji przy pH około 6. Obserwowany jest spadek adsorpcji przy pH niższym i wyższym.  
(2) Wzrost funkcjonalizacji odczynnikiem MPA zwiększa adsorpcję dla wszystkich wartości pH i wszystkich materiałów.
- (E) (1) Materiały MIP wykazują wysoką selektywność wobec MCPA w obecności wybranych związków konkurencyjnych – 2,4-D i kwasy humusowe.  
(2) Wskaźnik selektywności materiałów MIP jest znacznie wyższy niż u materiałów NIP; dodatkowo rośnie wraz ze wzrostem funkcjonalizacji odczynnikiem MPA.
- (F) (1) Materiały MIP badano w 5 naprzemiennych cyklach adsorpcji-desorpcji.  
(2) W ostatnim cyklu zaobserwowano 10-procentowy spadek zdolności sorpcyjnych w materiałach MIP, co oznacza dobrą stabilność i możliwość ponownego użycia.
- (G) (1) Zastosowanie opracowanej metody do analizy próbek rzeczywistych (wody rzecznej i wodociągowej) pozwoliło na uzyskanie wysokich stopni odzysku.  
(2) Właściwości adsorpcyjne MIP-ów, charakteryzowane techniką FAPA-MS, zachowują skuteczność przy analizie próbek rzeczywistych, nawet w obecności zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.
- (H) (1) Najniższa wartość LOD osiągnięta została dla materiału MIP o 30 % funkcjonalizacji odczynnikiem MPA (MIP-ButenOx-MPA30). Wartość wynosi  $0,05 \mu\text{mol dm}^{-3}$  i jest 200 razy niższa niż wartość otrzymana bez zastosowania MIP-ów. Dla materiałów NIP najniższa wyznaczona wartość LOD wynosi ok.  $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ .  
(2) Wyznaczony zakres liniowości dla MIP-ów wynosi  $0,05\text{--}100 \mu\text{mol dm}^{-3}$ .

## ***A2. Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry***

- (A) (1) Izoterma Langmuira stanowi model najlepiej opisujący adsorpcję cząsteczek szablonu PrP dla wszystkich materiałów.  
(2) MIP-y mają około 3-krotnie wyższą pojemność adsorpcyjną niż analogiczne NIP-y.  
(3) Funkcjonalizacja odczynnikiem MPA zwiększa pojemność adsorpcyjną poprzez wprowadzenie grup karboksylowych. Po funkcjonalizacji odczynnikiem 2ME materiały wykazują niższe wartości pojemności adsorpcyjnej. Dla materiałów sfunkcjonalizowanych odczynnikiem 4MBM obserwujemy umiarkowany wzrost pojemności adsorpcyjnej.
- (B) (1) Dla MIP-ów obserwuje się lepsze dopasowanie do modelu kinetyki pseudo-drugiego rzędu, co sugeruje adsorpcję kontrolowaną przez dostępność miejsc aktywnych adsorpcji.  
(2) Dla NIP-ów różnica między modelami kinetycznymi jest mniej wyraźna.
- (C) (1) Adsorpcja PrP dla wszystkich materiałów jest procesem endotermicznym ( $\Delta H > 0$ ).
- (D) (1) Materiały MIP wykazują najwyższą wartość parametru adsorpcji przy pH około 6. Obserwowany jest spadek adsorpcji przy pH niższym i wyższym.  
(2) Najbardziej wrażliwe na zmianę pH są materiały sfunkcjonalizowane odczynnikiem MPA.

- (E) (1) Materiały MIP wykazują wysoką selektywność wobec cząsteczki szablonu PrP w obecności analogów strukturalnych – BuP oraz BzP.  
(2) Wskaźnik selektywności dla szablonu PrP w materiałach MIP wynosi 2,86-3,72, a dla materiałów NIP: 1,31-1,59.  
(3) Funkcjonalizacja odczynnikami MPA pozwala osiągnąć najwyższą wartość selektywności i najwyższą wartość pojemności adsorpcyjnej. Funkcjonalizacja odczynnikami 2ME daje wysoką selektywność przy niższej wartości pojemności adsorpcyjnej, a funkcjonalizacja odczynnikami 4MBM daje umiarkowaną wartość selektywności.
- (F) (1) Materiały MIP badano w 5 naprzemiennych cyklach adsorpcji-desorpcji.  
(2) W ostatnim cyklu zaobserwowano 8-procentowy spadek zdolności sorpcyjnych w materiałach MIP, co oznacza dobrą stabilność i możliwość ponownego użycia.
- (G) (1) Wykonano analizy z wodami rzecznyymi, które wykazały wysokie odzyski i minimalny wpływ matrycy.  
(2) Zaobserwowano, że zastosowanie MIP-ów w połączeniu z nowatorską techniką FAPA-MS skutecznie działa przy analizie próbek rzeczywistych, nawet w obecności zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.
- (H) (1) Najniższa wyznaczona wartość LOD osiągnięta została dla materiału MIP modyfikowanego odczynnikami MPA (MIP-ButenOx-MPA). Wartość wynosi 0,1  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ , co oznacza wynik 2 rzędy wielkości lepszy niż bez zastosowania MIP i **5-krotnie lepszy** niż w przypadku zastosowania NIP-ów.  
(2) Wyznaczony zakres liniowości wynosi 0,1–100  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  (MIP).

### ***A3. Selective sensing of perfluorooctanesulfonic acid in food samples using functionalized poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers***

- (A) (1) Izoterma Langmuira stanowi model najlepiej opisujący adsorpcję cząsteczek szablonu PFOS dla wszystkich materiałów.  
(2) Materiały MIP mają około 3-krotnie wyższą pojemność adsorpcyjną niż analogiczne materiały NIP.  
(3) Funkcjonalizacja odczynnikami 11-acid zwiększa pojemność adsorpcyjną dla materiałów, poprzez wprowadzenie grup karboksylowych. Dla funkcjonalizacji odczynnikami 11-thiol obserwujemy umiarkowany wzrost pojemności adsorpcyjnej. Funkcjonalizacja odczynnikami 11-alcohol pozwala na średni wzrost parametru adsorpcji. W przypadku materiałów MIP sfunkcjonalizowanych odczynnikami PFC obserwujemy największy wzrost parametru adsorpcji.
- (B) (1) Dla MIP-ów obserwuje się najlepsze dopasowanie do modelu kinetyki pseudo-drugiego rzędu.  
(2) Dla NIP-ów różnica między modelami jest mniej wyraźna.  
(3) Zaobserwowano, że oddziaływania występujące w materiałach modyfikowanych odczynnikami 11-acid (MIP-COOH) oraz PFC (MIP-PFC) korzystnie wpływają na kinetykę procesu, zwiększając szybkość adsorpcji.

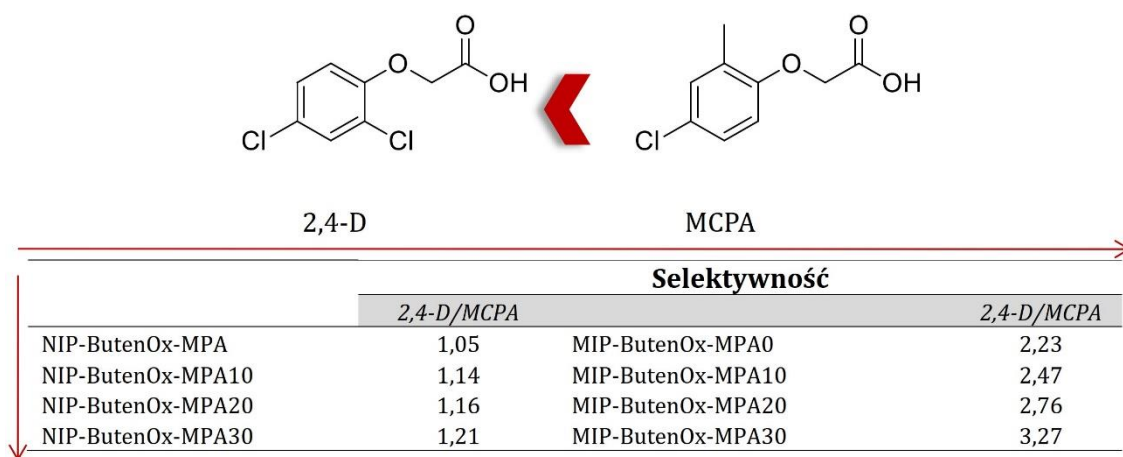
- 
- (C) (1) Adsorpcja PFOS jest procesem egzotermicznym ( $\Delta H < 0$ ) i spontanicznym ( $\Delta G < 0$ ).  
(2) Wzrost wartości  $\Delta S$  wskazuje na istotny udział czynnika entropowego w przebiegu procesu adsorpcji.
- (D) (1) Materiały MIP wykazują najwyższą wartość adsorpcji przy pH około 6. Obserwowany jest spadek adsorpcji przy  $\text{pH} < 4$  i  $> 8$ .  
(2) Najbardziej wrażliwe na zmianę pH są materiały sfunkcjonalizowane odczynnikami **11-acid**. Materiały sfunkcjonalizowane odczynnikami 11-alkyl i PFC są mniej wrażliwe na zmiany pH.
- (E) (1) Materiały MIP wykazują wysoką selektywność wobec PFOS w obecności analogów strukturalnych – PNA oraz tauryny.  
(2) Najwyższą selektywność wykazuje materiał sfunkcjonalizowany odczynnikami 11-acid (MIP-COOH), co przypisuje się oddziaływaniom wodorowym, oraz odczynnikami PFC (MIP-PFC), co przypisuje się oddziaływaniom fluor-fluor.
- (F) (1) Materiały MIP badano w 5 naprzemiennych cyklach adsorpcji-desorpcji.  
(2) W ostatnim cyklu zaobserwowano 11-procentowy spadek zdolności sorpcyjnych w materiałach MIP, co oznacza dobrą stabilność i możliwość ponownego użycia.
- (G) (1) Weryfikacja metody na rzeczywistych próbkach środowiskowych potwierdziła wysoki stopień odzysku analitu.  
(2) Zaobserwowano, że zastosowanie MIP-ów w połączeniu z nowatorską techniką FAPA-MS skutecznie działa przy analizie próbek rzeczywistych, nawet w obecności zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.
- (H) (1) Najniższa osiągnięta wartość LOD wyznaczona z zastosowaniem techniki FAPA-MS została zarejestrowana dla materiałów MIP sfunkcjonalizowanych odczynnikami 11-acid (MIP-COOH) i PFC (MIP-PFC). Wartość ta wynosi 5 ppb, co oznacza 3 rzędy wielkości lepszy wynik wobec czystego roztworu analitu.  
(2) Wyznaczono zakres liniowości, który wynosi 0,005–50 ppm dla materiałów MIP.

Szczegółowe wyniki dla zrealizowanych prac badawczych A1, A2 oraz A3 omówiono poniżej.

### ***A1. Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry***

W ramach pracy badawczej A1 nad właściwościami adsorpcyjnymi materiałów MIP i NIP przeprowadziłam kompleksowe analizy, które pozwoliły mi ocenić wpływ stopnia funkcjonalizacji odczynnikami MPA, wprowadzającym grupy karboksylowe, na pojemność adsorpcyjną, selektywność oraz stabilność materiałów w różnych warunkach otoczenia. Wyzaczyłam izotermy adsorpcji,

które jednoznacznie wykazały, że MCPA wiąże się we wnękach molekularnych MIP zgodnie z modelem Langmuira, co potwierdza monowarstwowy charakter selektywnej adsorpcji. Zauważyłam, że zwiększenie stopnia funkcjonalizacji odczynnikiem MPA prowadzi do stopniowego wzrostu maksymalnej pojemności adsorpcyjnej, co wskazuje na tworzenie nowych, aktywnych miejsc wiązania. Jednocześnie badania kinetyczne ujawniły, że adsorpcja selektywna w cząsteczkach MIP jest ograniczona dyfuzją MCPA do wnęk molekularnych, podczas gdy w cząsteczkach NIP proces przebiega szybciej, lecz wyłącznie w sposób nieselektywny. Analizy termodynamiczne pokazały, że proces adsorpcji jest endotermiczny i sterowany entropią, a jego spontaniczność wzrasta wraz z funkcjonalizacją odczynnikiem MPA. W dalszej kolejności badałam wpływ pH na efektywność adsorpcji, wykazując, że materiały MIP osiągają najwyższą efektywność w pobliżu neutralnego pH. Przeprowadziłam również testy selektywności w obecności strukturalnie konkurencyjnych związków (2,4-D – kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy i kwasy humusowe), które jednoznacznie potwierdziły przewagę materiałów MIP w odróżnianiu szablonu. **Rysunek 11** przedstawia wartości uzyskanych wyników selektywności MCPA wobec 2,4-D oraz zależności między uzyskanymi danymi dla pracy A1.



**Rysunek 11.** Wyniki selektywności dla pracy A1.

Analiza powtarzalności procesu adsorpcji poprzez cykle adsorpcji-desorpcji wykazała, że MIP-y zachowują swoje właściwości nawet po pięciu cyklach, przy spadku wartości adsorpcji nieprzekraczającym 10 %, co świadczy o ich wysokiej stabilności. W celu oceny praktycznego zastosowania materiałów MIP w analizie

---

środowiskowej przeprowadziłam badania na próbkach wód rzecznych i wodociągowych. Wykazały one minimalny wpływ matrycy na proces oznaczania oraz wysoki stopień odzysku (z odchyleniem od wartości oczekiwanej nieprzekraczającym 9 %), co potwierdza skuteczność opracowanych materiałów w analizie złożonych próbek rzeczywistych. Kluczowym etapem było wykorzystanie innowacyjnej techniki FAPA-MS, która umożliwiła szybkie i bezpośrednie oznaczanie cząsteczek MCPA w próbkach po zastosowaniu materiałów MIP. Dzięki temu udało mi się obniżyć wartość LOD nawet 200-krotnie w porównaniu z bezpośrednią analizą roztworu, przy zachowaniu szerokiego zakresu liniowości.

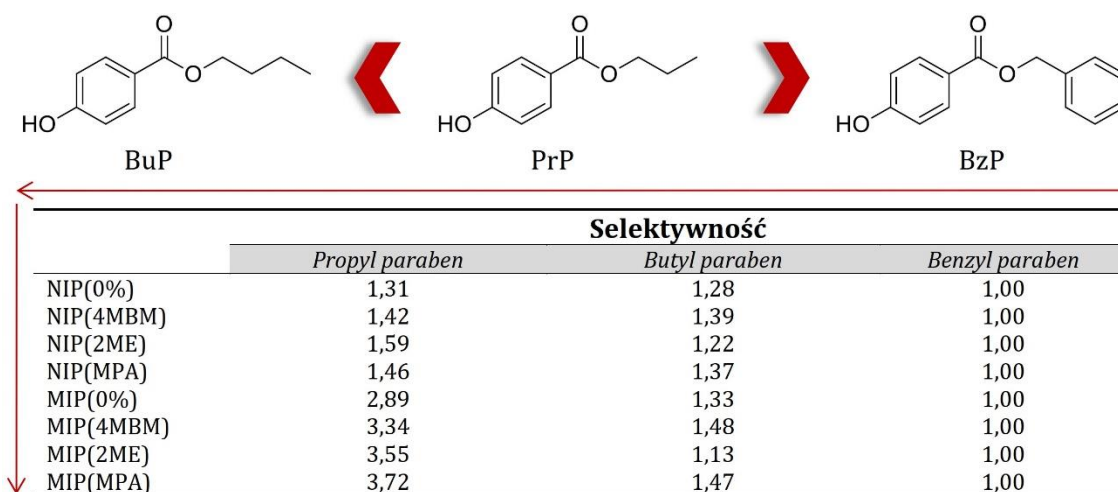
Analiza wszystkich opisanych parametrów pozwoliła mi wnioskować, że najbardziej efektywne właściwości rozpoznawcze osiągnięto przy **30 % funkcjonalizacji z zastosowaniem odczynnika MPA**. W badanych układach wysoki stopień modyfikacji materiałów MIP umożliwiał uzyskanie najwyższych wartości pojemności adsorpcyjnej i parametru selektywności wobec cząsteczek MCPA, zapewniał stabilność materiałów w różnych warunkach środowiskowych oraz optymalizował efektywność polimerów w połączeniu z techniką FAPA-MS.

## ***A2. Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry***

W ramach pracy badawczej A2 nad właściwościami adsorpcyjnymi materiałów MIP i NIP przeprowadziłam kompleksowe analizy, które pozwoliły ocenić wpływ funkcjonalizacji związkami 2ME (wprowadzającym grupy hydroksylowe), 4MBM (wprowadzającym grupy aromatyczne) oraz MPA (wprowadzającym grupy karboksylowe) na pojemność adsorpcyjną, selektywność oraz stabilność materiałów w zmiennych warunkach środowiska. Wyznaczyłam izotermy adsorpcji, które jednoznacznie wykazały, że PrP wiąże się we wnękach molekularnych cząsteczek MIP zgodnie z monowarstwowym modelem Langmuira. Zauważyłam, że materiały MIP mają około trzykrotnie wyższą pojemność adsorpcyjną w porównaniu do odpowiadających im materiałów NIP, co świadczy o skuteczności procesu tworzenia odcisku molekularnego. Funkcjonalizacja odczynnikiem MPA prowadziła do najwyższej wartości parametru adsorpcji

---

zarówno dla MIP-ów, jak i NIP-ów, co przypisałam obecności grup karboksylowych, zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami szablonu. W przypadku 2ME zaobserwowałam spadek pojemności adsorpcyjnej, lecz równocześnie wzrost stałej wiązania K, co sugeruje silniejsze interakcje z PrP. Materiały sfunkcjonalizowane związkiem 4MBM, mimo zakładanego wpływu oddziaływań typu  $\pi$ - $\pi$ , dawały umiarkowany wzrost wartości adsorpcji i mniejsze zmiany w wartości stałej K. W badania kinetycznych wykazałam, że dla materiałów MIP proces adsorpcji najlepiej opisuje model kinetyki pseudo-drugiego rzędu, co wskazuje na kontrolę adsorpcji przez dostępność selektywnych miejsc we wnękach molekularnych. Dla materiałów NIP proces przebiega szybciej, lecz wyłącznie w sposób nieselektywny. Generalnie, rodzaj funkcjonalizacji nie przyspiesza szybkości adsorpcji w materiałach MIP. Wyjątek stanowi materiał MIP sfunkcjonalizowany odczynnikiem MPA, gdzie tworzenie wiązań wodorowych prowadzi do szybszego wychwytywania analitu. Analizy termodynamiczne pokazały, że adsorpcja PrP jest procesem endotermicznym i kontrolowanym entropią. W dalszej kolejności badałam wpływ pH na efektywność adsorpcji, wykazując, że materiały MIP osiągają najwyższą efektywność w pobliżu neutralnego pH wynoszącego około 6. Materiały MIP sfunkcjonalizowane odczynnikiem MPA wykazały najsilniejszą odpowiedź na zmiany pH, co wynika z obecności grup karboksylowych zdolnych do protonowania i deprotonowania. Testy selektywności w obecności konkurencyjnych związków, takich jak butylparaben (*ang. butyl 4-hydroksybenzoate, butyl paraben, BuP*) i benzylparaben (*ang. benzyl 4-hydroxybenzoate, benzyl paraben, BzP*), jednoznacznie potwierdziły przewagę materiałów MIP nad NIP w odróżnianiu PrP od analogów strukturalnych. Wskaźniki selektywności materiału MIP(MPA) były najwyższe, a jednocześnie najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej wskazywały na efektywne wykorzystanie wnęk molekularnych. Funkcjonalizacja odczynnikiem 2ME zwiększała selektywność przy niższych wartościach adsorpcji, natomiast 4MBM zapewniała umiarkowane właściwości selektywności. Na **Rysunku 12** przedstawiłam uzyskane wyniki wraz z zależnościami otrzymanych wartości selektywności po przeprowadzeniu badania dla pracy badawczej A2.



Rysunek 12. Wyniki selektywności dla pracy A2.

Analiza powtarzalności procesu adsorpcji poprzez pięciokrotne cykle adsorpcji-desorpcji wykazała, że materiały MIP zachowują swoje właściwości przy spadku wartości adsorpcji nieprzekraczającym 8 %, co świadczy o ich wysokiej stabilności. W celu oceny praktycznego zastosowania materiałów MIP w analizie środowiskowej przeprowadziłam badania na próbkach wód rzecznych. Wykazały one wysoką efektywność metody, zapewniając wartości odzysku, których odchylenie od wartości oczekiwanej nie przekraczało 4 %. Kluczowym etapem było zastosowanie innowacyjnej techniki FAPA-MS, która umożliwiła szybkie i bezpośrednie oznaczanie PrP. Dzięki temu, z zastosowaniem materiału MIP(MPA), udało mi się obniżyć wartość LOD o dwa rzędy wielkości w porównaniu z bezpośrednią analizą roztworu i pięciokrotnie w porównaniu z wartościami osiągniętymi dla materiałów NIP, przy zachowaniu szerokiego zakresu liniowości.

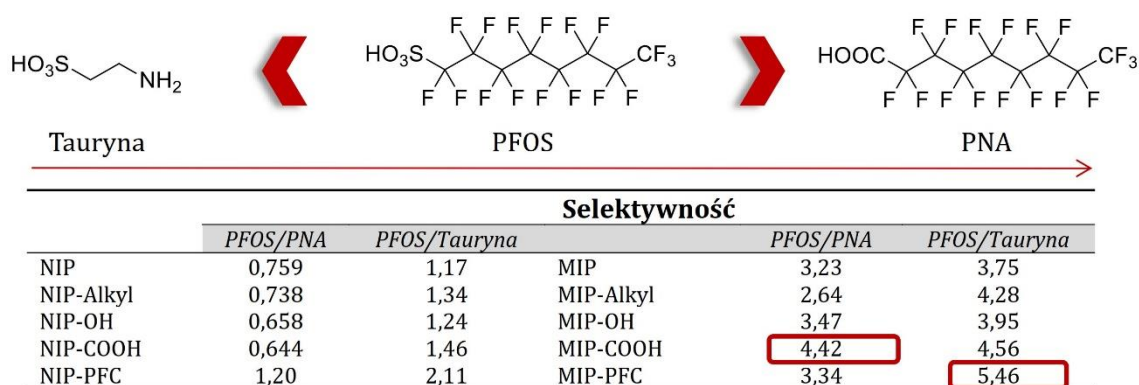
Podsumowując, wyznaczone parametry adsorpcyjne w ramach realizacji pracy A2 wykazały, że najbardziej efektywna była modyfikacja materiału polimerowego odczynnikiem **MPA**, ponieważ zapewniła najwyższą wartość pojemności adsorpcyjnej, przy jednoczesnej wysokiej selektywności wobec PrP, stabilności w różnych warunkach środowiskowych oraz maksymalnych korzyściach wynikających z zastosowania materiałów MIP w połączeniu z innowacyjną techniką FAPA-MS.

---

### ***A3. Selective sensing of perfluorooctanesulfonic acid in food samples using functionalized poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers***

W ramach ostatniej pracy badawczej A3 skupiłam się na właściwościach adsorpcyjnych materiałów MIP i NIP, w szczególności na ocenie zdolności polimerów do selektywnego wychwytywania cząsteczek PFOS. Analiza uwzględniała rolę funkcjonalizacji w kształtowaniu pojemności adsorpcyjnej, selektywności oraz stabilności w różnych warunkach środowiskowych. W badaniach wykorzystałam cztery wybrane odczynniki do funkcjonalizacji, które w połączeniu z grupami donorowymi polimeru umożliwiały efektywne tworzenie interakcji z hydrofobową cząsteczką PFOS, co miało kluczowe znaczenie dla optymalizacji właściwości adsorpcyjnych materiałów. W pierwszym kroku wyznaczyłam izotermy adsorpcji, które jednoznacznie pokazały, że PFOS wiąże się we wnękach molekularnych MIP zgodnie z modelem Langmuira, potwierdzając monowarstwowy charakter selektywnej adsorpcji. Badania kinetyczne umożliwiły analizę mechanizmu procesu adsorpcji - w materiałach MIP proces ten był w dużej mierze ograniczony dyfuzją cząsteczek PFOS do wnęk molekularnych, natomiast w materiałach NIP adsorpcja przebiegała szybciej, lecz w sposób całkowicie nieselektywny. Ponadto, wprowadzona funkcjonalizacja skutkowała zwiększeniem liczby selektywnych miejsc w materiałach MIP, jednak nie przyspieszała tempa adsorpcji. Wyjątek stanowił materiał MIP-COOH, w przypadku którego tworzenie wiązań wodorowych sprzyjało szybszemu wychwytywaniu cząsteczek PFOS. Interesujące było również obserwowanie efektu związanego z zastosowaniem materiału MIP-PFC – długość i charakter łańcuchów odczynnika PFC (a w szczególności oddziaływania fluor-fluor) powodowały zwiększenie skuteczności selektywnego wiązania. Analizy termodynamiczne ujawniły, że proces adsorpcji PFOS jest spontaniczny i egzotermiczny. W kolejnej części badałam wpływ pH na efektywność adsorpcji. Stwierdziłam, że materiały MIP, podobnie jak we wcześniejszych pracach, osiągają najwyższą pojemność adsorpcyjną przy pH neutralnym, wynoszącym około 6, z wyraźnym spadkiem w bardziej kwaśnym (pH 4) lub zasadowym środowisku (pH 8). Dodatkowo, zauważyłam, że różne funkcjonalizacje wykazują odmienne reakcje na zmiany pH – materiał zawierający grupy karboksylowe MIP-COOH był najbardziej wrażliwy, podczas gdy materiały MIP-Alkyl i MIP-PFC zachowywały stabilną adsorpcję

w szerszym zakresie pH. Testy selektywności w obecności analogów strukturalnych (PNA – kwas perfluorononanowy oraz tauryna) jednoznacznie wykazały przewagę materiałów MIP nad NIP w odróżnianiu PFOS od tych konkurencyjnych związków. Najwyższą selektywność zaobserwowałam dla materiału MIP-COOH, gdzie silne wiązania wodorowe zapewniały wyjątkową zdolność rozpoznawania PFOS, oraz dla MIP-PFC, gdzie oddziaływania fluor-fluor znacząco zwiększały selektywność. **Rysunek 13** przedstawia otrzymane wyniki po przeprowadzeniu badań selektywności w pracy A3.



**Rysunek 13.** Wyniki selektywności dla pracy A3.

Analiza powtarzalności procesu poprzez wielokrotne cykle adsorpcji-desorpcji ujawniła wysoką stabilność materiałów - spadek wartości adsorpcji nie przekraczał 11 %, co utwierdziło mnie w przekonaniu, że materiały MIP mogą być skutecznie stosowane wielokrotnie, bez znacznej utraty zdolności adsorpcyjnych. W kolejnej fazie badań skupiłam się na praktycznym zastosowaniu materiałów MIP w analizach środowiskowych. Przeprowadziłam badania na wodach rzecznych, które wykazały wysoką efektywność metody. Uzyskałam wartości odzysku, których odchylenie od wartości oczekiwanej nie przekroczyło 4%, co potwierdza przydatność materiałów MIP przy analizie rzeczywistych próbek środowiskowych. Zastosowanie techniki FAPA-MS umożliwiło szybkie i bezpośrednie oznaczanie cząsteczek PFOS po adsorpcji na materiałach MIP. Podejście to umożliwiło obniżenie wartości LOD do poziomu  $0,01 \mu\text{mol dm}^{-3}$ , co stanowi wartość o trzy rzędy wielkości niższą w porównaniu z analizą bez etapu wzbogacania na materiałach MIP, przy jednoczesnym zachowaniu szerokiego zakresu liniowości (0,005–50 ppm).

Dla pracy badawczej A3 przeprowadziłam dodatkową analizę rzeczywistych próbek środowiskowych, w których oceniałam wykrywalność oraz możliwość ilościowego oznaczania cząsteczek PFOS w wybranych próbkach spożywczych. W tym celu wybrałam trzy różnorodne matryce żywnościowe, w których obecność oraz potencjalne skażenie związkami perfluorowanymi jest udokumentowane w literaturze - białko jaja kurzego, mleko oraz olej z wątroby dorsza (tran). próbki te charakteryzują się odmiennym składem chemicznym, co pozwoliło mi na ocenę wpływu różnych matryc na proces adsorpcji PFOS na polimerach MIP oraz na efektywność oznaczeń metodą FAPA-MS. Badane matryce spożywcze pochodziły z lokalnego rynku detalicznego i zostały wzbogacone znanymi stężeniami PFOS w celu walidacji metody oraz oceny jej parametrów analitycznych. Dla każdej matrycy wyznaczyłam wartości LOD zgodnie z tą samą procedurą, jaka została zastosowana dla wodnych roztworów PFOS. **Tabela 6** zawiera zestawienie wyników obliczonych wartości LOD dla materiałów MIP w roztworach wodnych oraz próbek spożywczych.

**Tabela 6.** Zestawienie wyników z analizy LOD z wykorzystaniem metody FAPA-MS dla wodnych roztworów analitu i roztworów próbek spożywczych.

	LOD [ppb]			
	Roztwory wodne PFOS	Białko jaja kurzego	Mleko	Olej z wątroby dorsza
<b>Roztwór PFOS</b>	5000			
<b>MIP</b>	25	50	25	50
<b>MIP-Alkyl</b>	25	50	25	250
<b>MIP-OH</b>	25	50	25	50
<b>MIP-COOH</b>	5	5	25	50
<b>MIP-PFC</b>	5	5	5	25

Uzyskane wyniki wykazały istotny wpływ rodzaju matrycy spożywczej na efektywność adsorpcji PFOS. W próbkach białka jaja LOD dla MIP-COOH i MIP-PFC były porównywalne z roztworami wodnymi, natomiast dla pozostałych adsorbentów uległy podwyższeniu. Zaobserwowane ograniczenie adsorpcji cząsteczek PFOS w przypadku materiałów MIP, MIP-Alkyl oraz MIP-OH przypisałam oddziaływaniom hydrofobowym oraz obecności aminokwasów zawierających grupy hydroksylowe, mogących konkurować o miejsca wiązania. Z kolei w próbkach mleka, ze względu na wysoką zawartość wody i mniejszą liczbę

---

interferujących składników organicznych, metoda wykazała wysoką skuteczność i stabilność oznaczeń – porównywalną z wynikami uzyskanymi dla wodnych roztworów analitu. Wartości LOD były zbliżone do roztworów wodnych PFOS z wyjątkiem materiału MIP-COOH, dla którego odnotowano pogorszenie czułości. Największe ograniczenia skuteczności adsorpcji zaobserwowałam w przypadku próbek tranu, którego matryca lipidowa istotnie utrudniała wiązanie cząsteczek PFOS na powierzchni materiałów MIP. Pomimo zróżnicowania matryc żywnościowych, opracowana metoda wykazała wysoką dokładność, dobrą precyzję oraz powtarzalność oznaczeń, potwierdzając jej przydatność do analizy rzeczywistych próbek spożywczych. Wyniki te potwierdziły możliwość zastosowania hybrydowego podejścia łączącego zastosowanie MIP-ów wraz z analizą FAPA-MS jako skutecznego narzędzia do monitorowania związków perfluoroalkilowych w złożonych matrycach żywnościowych.

Dodatkowo przeprowadziłam analizę porównawczą materiałów MIP opartych na poly(AllylamidOx) i poly(ButenOx), która wykazała wyraźną przewagę pierwszego polimeru w zakresie właściwości adsorpcyjnych. Wyjaśnić to można obecnością grup amidowych w bocznych łańcuchach poly(AllylamidOx), które przyczyniają się do tworzenia dodatkowych wiązań wodorowych z cząsteczkami PFOS, co ostatecznie prowadzi do istotnego wzrostu maksymalnej pojemności adsorpcyjnej zarówno dla materiałów MIP, jak i NIP. Materiały oparte na poly(ButenOx) wykazują znacznie niższe wartości pojemności adsorpcyjnej, niezależnie od funkcjonalizacji, co wskazuje na ograniczoną skuteczność tworzenia odcisku molekularnego. Ponadto, próby funkcjonalizacji poly(ButenOx) odczynnikami PFC zakończyły się niepowodzeniem z powodu przedwczesnej precypitacji polimeru, natomiast poly(AllylamidOx) wykazał możliwość zastosowania różnych grup funkcjonalnych, bez notowanych ograniczeń. Inne parametry adsorpcyjne, wyznaczone na podstawie modeli Langmuira i Freundlicha, były porównywalne dla obu grup polimerów, co sugeruje, że przewaga poly(AllylamidOx) wynika głównie z obecności grup amidowych umożliwiających efektywniejsze tworzenie selektywnych miejsc wiązania.

Analiza wszystkich wyznaczonych parametrów pozwoliła mi wnioskować, że najbardziej efektywne właściwości rozpoznawcze osiągnięto dla materiałów **MIP-COOH** i **MIP-PFC**. Materiały te zapewniły najwyższe wartości pojemności

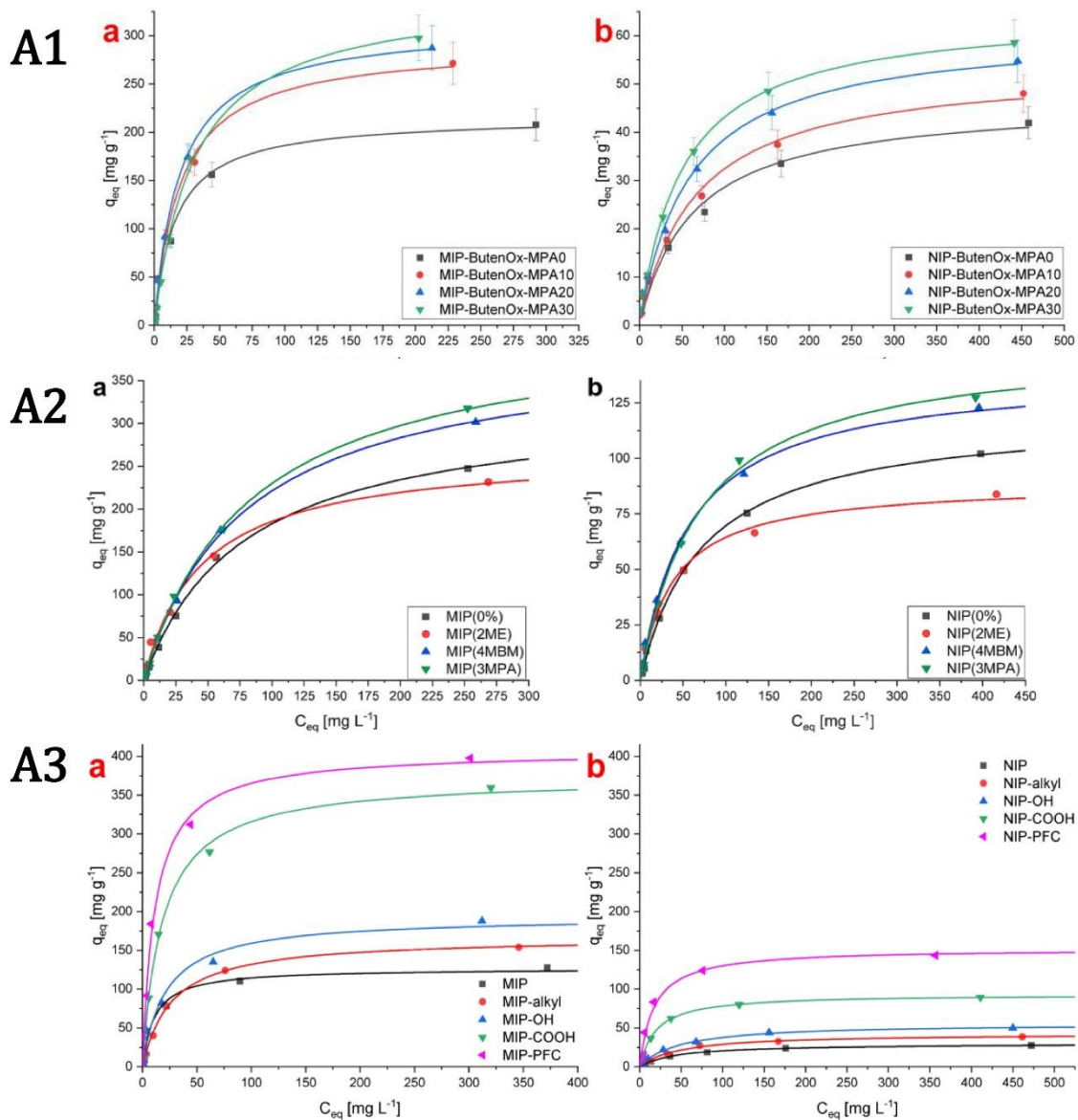
---

adsorpcyjnej, selektywność wobec cząsteczek PFOS, stabilność w różnych warunkach środowiskowych oraz maksymalne korzyści wynikające z zastosowania materiałów MIP w połączeniu z techniką FAPA-MS.

---

## 6.3 Wnioski

Otrzymane wyniki w ramach realizacji prac badawczych A1, A2 oraz A3 pozwoliły na kompleksową ocenę wpływu modyfikacji łańcuchów bocznych polimerów na charakter oddziaływań polimer-szablon oraz na mechanizmy kształtujące zdolności rozpoznawcze materiałów MIP. W przeprowadzonych badaniach analizowałam zarówno stopień modyfikacji, jak i rodzaj wprowadzonych grup funkcyjnych, co umożliwiło określenie ich wpływu na efektywność rozpoznawania molekularnego, udział oddziaływań hydrofobowych oraz znaczenie specyficznych interakcji, w tym oddziaływań typu fluor-fluor, wynikających z kompatybilności chemicznej i strukturalnej układu polimer-szablon. Na podstawie uzyskanych danych określiłam, które materiały charakteryzują się najwyższymi maksymalnymi pojemnościami adsorpcyjnymi, największą selektywnością względem analitu docelowego oraz najwyższą stabilnością strukturalną i funkcjonalną w zmiennych warunkach środowiskowych. Pozwoliło to na jednoznaczne wskazanie układów o najwyższym potencjale aplikacyjnym, stanowiących najbardziej efektywne systemy rozpoznawcze. Wyniki te potwierdzają, że poprzez świadome projektowanie materiałów MIP możliwe jest sterowanie ich właściwościami sorpcyjnymi i rozpoznawczymi, co umożliwia ich wykorzystanie jako funkcjonalnych elementów receptorowych w układach sensorycznych, selektywnie ukierunkowanych na konkretny analit. **Rysunek 14** przedstawia zestawienie izoterm adsorpcji uzyskanych w ramach wszystkich realizowanych prac badawczych, obejmujących krzywe adsorpcji dla wszystkich zsyntetyzowanych materiałów MIP oraz analogicznych materiałów NIP, co umożliwia bezpośrednie porównanie ich właściwości adsorpcyjnych.



**Rysunek 14.** Zestawienie wykresów izoterm adsorpcji dla prac A1, A2 oraz A3. (a) Materiały MIP (a); (b) Materiały NIP.

Na podstawie wszystkich uzyskanych wyników sformowałam następujące wnioski:

- Materiały MIP wykazują istotną przewagę nad materiałami NIP we wszystkich realizowanych pracach badawczych, co jednoznacznie potwierdza skuteczność odcisku molekularnego jako strategii projektowania materiałów rozpoznawczych na bazie poli(2-oksazolin) oraz wskazuje na ich wysoki potencjał aplikacyjny w układach sensorycznych i separacyjnych.

- 
- Stopień modyfikacji łańcucha bocznego prepolimeru na bazie poly(ButenOx) w sposób jednoznaczny kształtuje pojemność adsorpcyjną materiałów - wzrost pojemności obserwowany jest wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji. Analogiczne zależności występują zarówno dla materiałów MIP, jak i NIP, przy czym materiały MIP wykazują istotnie wyższe wartości adsorpcji w całym zakresie modyfikacji.
  - Rodzaj zastosowanej modyfikacji chemicznej ma kluczowy wpływ na właściwości adsorpcyjne materiałów. W pracy A2 najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej uzyskano dla materiałów modyfikowanych grupami karboksylowymi (-COOH), natomiast drugą najwyższą efektywność wykazywała modyfikacja 4MBM, co potwierdza istotny udział oddziaływań innych niż wodorowe w procesie rozpoznawania molekularnego, w szczególności oddziaływań typu  $\pi$ - $\pi$ . W materiałach o większej hydrofobowości, opracowanych w ramach pracy A3 grupa karboksylowa (-COOH) również kształtuje wysokie wartości pojemności adsorpcyjnej, jednak ustępuje pod względem efektywności modyfikacjom z zastosowaniem odczynnika PFC, co jednoznacznie wskazuje na dominującą rolę specyficznych oddziaływań fluor-fluor. Dodatkowo obserwuje się wyraźną przewagę modyfikacji -COOH oraz PFC nad pozostałymi zastosowanymi modyfikacjami w tej grupie materiałów.
  - Materiały MIP modyfikowane odczynnikiem zawierającym grupy karboksylowe (-COOH) stanowią szczególnie efektywne układy rozpoznawcze, wykazujące wysoką selektywność i stabilność wiązania analitu.
  - Materiały MIP na bazie poly(AllylamidOx) wykazują wyższe wartości pojemności adsorpcyjnej w porównaniu do materiałów na bazie poly(ButenOx), co wskazuje, że dodatkowa obecność atomów azotu o charakterze donorowym w łańcuchu bocznym istotnie zwiększa zdolność tworzenia oddziaływań w układzie polimer-szablon, a tym samym poprawia jakość parametrów wiązania. W szczególności, materiały poly(AllylamidOx) modyfikowane w 20 % grupami -COOH (praca A3) wykazywały wartości pojemności adsorpcyjnej wyższe o około 50 mg g<sup>-1</sup>

---

w porównaniu do analogicznych materiałów na bazie poly(ButenOx) o tym samym stopniu modyfikacji (praca A1).

- Zarówno obecność dodatkowych grup donorowych, jak i wykorzystanie oddziaływań hydrofobowych prowadzą do zwiększenia zdolności rozpoznawczych materiałów MIP. Oznacza to, że wykorzystanie specyficznych cech strukturalnych polimeru, w tym jego hydrofobowości, w sposób istotny determinuje efektywność materiałów rozpoznawczych.
- Dopasowanie modyfikacji łańcucha bocznego do adsorbowanego analitu zwiększa szanse na jego efektywne zaadsorbowanie (A3 - wykorzystanie obecności atomów fluoru w cząsteczce szablonu PFOS i zmodyfikowanie łańcuchów bocznych poly(AllylamidOx) odczynnikiem fluorowanym, celem wytworzenia oddziaływań fluor-fluor spowodowało wyższe wartości parametru adsorpcji).
- Materiały MIP wykazują wysoką selektywność względem analitu docelowego, co zostało jednoznacznie potwierdzone w badaniach kompetencyjnych z udziałem związków strukturalnie analogicznych. Wyniki te dowodzą, że mechanizm rozpoznawania molekularnego ma charakter specyficzny, a nie wyłącznie nieselektywny sorpcyjny, co potwierdza rzeczywistą funkcjonalność odcisku molekularnego.
- Wpływ pH środowiska na właściwości adsorpcyjne materiałów ma charakter uniwersalny i niezależny od rodzaju modyfikacji, jej stopnia oraz rodzaju zastosowanego polimeru. Wszystkie badane materiały w pracach A1, A2 oraz A3 wykazały najwyższą stabilność strukturalną i funkcjonalną w zakresie pH zbliżonym do obojętnego, natomiast w środowiskach silnie kwaśnych oraz silnie zasadowych obserwowany był istotny spadek ich właściwości adsorpcyjnych i rozpoznawczych, co wskazuje na ograniczenia aplikacyjne w ekstremalnych warunkach pH.
- Materiały wykazują wysoką stabilność termiczną - zwiększenie temperatury w badanym zakresie (20 °C – 60 °C) nie powoduje istotnego spadku ich właściwości adsorpcyjnych w żadnym z realizowanych prac badawczych. Świadczy to o odporności strukturalnej materiałów oraz o ich potencjale do zastosowań w warunkach podwyższonych temperatur, co zwiększa zakres aplikacyjności.

- 
- Materiały charakteryzują się wysoką możliwością ponownego wykorzystania, co potwierdzono w testach cykli adsorpcji-desorpcji, w których utrata zdolności adsorpcyjnych po pięciu cyklach wynosiła maksymalnie 11 % (w przypadku pracy A3). Świadczy to o trwałości funkcjonalnej materiałów, stabilności strukturalnej oraz potencjale aplikacyjnym w systemach wielokrotnego użytku, wpisując się w zasady zrównoważonego projektowania materiałów oraz koncepcję zastosowań w obszarze *fine chemicals* i technologii przyjaznych środowisku.
  - Materiały wykazały wysoką skuteczność wychwytywania analitów, co znajduje odzwierciedlenie w niskich wartościach LOD. Choć uzyskane wartości LOD nie zawsze są konkurencyjne względem wartości literaturowych uzyskiwanych z wykorzystaniem klasycznych technik instrumentalnych, zastosowanie techniki FAPA-MS zapewnia istotne przewagi, w tym możliwość uzyskania wyników analizy w czasie rzeczywistym, w ciągu kilku sekund, bez konieczności wstępnego przygotowania próbek. Umożliwia to prowadzenie analiz *in situ* oraz bezpośredniego monitoringu próbek środowiskowych i rzeczywistych. Dodatkowo technika ta pozwala na skuteczną eliminację wpływu interferujących składników matrycy, co umożliwia analizę złożonych próbek środowiskowych i biologicznych bez konieczności wstępnej izolacji analitu, istotnie zwiększając funkcjonalność całego układu analitycznego.

---

## 7. Literatura

1. Cegłowski, M.; Hoogenboom, R. Molecularly imprinted poly (2-oxazoline) based on cross-linking by direct amidation of methyl ester side chains. *Macromolecules* **2018**, *51*, 6468-6475.
2. Chen, L.; Xu, S.; Li, J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 2922-2942.
3. Polyakov, M. Adsorption properties and structure of silica gel. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1931**, *2*, 799-805.
4. Wulff, G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates—a way towards artificial antibodies. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 1812-1832.
5. Mosbach, K. Molecular imprinting. *Trends in Biochemical Sciences* **1994**, *19*, 9-14.
6. Whitcombe, M.J.; Rodriguez, M.E.; Villar, P.; Vulfson, E.N. A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 7105-7111.
7. Yan, H.; Row, K.H. Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer. *International journal of molecular Sciences* **2006**, *7*, 155-178.
8. Chen, L.; Wang, X.; Lu, W.; Wu, X.; Li, J. Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 2137-2211.
9. Liang, Y.; Yu, L.; Yang, R.; Li, X.; Qu, L.; Li, J. High sensitive and selective graphene oxide/molecularly imprinted polymer electrochemical sensor for 2, 4-dichlorophenol in water. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *240*, 1330-1335.
10. Peng, S.; Wang, A.; Lian, Y.; Jia, J.; Ji, X.; Yang, H.; Li, J.; Yang, S.; Liao, J.; Zhou, S. Technology for rapid detection of cyromazine residues in fruits and vegetables: Molecularly imprinted electrochemical sensors. *Biosensors* **2022**, *12*, 414.
11. Marć, M.; Panuszko, A.; Namieśnik, J.; Wieczorek, P.P. Preparation and characterization of dummy-template molecularly imprinted polymers as potential sorbents for the recognition of selected polybrominated diphenyl ethers. *Analytica Chimica Acta* **2018**, *1030*, 77-95.
12. Huang, Y.; Ma, Y.; Hu, H.; Guo, P.; Miao, L.; Yang, Y.; Zhang, M. Rapid and sensitive detection of trace malachite green and its metabolite in aquatic products using molecularly imprinted polymer-coated wooden-tip electrospray ionization mass spectrometry. *RSC Advances* **2017**, *7*, 52091-52100.
13. Guć, M.; Schroeder, G. Application of molecularly imprinted polymers (MIP) and magnetic molecularly imprinted polymers (mag-MIP) to selective analysis of quercetin in flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS) and in electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). *Molecules* **2019**, *24*, 2364.
14. Sawetwong, P.; Chairam, S.; Jarujamrus, P.; Amatatongchai, M. Enhanced selectivity and sensitivity for colorimetric determination of glyphosate using Mn-ZnS quantum dot embedded molecularly imprinted polymers combined with a 3D-microfluidic paper-based analytical device. *Talanta* **2021**, *225*, 122077.
15. Pawlaczyk, M.; Guć, M.; Schroeder, G. Adsorption and selectivity studies of direct and magnetite-cored molecularly imprinted polymers (MIPs and magMIPs) towards chosen chalcones investigated with various analytical methods. *RSC Advances* **2021**, *11*, 25334-25347, doi:10.1039/d1ra03391c.
16. Xu, J.; Shang, M.; Liu, J.; Chen, X.; Cao, Y. Simultaneous self-assembly of molecularly imprinted magnetic nanoparticles to construct a magnetically responsive photonic crystals sensor for bisphenol A. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, *338*, 129858.

17. da Silva, A.T.M.; Pires, B.C.; Dinali, L.A.F.; Maia, A.C.F.C.; dos Santos, C.J.; Sanches, C.; de Souza Borges, W.; Borges, K.B. Terephthalic acid-based magnetic molecularly imprinted polymer for enantioselective capillary electrophoresis determination of atenolol in human plasma. *Separation and Purification Technology* **2021**, *261*, 118257.
18. Karim, K.; Lamaoui, A.; Amine, A. Acetazolamide smartphone-based detection via its competition with sulfamethoxazole on molecularly imprinted polymer: A proof-of-concept. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2022**, *219*, 114954.
19. Pesavento, M.; Zeni, L.; De Maria, L.; Alberti, G.; Cennamo, N. SPR-optical fiber-molecularly imprinted polymer sensor for the detection of furfural in wine. *Biosensors* **2021**, *11*, 72.
20. Rizvi, A.S.; Murtaza, G.; Yan, D.; Irfan, M.; Xue, M.; Meng, Z.H.; Qu, F. Development of molecularly imprinted 2D photonic crystal hydrogel sensor for detection of L-Kynurenine in human serum. *Talanta* **2020**, *208*, 120403.
21. Takeuchi, T.; Sunayama, H. Beyond natural antibodies—a new generation of synthetic antibodies created by post-imprinting modification of molecularly imprinted polymers. *Chemical Communications* **2018**, *54*, 6243-6251.
22. Gladis, J.M.; Rao, T.P. Effect of porogen type on the synthesis of uranium ion imprinted polymer materials for the preconcentration/separation of traces of uranium. *Microchimica Acta* **2004**, *146*, 251-258.
23. Abbasi Ghaeni, F.; Karimi, G.; Mohsenzadeh, M.S.; Nazarzadeh, M.; Motamedshariaty, V.S.; Mohajeri, S.A. Preparation of dual-template molecularly imprinted nanoparticles for organophosphate pesticides and their application as selective sorbents for water treatment. *Separation Science and technology* **2018**, *53*, 2517-2526.
24. Cantarella, M.; Carroccio, S.C.; Dattilo, S.; Avolio, R.; Castaldo, R.; Puglisi, C.; Privitera, V. Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated water. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *367*, 180-188.
25. Kapase, S.A.; Jadhav, S.A.; Peralta, M.E.; Carlos, L. Molecularly imprinted polymers (MIPs): synthesis, applications and recent advances in water remediation. *ACS Applied Polymer Materials* **2025**, *7*, 10358-10394.
26. Mazzotta, E.; Di Giulio, T.; Malitesta, C. Electrochemical sensing of macromolecules based on molecularly imprinted polymers: challenges, successful strategies, and opportunities. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2022**, *414*, 5165-5200.
27. Song, W.; Qian, L.; Yang, Y.; Zhao, Y.; Miao, Z.; Zhang, Q. Constructing high-recognition protein-imprinted materials using “specially designed” block macromolecular chains as functional monomers and crosslinkers. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 54428-54438.
28. Ansari, S.; Masoum, S. Molecularly imprinted polymers for capturing and sensing proteins: current progress and future implications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *114*, 29-47.
29. Lieberzeit, P.A.; Gazda-Miarecka, S.; Halikias, K.; Schirk, C.; Kauling, J.; Dickert, F.L. Imprinting as a versatile platform for sensitive materials—nanopatterning of the polymer bulk and surfaces. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *111*, 259-263.
30. Włoch, M.; Datta, J. Synthesis and polymerisation techniques of molecularly imprinted polymers. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier: 2019; Volume 86, pp. 17-40.
31. Ertürk, G.; Mattiasson, B. Molecular imprinting techniques used for the preparation of biosensors. *Sensors* **2017**, *17*, 288.
32. Lai, J.-P.; Yang, M.-L.; Niessner, R.; Knopp, D. Molecularly imprinted microspheres and nanospheres for di (2-ethylhexyl) phthalate prepared by precipitation polymerization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2007**, *389*, 405-412.
33. Ye, L.; Cormack, P.A.; Mosbach, K. Molecular imprinting on microgel spheres. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *435*, 187-196.

- 
34. Wackerlig, J.; Lieberzeit, P.A. Molecularly imprinted polymer nanoparticles in chemical sensing—Synthesis, characterisation and application. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *207*, 144-157.
  35. Crapnell, R.D.; Hudson, A.; Foster, C.W.; Eersels, K.; Grinsven, B.v.; Cleij, T.J.; Banks, C.E.; Peeters, M. Recent advances in electrosynthesized molecularly imprinted polymer sensing platforms for bioanalyte detection. *Sensors* **2019**, *19*, 1204.
  36. Lovell, P.A.; Schork, F.J. Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4396-4441.
  37. Chern, C. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443-486.
  38. Brooks, B. Suspension polymerization processes. *Chemical Engineering & Technology* **2010**, *33*, 1737-1744.
  39. Yuan, H.; Kalfas, G.; Ray, W. Suspension polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1991**, *31*, 215-299.
  40. Sambe, H.; Hoshina, K.; Haginaka, J. Molecularly imprinted polymers for triazine herbicides prepared by multi-step swelling and polymerization method: Their application to the determination of methylthiotriazine herbicides in river water. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1152*, 130-137.
  41. Nishimura, K.; Okamura, N.; Kimachi, T.; Haginaka, J. Evaluation of molecularly imprinted polymers for chlorpromazine and brompromazine prepared by multi-step swelling and polymerization method—the application for the determination of chlorpromazine and its metabolites in rat plasma by column-switching LC. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2019**, *174*, 248-255.
  42. Nakamura, Y.; Masumoto, S.; Kubo, A.; Matsunaga, H.; Haginaka, J. Preparation of molecularly imprinted polymers for warfarin and coumachlor by multi-step swelling and polymerization method and their imprinting effects. *Journal of Chromatography A* **2017**, *1516*, 71-78.
  43. Hayden, O.; Dickert, F.L. Selective microorganism detection with cell surface imprinted polymers. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1480-1483.
  44. Eersels, K.; Lieberzeit, P.; Wagner, P. A Review on Synthetic Receptors for Bioparticle Detection Created by Surface-Imprinting Techniques From Principles to Applications. *ACS Sensors* **2016**, *1*, 1171-1187.
  45. Dickert, F.L.; Hayden, O.; Bindeus, R.; Mann, K.-J.; Blaas, D.; Waigmann, E. Bioimprinted QCM sensors for virus detection—screening of plant sap. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *378*, 1929-1934.
  46. Lalo, H.; Ayela, C.; Dague, E.; Vieu, C.; Haupt, K. Nanopatterning molecularly imprinted polymers by soft lithography: a hierarchical approach. *Lab on a Chip* **2010**, *10*, 1316-1318.
  47. Yilmaz, E.; Haupt, K.; Mosbach, K. The use of immobilized templates—A new approach in molecular imprinting. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2115-2118.
  48. Kalecki, J.; Iskierko, Z.; Cieplak, M.; Sharma, P.S. Oriented immobilization of protein templates: a new trend in surface imprinting. *ACS Sensors* **2020**, *5*, 3710-3720.
  49. Medina Rangel, P.X.; Laclef, S.; Xu, J.; Panagiotopoulou, M.; Kovensky, J.; Tse Sum Bui, B.; Haupt, K. Solid-phase synthesis of molecularly imprinted polymer nanolabels: Affinity tools for cellular bioimaging of glycans. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 3923.
  50. Ding, X.; Heiden, P.A. Recent developments in molecularly imprinted nanoparticles by surface imprinting techniques. *Macromolecular Materials and Engineering* **2014**, *299*, 268-282.
  51. Roshan, S.; Mujahid, A.; Afzal, A.; Nisar, I.; Ahmad, M.N.; Hussain, T.; Zafar Bajwa, S. Molecularly Imprinted Polymer-Silica Hybrid Particles for Biomimetic Recognition of Target Drugs. *Advances in Polymer Technology* **2019**, *2019*, 9432412.

- 
52. Gao, B.; Lu, J.; Chen, Z.; Guo, J. Preparation and recognition performance of cholic acid-imprinted material prepared with novel surface-imprinting technique. *Polymer* **2009**, *50*, 3275-3284.
  53. Lee, H.-Y.; Kim, B. Grafting of molecularly imprinted polymers on iniferter-modified carbon nanotube. *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, *25*, 587-591.
  54. Li, F.; Li, J.; Zhang, S. Molecularly imprinted polymer grafted on polysaccharide microsphere surface by the sol-gel process for protein recognition. *Talanta* **2008**, *74*, 1247-1255.
  55. Goncalves, L.M. Electropolymerized molecularly imprinted polymers: Perceptions based on recent literature for soon-to-be world-class scientists. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, *25*, 100640.
  56. Webster, O.W. Living polymerization methods. *Science* **1991**, *251*, 887-893.
  57. Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
  58. Otsu, T. Iniferter concept and living radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 2121-2136.
  59. Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3661-3688.
  60. Ramakers, G.; Wackers, G.; Trouillet, V.; Welle, A.; Wagner, P.; Junkers, T. Laser-grafted molecularly imprinted polymers for the detection of histamine from organocatalyzed atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2019**, *52*, 2304-2313.
  61. Gao, S.-P.; Zhang, X.; Zhang, L.-S.; Huang, Y.-P.; Liu, Z.-S. Molecularly imprinted polymer prepared with polyhedral oligomeric silsesquioxane through reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, *409*, 3741-3748.
  62. de la Rosa, V.R. Poly (2-oxazoline) s as materials for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2014**, *25*, 1211-1225.
  63. Wenker, H. Syntheses from Ethanolamine. V. Synthesis of  $\Delta^2$ -Oxazoline and of 2, 2'- $\Delta^2$ -Dioxazoline. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 2152-2153.
  64. Glassner, M.; Vergaelen, M.; Hoogenboom, R. Poly(2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties. *Polymer International* **2018**, *67*, 32-45, doi:10.1002/pi.5457.
  65. Kempe, K.; Jacobs, S.; Lambermont-Thijs, H.M.; Fijten, M.M.; Hoogenboom, R.; Schubert, U.S. Rational design of an amorphous poly (2-oxazoline) with a low glass-transition temperature: Monomer synthesis, copolymerization, and properties. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4098-4104.
  66. Lusina, A.; Jana, S.; Pattyn, E.; Hoogenboom, R.; Ceglowski, M. Selective Sensing of Perfluorooctanesulfonic Acid in Food Samples Using Functionalized Poly(2-oxazoline)-Based Molecularly Imprinted Polymers. *Chemistry of Materials* **2025**, *37*, 8688-8706.
  67. Hoyle, C.E.; Bowman, C.N. Thiol-ene click chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1540-1573.
  68. Northrop, B.H.; Coffey, R.N. Thiol-ene click chemistry: computational and kinetic analysis of the influence of alkene functionality. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 13804-13817.
  69. Zhang, Z.; Li, H.; Liao, H.; Nie, L.; Yao, S. Influence of cross-linkers' amount on the performance of the piezoelectric sensor modified with molecularly imprinted polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, *105*, 176-182.
  70. Wijerathna, T.M.; Buckley, N.A.; Gawarammana, I.B.; Raubenheimer, J.; Shahmy, S.; Chathuranga, U.; Palangasinghe, C.; Shihana, F.; Mohamed, F. Epidemiology and renal injury following 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) poisoning. *Scientific Reports* **2022**, *12*, 21940.

- 
71. Lusina, A.; Cegłowski, M. Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2023**, 135140.
  72. Andersen, F.A. Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben, and benzylparaben as used in cosmetic products. *Int J Toxicol* **2008**, *27*, 1-82.
  73. Wei, F.; Mortimer, M.; Cheng, H.; Sang, N.; Guo, L.-H. Parabens as chemicals of emerging concern in the environment and humans: A review. *Science of the Total Environment* **2021**, *778*, 146150.
  74. Lusina, A.; Cegłowski, M. Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry. *European Polymer Journal* **2025**, 113785.
  75. Paul, A.G.; Jones, K.C.; Sweetman, A.J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 386-392.
  76. Arvaniti, O.S.; Stasinakis, A.S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* **2015**, *524*, 81-92.
  77. Saikat, S.; Kreis, I.; Davies, B.; Bridgman, S.; Kamanyire, R. The impact of PFOS on health in the general population: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts* **2013**, *15*, 329-335.
  78. Augustsson, A.; Lennqvist, T.; Osbeck, C.M.; Tibblin, P.; Glynn, A.; Nguyen, M.; Westberg, E.; Vestergren, R. Consumption of freshwater fish: A variable but significant risk factor for PFOS exposure. *Environmental Research* **2021**, *192*, 110284.
  79. Mikolajczyk, S.; Warenik-Bany, M.; Pajurek, M.; Marchand, P. Perfluoroalkyl substances in the meat of polish farm animals and game—occurrence, profiles and dietary intake. *Science of The Total Environment* **2024**, *945*, 174071.
  80. Völkel, W.; Genzel-Boroviczény, O.; Demmelmair, H.; Gebauer, C.; Koletzko, B.; Twardella, D.; Raab, U.; Fromme, H. Perfluorooctane sulphonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in human breast milk: results of a pilot study. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2008**, *211*, 440-446.
  81. Zafeiraki, E.; Costopoulou, D.; Vassiliadou, I.; Leondiadis, L.; Dassenakis, E.; Hoogenboom, R.L.; van Leeuwen, S.P. Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece. *Chemosphere* **2016**, *144*, 2106-2112.
  82. Sungur, Ş. Dietary exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS): a review of recent literature. *Toxin Reviews* **2018**, *37*, 106-116.
  83. Larsen, P.; Giovalle, E. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA: Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water, soil and ground water. *Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark* **2015**.
  84. Su, Y.; Wenzel, M.; Seifert, M.; Weigand, J.J. Surface ion-imprinted brewer's spent grain with low template loading for selective uranyl ions adsorption from simulated wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *440*, 129682.
  85. Sun, Y.; Gu, Y.; Zhang, P. Adsorption properties and recognition mechanisms of a novel surface imprinted polymer for selective removal of Cu (II)-citrate complexes. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *424*, 127735.
  86. Martín-Esteban, A. Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *45*, 169-181.
  87. Lai, C.; Wang, M.-M.; Zeng, G.-M.; Liu, Y.-G.; Huang, D.-L.; Zhang, C.; Wang, R.-Z.; Xu, P.; Cheng, M.; Huang, C. Synthesis of surface molecular imprinted TiO<sub>2</sub>/graphene

- photocatalyst and its highly efficient photocatalytic degradation of target pollutant under visible light irradiation. *Applied Surface Science* **2016**, *390*, 368-376.
88. Lowdon, J.W.; Diliën, H.; Singla, P.; Peeters, M.; Cleij, T.J.; van Grinsven, B.; Eersels, K. MIPs for commercial application in low-cost sensors and assays—An overview of the current status quo. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *325*, 128973.
  89. Battal, D.; Akgönüllü, S.; Yalcin, M.S.; Yavuz, H.; Denizli, A. Molecularly imprinted polymer based quartz crystal microbalance sensor system for sensitive and label-free detection of synthetic cannabinoids in urine. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *111*, 10-17.
  90. Chunta, S.; Suedee, R.; Lieberzeit, P.A. High-density lipoprotein sensor based on molecularly imprinted polymer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2018**, *410*, 875-883.
  91. Altintas, Z. Surface plasmon resonance based sensor for the detection of glycopeptide antibiotics in milk using rationally designed nanoMIPs. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 11222.
  92. Canfarotta, F.; Smolinska-Kempisty, K.; Piletsky, S. Replacement of antibodies in pseudo-ELISAs: molecularly imprinted nanoparticles for vancomycin detection. *Synthetic Antibodies: Methods and Protocols* **2017**, 389-398.
  93. D'Aurelio, R.; Chianella, I.; Goode, J.A.; Tothill, I.E. Molecularly imprinted nanoparticles based sensor for cocaine detection. *Biosensors* **2020**, *10*, 22.
  94. Basak, S.; Venkatram, R.; Singhal, R.S. Recent advances in the application of molecularly imprinted polymers (MIPs) in food analysis. *Food Control* **2022**, *139*, 109074.
  95. Selvolini, G.; Marrazza, G. MIP-based sensors: promising new tools for cancer biomarker determination. *Sensors* **2017**, *17*, 718.
  96. Mostafa, A.M.; Barton, S.J.; Wren, S.P.; Barker, J. Review on molecularly imprinted polymers with a focus on their application to the analysis of protein biomarkers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2021**, *144*, 116431.
  97. Advincula, R.C. Engineering molecularly imprinted polymer (MIP) materials: Developments and challenges for sensing and separation technologies. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2011**, *28*, 1313-1321.
  98. Vasapollo, G.; Sole, R.D.; Mergola, L.; Lazzoi, M.R.; Scardino, A.; Scorrano, S.; Mele, G. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective. *International Journal of Molecular Sciences* **2011**, *12*, 5908-5945.
  99. Lok, C.; Son, R. Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis—a perspective. *International Food Research Journal* **2009**, *16*, 127-140.
  100. Wulff, G.; Knorr, K. Stoichiometric noncovalent interaction in molecular imprinting. *Bioseparation* **2001**, *10*, 257-276.
  101. Cegłowski, M.; Marien, Y.W.; Smeets, S.; De Smet, L.; D'hooge, D.R.; Schroeder, G.; Hoogenboom, R. Molecularly Imprinted Polymers with Enhanced Selectivity Based on 4-(Aminomethyl)pyridine-Functionalized Poly(2-oxazoline)s for Detecting Hazardous Herbicide Contaminants. *Chemistry of Materials* **2021**, *34*, 84-96, doi:10.1021/acs.chemmater.1c02813.
  102. Bogdanowicz, N.; Lusina, A.; Nazim, T.; Cegłowski, M. Rapid quantification of 2, 4-dichlorophenol in river water samples using molecularly imprinted polymers coupled to ambient plasma mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **2023**, *450*, 131068.
  103. Salahshoor, Z.; Ho, K.-V.; Hsu, S.-Y.; Lin, C.-H.; de Cortalezzi, M.F. Detection of Atrazine and its metabolites by photonic molecularly imprinted polymers in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal Advances* **2022**, *12*, 100368.
  104. Geng, L.; Wang, H.; Li, Z.; Huang, J.; Sun, X.; Guo, Y.; Du, F. Research progress on molecularly imprinted polymers (MIPs)-based sensors for the detection of organophosphorus pesticides. *Food Chemistry* **2025**, *490*, 145137.

- 
105. Andrade, F.N.; Santos-Neto, A.J.; Medina, D.A.V.; Lancas, F.M. A molecularly imprinted polymer for microextraction by packed sorbent of sulfonylureas herbicides from corn samples. *Journal of Food Composition and Analysis* **2023**, *121*, 105388.
  106. Tarley, C.R.T.; Suquila, F.A.C.; Casarin, J.; Junior, A.C.G.; Segatelli, M.G. Development of selective preconcentration/clean-up method for imidazolinone herbicides determination in natural water and rice samples by HPLC-PAD using an imazethapyr imprinted poly (vinylimidazole-TRIM). *Food Chemistry* **2021**, *334*, 127345.
  107. Abu-Alsoud, G.F.; Bottaro, C.S. Porous thin-film molecularly imprinted polymer device for simultaneous determination of phenol, alkylphenol and chlorophenol compounds in water. *Talanta* **2021**, *223*, 121727.
  108. Kamel, A.H.; Abd-Rabboh, H.S.; Hefnawy, A. Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for monitoring the persistent organic pollutants chlorophenols. *RSC Advances* **2024**, *14*, 20163-20181.
  109. Gholivand, M.B.; Torkashvand, M. A novel high selective and sensitive metronidazole voltammetric sensor based on a molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode. *Talanta* **2011**, *84*, 905-912.
  110. Shehabeldeen, M.T.; Mansour, F.R.; El-Malla, S.F.; Abdella, A.A. Automated MIP-based In-tip Dispersive Micro-solid Phase Extraction for Determination of Ketoprofen in Environmental Water: A Proof of Concept and Performance Evaluation. *Talanta Open* **2025**, 100522.
  111. Ebrahimi, B.; Mozaffari, S.; Mohammadiazar, S. Pharmacokinetic study and the extraction efficiency of bulk and precipitated ibuprofen-imprinted polymer sorbents for gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry ibuprofen bio-analysis. *Journal of Separation Science* **2023**, *46*, 2201031.
  112. Ali, R.; El-Wakil, M.M. Construction of MIP/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles/rGO nanoprobe for simultaneous electrochemical determination of amoxicillin and clavulanic acid. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *962*, 171180.
  113. Cegłowski, M.; Smoluch, M.; Reszke, E.; Silberring, J.; Schroeder, G. Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents for ambient plasma mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* **2017**, *409*, 3393-3405.
  114. Guć, M.; Reszke, E.; Cegłowski, M.; Schroeder, G. The application of the microwave plasma ionization source in ambient mass spectrometry. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2019**, *39*, 1001-1017.
  115. Aksenov, A.A.; da Silva, R.; Knight, R.; Lopes, N.P.; Dorrestein, P.C. Global chemical analysis of biology by mass spectrometry. *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 0054.
  116. Huang, M.-Z.; Cheng, S.-C.; Cho, Y.-T.; Shiea, J. Ambient ionization mass spectrometry: a tutorial. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *702*, 1-15.
  117. Harris, G.A.; Galhena, A.S.; Fernandez, F.M. Ambient sampling/ionization mass spectrometry: applications and current trends. *Analytical chemistry* **2011**, *83*, 4508-4538.
  118. Cegłowski, M.; Smoluch, M.; Reszke, E.; Silberring, J.; Schroeder, G. Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents for ambient plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, *409*, 3393-3405.
  119. Boventi, M.; Mauri, M.; Golker, K.; Wiklander, J.G.; Nicholls, I.A.; Simonutti, R. Porosity of molecularly imprinted polymers investigated by <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopy. *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, *4*, 8740-8749.

---

## 8. Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza funkcjonalizowanych materiałów, polimerów MIP oraz NIP, strukturalnie opartych na wybranych pochodnych poli(2-oksazolinowych). Zadanie badawcze polegało na dopracowaniu struktur materiałów oraz ich odpowiedniej modyfikacji, celem osiągnięcia efektywnych parametrów adsorpcji, a tym samym, zdolności materiałów do rozpoznawania wybranych analitów, stanowiących potencjalne zagrożenie środowiskowe. Postawiona hipoteza badawcza głosiła, że istnieje związek pomiędzy strukturą modyfikowanych materiałów MIP i NIP a ich finalnymi zdolnościami adsorpcyjnymi. **Głównym celem pracy było zatem wskazanie optymalnych kombinacji czynników, które sprzyjają tworzeniu najbardziej efektywnych i selektywnych wnęk molekularnych.** Uzyskane wyniki miały pozwolić na lepsze zrozumienie mechanizmów tworzenia odcisku molekularnego w układach opartych na strukturach wybranych poli(2-oksazolin), jak również stworzenie podstaw do projektowania nowoczesnych materiałów sensorycznych o dużym potencjale aplikacyjnym.

Uzyskane wyniki przedstawiłam w trzech publikacjach naukowych A1, A2 i A3. W ramach realizacji założonych celów i hipotez badawczych opracowałam:

- syntezę monomerów ButenOx i AllylamidOx oraz prepolimerów Poly(ButenOx) oraz Poly(AllylamidOx).
- Metodę modyfikacji prepolimerów z zastosowaniem reakcji typu „click” tiol-en inicjowanej promieniowaniem UV, z użyciem wybranych odczynników tiolowych, zawierających w swojej strukturze ugrupowania donorowe.
- Metodę syntezy materiałów typu MIP oraz NIP z wykorzystaniem otrzymanych funkcjonalizowanych prepolimerów na bazie Poly(ButenOx) oraz Poly(AllylamidOx).
- Charakterystykę strukturalną, termiczną i morfologiczną otrzymanych materiałów MIP oraz NIP z wykorzystaniem znanych technik analitycznych - FTIR, TG oraz SEM.
- Kompleksową analizę i interpretację parametrów adsorpcyjnych otrzymanych materiałów MIP i NIP, w tym: izoterm adsorpcji, kinetyki

---

procesu, parametrów termodynamicznych, wpływu pH, stabilności w cyklach adsorpcji-desorpcji, selektywności, badań na próbkach środowiskowych, a także wyznaczenie parametrów analitycznych (LOD oraz zakresu liniowości) dla techniki FAPA-MS.

Na podstawie uzyskanych wyników z trzech publikacji będących przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej opracowałam zależności strukturalne oraz zidentyfikowałam kluczowe parametry wpływające na kształtowanie właściwości adsorpcyjnych w finalnych materiałach MIP oraz NIP. Uzyskane w niniejszej pracy rezultaty stanowią istotny krok w kierunku zrozumienia i racjonalnego projektowania materiałów MIP opartych na strukturach poli(2-oksazolin). Przeprowadzone badania wykazały, że opracowane materiały stanowią obiecującą platformę do konstrukcji selektywnych systemów sensorycznych ukierunkowanych na konkretne anality, umożliwiając skuteczną analizę złożonych próbek środowiskowych.

---

## 9. Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim

Polimery z odciskiem molekularnym (*ang. molecularly imprinted polymer, MIP*) stanowią klasę funkcjonalnych materiałów polimerowych zdolnych do selektywnego rozpoznawania określonych związków chemicznych (analitów). Dzięki obecności specyficznych wnęk molekularnych, wytwarzanych w czasie ich syntezy i komplementarnych pod względem kształtu, wielkości oraz charakteru oddziaływań do cząsteczek analitów, materiały te znajdują szerokie zastosowanie w obszarze selektywnej adsorpcji, separacji, sensorów chemicznych a także analityki środowiskowej.

Dotychczasowe systemy polimerowe MIP najczęściej projektowane były w oparciu o klasyczne matryce polimerowe, takie jak poli(metakrylany), poli(akrylany) czy polistyreny. Niniejsza rozprawa doktorska prezentuje nowatorskie podejście do projektowania materiałów MIP, oparte na zastosowaniu poli(2-oksazolin) jako głównego budulca do tworzenia selektywnych materiałów rozpoznawania molekularnego. Poli(2-oksazolin) stanowią obiecującą klasę polimerów funkcjonalnych, charakteryzujących się wysoką modyfikowalnością strukturalną, biokompatybilnością oraz dużym potencjałem aplikacyjnym. Zastosowanie tej klasy polimerów w technologii tworzenia odcisku molekularnego wymagało opracowania innowacyjnej strategii syntezy materiałów MIP, opartej na wieloetapowym podejściu obejmującym przygotowanie prepolimeru, jego kontrolowaną funkcjonalizację oraz finalne sieciowanie do struktury MIP.

Celem pracy było opracowanie materiałów MIP opartych na poli(2-oksazolinach), zdolnych do selektywnego rozpoznawania i adsorpcji analitów o znaczeniu środowiskowym. Postawiona hipoteza badawcza zakładała istnienie zależności pomiędzy strukturą materiałów a ich właściwościami adsorpcyjnymi, umożliwiającą identyfikację czynników sprzyjających tworzeniu selektywnych wnęk molekularnych oraz projektowaniu materiałów o wysokim potencjale aplikacyjnym.

W ramach pracy przeprowadziłam syntezę monomerów oraz prepolimerów na bazie wybranych poli(2-oksazolin) - poli(2-(3-butenylo)-2-oksazolin) (Poly(ButenOx)) oraz poli(2-alliloamidopropylo-2-oksazolin)

---

(Poly(AllylamidOx)), zawierających terminalne wiązania podwójne w łańcuchach bocznych. Struktury te umożliwiły zastosowanie reakcji typu „click” tiol-en jako narzędzia do selektywnej modyfikacji. Chociaż reakcja tiol-en jest reakcją dobrze znaną i szeroko stosowaną w chemii polimerów, jej wykorzystanie w układach poli(2-oksazolinowych) jako etapu funkcjonalizacji prepolimerów przeznaczonych do syntezy MIP stanowi nowe rozwiązanie syntetyczne. Proces syntezy materiałów obejmował etap częściowej funkcjonalizacji prepolimerów z wykorzystaniem reakcji tiol-en inicjowanej promieniowaniem UV, prowadzonej w obecności związków tiolowych zawierających zróżnicowane grupy donorowe. Następnie, w kolejnym etapie, przeprowadziłam sieciowanie pozostałych, niemodyfikowanych wiązań podwójnych z użyciem dwufunkcyjnych związków tiolowych, prowadząc do wytworzenia trwałej, usieciowanej struktury polimerowej MIP. Proces sieciowania realizowałam zarówno w obecności cząsteczek analitów stanowiących rolę szablonu (*ang. template*), prowadząc do syntezy materiałów MIP, jak i w ich nieobecności, otrzymując materiały referencyjne typu NIP (*ang. non-imprinted polymer*).

Jako cząsteczki szablonów zastosowałam wybrane anality środowiskowe, stanowiące potencjalne zagrożenie ekologiczne i zdrowotne, których dobór oparto na analizie danych literaturowych oraz dokumentach regulacyjnych. Były to związki objęte ograniczeniami stosowania lub zakazami wprowadzania do obrotu, regulowanymi przez instytucje takie jak Unia Europejska czy Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumentów (*ang. Scientific Committee on Consumer Safety, SCCS*). Zastosowanie takich analitów jako szablonów umożliwiło wytworzenie selektywnych wnęk molekularnych dedykowanych rozpoznawaniu konkretnych, istotnych środowiskowo związków chemicznych.

Otrzymane materiały MIP i NIP poddałam kompleksowej charakterystyce strukturalnej, fizykochemicznej i funkcjonalnej. Właściwości adsorpcyjne materiału oceniłam na podstawie izoterm, kinetyki i termodynamiki procesu oraz badań selektywności i stabilności w cyklach sorpcji-desorpcji. Ponadto wyznaczyłam parametry analityczne metody, takie jak liniowość odpowiedzi oraz limity detekcji (*ang. limit of detection, LOD*), stosując technikę FAPA-MS (*ang. flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry*). Skuteczność opracowanych materiałów MIP oraz NIP zweryfikowałam również w badaniach na

---

rzeczywistych próbkach środowiskowych, w tym próbkach wody rzecznej oraz wybranych próbkach żywnościowych. W analizach zastosowałam techniki takie jak UV-Vis czy HPLC oraz nowatorską metodę FAPA-MS, a także instrumentalne techniki charakterystyki materiałowej, takie jak FTIR, TG oraz SEM.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że opracowana strategia syntezy umożliwia racjonalne projektowanie materiałów MIP opartych na strukturze poli(2-oksazolin), o kontrolowanych właściwościach rozpoznawania molekularnego i wysokiej selektywności adsorpcyjnej. Praca stanowi istotny krok w kierunku systemowego zrozumienia mechanizmów tworzenia odcisku molekularnego w tej klasie polimerów oraz tworzy podstawy do projektowania nowoczesnych materiałów sensorycznych o wysokim potencjale aplikacyjnym w analizie środowiskowej.

---

## 10. Streszczenie rozprawy doktorskiej w języku angielskim

Molecularly imprinted polymers (MIP) are a class of polymeric materials capable of selective recognition of specific chemical compounds (analytes). Due to the presence of specific molecular cavities formed during their synthesis, which are complementary in shape, size, and type of interactions to the target analytes, MIPs find broad applications in selective adsorption, separation processes, chemical sensors, and environmental analysis.

In general, MIPs have been designed based on well-known polymers, such as poly(methacrylates), poly(acrylates), or polystyrene. This doctoral thesis presents an innovative approach to MIPs design, using poly(2-oxazolines) as the main structural component for creating selective molecular recognition materials. Poly(2-oxazolines) represent a promising class of functional polymers, characterized by high structural tunability, biocompatibility, and significant application potential. The use of this polymer class in molecular imprinting required the development of an innovative synthesis strategy based on a multi-step approach, including prepolymer preparation, controlled functionalization, and final cross-linking to form the MIP structure.

The aim of this work was to develop poly(2-oxazolines)-based MIPs capable of selective recognition and adsorption of environmentally analytes. The research hypothesis assumed a relationship between the polymer structure and its adsorption properties, allowing the identification of factors promoting the formation of selective molecular cavities and the design of materials with high application potential.

Within this study, I synthesized monomers and prepolymers based on selected poly(2-oxazolines): poly(2-(3-butenyl)-2-oxazoline) (Poly(ButenOx)) and poly(2-allylamidopropyl-2-oxazoline) (Poly(AllylamidOx)), containing terminal double bonds in their side chains. These structures enabled the use of the “click” thiol-ene reaction as a tool for selective functionalization. Although the thiol-ene reaction is well-known and widely used in polymer chemistry, its application in poly(2-oxazoline) systems as a step for prepolymer functionalization for MIP synthesis represents a novel methodological approach. The synthesis process

---

included partial functionalization of prepolymers *via* UV-initiated thiol-ene reactions in the presence of thiol compounds with diverse donor groups. Subsequently, the remaining unmodified double bonds were cross-linked using difunctional thiols to obtain a stable, networked polymer structure. Cross-linking was performed both in the presence of template analytes to obtain MIPs and in their absence to produce reference non-imprinted polymers (NIP). Environmental analytes of potential ecological and health concern were selected as template molecules based on literature data and regulatory documents. These were compounds subject to usage restrictions under institutions such as the European Union and the Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS). Using these analytes as templates enabled the formation of selective molecular cavities tailored for the recognition of environmentally relevant compounds.

The resulting MIPs and NIPs were comprehensively characterized structurally, physicochemically, and functionally. Adsorption properties were investigated through isotherms, kinetics, and thermodynamics, as well as assessment of selectivity and reusability studies. Furthermore, the analytical performance, including linearity, and limits of detection (LOD), was determined using flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS). The efficiency of the developed MIPs and NIPs was further verified using real environmental samples, including river water and selected food samples. Techniques such as UV-Vis spectroscopy, HPLC, and the novel FAPA-MS method were employed, along with material characterization methods including FTIR, TG, and SEM.

The results confirmed that the developed synthesis strategy enables rational design of poly(2-oxazoline)-based MIPs with controlled molecular recognition properties and high adsorption selectivity. This work represents a significant step toward a systematic understanding of molecular imprinting mechanisms in this class of polymers and provides a foundation for designing advanced sensor materials with high application potential in environmental analysis.

---

## 11. Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej



---

*A1 Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry*





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Sensors and Actuators: B. Chemical

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/snb](http://www.elsevier.com/locate/snb)

## Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry

Aleksandra Lusina, Michał Cegłowski\*

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Poly(2-oxazoline)  
MCPA  
Selective adsorption  
Rapid quantification  
Molecularly imprinted polymer

### ABSTRACT

Monitoring and quantifying organic chemicals in the environment play a vital role in understanding their behavior and ensuring environmental safety. MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid) is a commonly used phenoxy herbicide that poses potential risks to aquatic life. In this study, we present an innovative analytical approach for MCPA quantification, employing molecularly imprinted polymers (MIPs) for selective extraction and ambient plasma mass spectrometry for direct on-line analysis. To synthesize functional MIPs, we employed a post-polymerization strategy based on a thiol-ene click reaction conducted on a short-chain poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)) that allowed attachment of 3-mercaptopropionic acid (MPA) to polymer side chains. The incorporation of MPA groups into polymer structure enabled the attainment of elevated maximum adsorption capacities and enhanced selectivity towards MCPA. Utilizing a specially designed ambient plasma mass spectrometry setup, we successfully quantified MCPA in water samples, achieving significantly improved detection limits compared to conventional solution-based analysis, whereas the quantification of MCPA in real-life river water samples demonstrated excellent recoveries. In conclusion, this novel analytical method employing MIPs and ambient plasma mass spectrometry provides an effective and sensitive approach for accurate MCPA detection in environmental water samples. The technique holds promise for facilitating reliable monitoring and management of MCPA levels in aquatic ecosystems.

### 1. Introduction

Molecularly imprinted polymers (MIPs) are distinctive organic materials with custom-made sites that selectively bind to specific analytes. This selective property is developed during their synthesis, wherein a polymer matrix is combined with the target analyte, leading to specific interactions between the polymer side chains and analyte molecules. The strength of these interactions determines the final recognition ability, making it crucial to achieve robust interactions within the MIPs' structure. Another vital aspect of creating effective recognition sites is the polymer side chains' chemical structure complementing the template. The selective recognition property relies on accurately recalling the shape, size, and presence of specific functional groups from the analyte molecules. Therefore, careful integration design in the prepared materials becomes a significant milestone in this process. To elaborate on the process, the specified interactions are initially established during the material's synthesis. Subsequently, the analyte molecule can be

easily removed from the resulting MIPs' structure, leaving behind a cavity in the polymer with a unique surface responsible for the recognition property of the removed analyte molecule [1,2].

Excellent physical stability in both, chemical and physical conditions, high selectivity properties, relatively low-cost synthesis, and reusable ability for several times caused high interest in MIPs' application in various fields in which selectivity is required. The number of favorable characteristics the MIPs possess caused their application in widespread fields [3]. MIPs are widely used in separation [4–6], purification [7–9], sensing [10–16], and catalysis [17,18] processes. Despite many advantages the MIPs offer, these systems are not ideal. Analyte bleeding, advanced optimization of the selectivity property toward specified analytes, and binding site heterogeneity are the most common challenges [19]. Achieving both rigid and flexible molecular cavities upon removing the analyte from the MIPs matrix is a critical factor in attaining rapid and repeated equilibrium between the uptake and release of the analyte. Thus, thoughtful synthesis development is

\* Corresponding author.

E-mail address: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl) (M. Cegłowski).<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135140>

Received 11 September 2023; Received in revised form 8 December 2023; Accepted 9 December 2023

Available online 12 December 2023

0925-4005/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

necessary to establish the most optimal conditions to obtain materials with valuable recognition properties [20].

Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)) is a polymer belonging to the poly(2-oxazoline) class of compounds. These polymers can be synthesized via cationic ring-opening polymerization (CROP) from appropriate 2-oxazolines monomer [21]. The beneficial properties of this class of compounds, like biocompatibility, stealth behavior, high functionalization possibilities, low dispersity, stability, nonionic character, and solubility in water and organic solvents, caused their broad applications in many scientific fields [22]. By the additional combination with high versatility attainable through copolymerization or post-polymerization modifications, these polymeric systems have been widely used for several novel applications [23–25]. Consequently, the distinctive properties of these compounds lead to the utilization of poly(2-oxazoline)s in various next-generation biomedical applications. They have been used in drug delivery [26], gene delivery [27–29], protein delivery [30], micelles [31,32], and hydrogels [33,34].

2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) is a widely used herbicide in Europe [35,36]. It is a mainly used regulator for post-emergency phenoxy treatment that shows effectiveness in strict control of annual and perennial weeds in cereals, grasslands, trees, and turf [37]. The mechanisms of its toxicity include several pathways like cellular dysfunction by disruption of lipid membranes and interferences with metabolic pathways - for example, disruption of acetyl coenzyme A metabolism or uncoupling of oxidative phosphorylation [38]. It is classified as a chlorophenoxy acids herbicide and, similarly to the other compounds from this class, it is an acid that can be easily reformulated into a salt. MCPA is thus well-soluble in water, highly mobile, and can leach from the soil [37]. MCPA shows high toxicity ( $EC_{50} = 11.6/144 \text{ mg L}^{-1}$  in activated sludge, in respiration/inhibition tests, respectively) and low biodegradability (less than 25% total organic carbon (TOC) reduction after 28 days) [39,40]. Thus, its concentration in water sources for human and animal consumption has to be strictly controlled. Therefore, several world organizations like the World Health Organization (WHO), the U.S. Environmental Protection Agency (EPA), and national governments (ex. New Zealand and the United States of America (USA)) have set the regulation of the maximum contaminant level (MCL) of MCPA in drinking water in the range of 10–70  $\text{ng mL}^{-1}$  [41]. In fact, MCPA is being detected in the effluents of wastewater treatment plants, thus, it may also be released into rivers or even estuaries in municipal sewage effluents. To track the environmental hazard and also human risks of herbicides such as MCPA it is necessary to develop new methods allowing their rapid quantification.

In this study, we present the synthesis of molecularly imprinted poly(ButenOx) materials with varying degrees of functionalization using 3-mercaptopropionic acid (MPA). Our main objective was to develop materials that selectively remove and allow to quantify MCPA in environmental water samples. Consequently, we investigated how modifying the side chains affects the final recognition ability of the materials. Since the recognition ability hinges on the strength and extent of interactions formed, we hypothesized that increasing the MPA content would enhance interactions between the modified side chains of poly(ButenOx) and the analyte (MCPA). Therefore, we examined the impact of the functionalization agent content on the adsorption property towards MCPA. We chose poly(ButenOx) for functionalization because its side chains contain a termination double bond, making it amenable to functionalization using a thiol-ene click reaction. Additionally, like other poly(2-oxazoline)s derivatives, it possesses a rigid backbone structure, rendering it versatile for chemical modifications and, thus, highly functionalizable [42,43]. To cross-link the materials, we employed 2,2'-(ethylenedioxy)diethanethiol in the presence of a template molecule. Since the functionalization step involved partial utilization of existing double bonds (10, 20, 30%), the cross-linking step utilized the remaining accessible terminating bonds identified through  $^1\text{H}$  NMR spectra. Our article introduces a novel analytical procedure for directly quantifying MCPA in water samples using the specified MIPs

particles. The vapor sample can be directly analyzed using ambient mass spectrometry by subjecting the analyte-loaded material to heat. This innovative methodology enables the analyte's quantification without requiring additional sample pretreatment. To the best of our knowledge, the application of functional poly(ButenOx)-based materials for the selective removal of phenoxy herbicides has not been previously reported.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and chemicals

The materials and chemicals are described in detail in the Supporting Information (SI).

### 2.2. Instrumentation

The list of scientific instruments used in the study, along with operating conditions, is given in detail in the SI.

### 2.3. Synthesis

Synthesis of MIPs and NIPs was given in detail in SI (text and Tables S1 and S2).

### 2.4. Adsorption experiments

The experimental details of the conducted adsorption experiments are described in the SI.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Materials synthesis and characterization

poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)) was chosen as a starting polymer for MIPs synthesis, as it possesses double bonds in its side chains that can be easily functionalized using well-described thiol-ene click modification [44]. The application of homopolymer allows reaching high content of functionalities and cross-links, which is necessary for MIPs synthesis. The applied thiol-ene click reaction proceeds in high yields relatively high rate and does not produce any by-products, which makes it very useful for polymer functionalization and subsequent cross-linking. The reaction is a free-radical process that can be easily initiated by light, making it useful for MIPs synthesis, as mild reactions ensure no template degradation will be observed.

In the present study, poly(ButenOx) was synthesized to reach a DP value equal to 20. Short chains allow to obtain polymer solutions with low viscosity and increase the accessibility of all double bonds, as short polymer chains do not tend to be highly entangled. The polymer was functionalized with 3-mercaptopropionic acid to introduce carboxylic functionalities into the polymer, which were hypothesized to increase the strength of interactions with the MCPA template through hydrogen bonding. Increasing interactions with template molecules via introducing appropriate functionalities is necessary to synthesize MIPs with high affinities. Nevertheless, too high functionalization degree will diminish the content of cross-links, which are essential for forming molecular cavities [45]. As a result, the highest 3-mercaptopropionic acid functionalization degree was chosen to be 30%. Altogether, MIPs and corresponding NIPs were obtained with four 3-mercaptopropionic acid functionalization degrees equal to 0%, 10%, 20%, and 30%. Synthesis of materials with increasing functionalization content allows to estimate the influence of carboxylic functionalities on adsorption characteristics of final MIPs and NIPs towards the MCPA template. The cross-linking reaction was conducted in the template presence using 2,2'-(ethylenedioxy)diethanethiol (Figure S1). The presence of two oxygen atoms within the 2,2'-(ethylenedioxy)diethanethiol structure may cause additional interactions with the MCPA template molecule. As a

result, both functionalization and cross-linking were performed using the same thiol-ene click reaction, conducted under UV radiation and initiated using catalytic amounts of Irgacure 2959 photoinitiator. Thus, the synthesis conditions are mild, making them useful for more complex templates.

The FT-IR spectra of MCPA-loaded MIPs, MCPA-unloaded MIPs, and NIPs are presented in Figure S2-S5. The core structure of all materials is identical. As a result, across all materials, adsorption bands are observed at  $2927\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H asymmetric),  $2860\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H symmetric),  $1641\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  N-C=O, strong band),  $1421\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  C-H), and  $1229\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-N). The differences between the different types of materials are related to the MPA functionalization degree and the presence of template in the structure of template-loaded MIPs. An additional band at  $1729\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  carboxylic C=O) can be observed for materials functionalized with MPA, which intensity increases along with the MPA functionalization degree. For MCPA-loaded materials, additional signals at  $3440\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  carboxylic O-H),  $1736\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  carboxylic C=O), and  $1213\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-O). The appearance of these characteristic signals confirms the presence of MCPA in template-loaded MIPs.

SEM micrographs of all MIPs and NIPs materials are presented in Figures S6 and S7 in SI. The materials possess highly cross-linked structures; thus, only a smooth and relatively uniform surface can be observed for all of them. The molecular imprints formed during MIPs synthesis are too small to form pores that can be observed using the SEM technique. This observation is in good agreement with recent literature data showing that molecular cavities are not big enough to become visible for surface analysis techniques [46]. As a result, it can be concluded that the presence of the template has no visible influence on the material's outer morphology. This is in accordance with the fact that no visible differences can be seen between MIPs and NIPs.

The thermogravimetric analysis results obtained for all MIPs and NIPs are presented in Figures S8 – S11 in SI. The TGA curves for all materials show similarities, displaying two major decomposition steps. The first step, occurring between  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , is likely related to the complete solvent removal, resulting in a negligible polymer mass loss. The second step, at approximately  $330\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , is the main decomposition phase during which almost complete pyrolysis of the organic material occurs. The residual mass after this step is below 10% of the initial sample mass, indicating nearly full decomposition. An additional decomposition step can be observed at approximately  $260\text{--}330\text{ }^{\circ}\text{C}$  for all MPA-functionalized materials. This step is presumably connected with the presence of MPA functionality, as an increase in the mass loss of corresponding materials correlates with an increasing MPA functionalization degree.

### 3.2. Adsorption isotherms

To plot adsorption isotherms, measuring adsorbate concentrations before the adsorption process and after it, when the system is allowed to reach equilibrium, is necessary. The experimental data can be fitted using various mathematical models that allow calculating particular parameters that allow to characterize the adsorption process and compare properties of various adsorbents. Adsorption isotherms obtained for all MIPs and NIPs are presented in Fig. 1. The models used to fit the experimental data include Langmuir, Freundlich, and Sips (Langmuir-Freundlich) models (data given in SI). They allow to calculate maximum adsorption capacities and estimate the strength of interactions formed between MCPA molecules and adsorbents active sites.

Langmuir adsorption parameters, particularly  $K$ ,  $q_m$ , and correlation coefficients ( $R^2$ ), are gathered in Table S3. Comparison of  $R^2$  values allows to estimate which model is better suited for experimental data characterization. For all MIPs and NIPs, the  $R^2$  values obtained for the Langmuir model are higher than 0.99, whereas, for the Freundlich model, they are much lower, within the 0.843 – 0.968 range. This result clearly shows that MCPA adsorption on MIPs and NIPs follows the Langmuir model. Langmuir model assumes uniform and monolayer adsorption, which for MIPs is realized by selective adsorption in molecular activities and non-selective simple surface adsorption. On the other hand, for NIPs, only the latter, non-selective surface adsorption occurs. The effectiveness of both these adsorption types can be compared by comparison of  $q_m$  values calculated using the Langmuir model. For all synthesized MIPs, the  $q_m$  values are around five times higher than the ones obtained for corresponding NIPs. This result proves that the imprinting process was successful and that MIPs possess much higher adsorption properties towards MCPA than NIPs. Functionalization with 3-mercaptopropionic acid has generally caused an increase in the adsorption properties of both MIPs and NIPs. For both these materials, a gradual increase in 3-mercaptopropionic acid content causes a gradual increase in maximum adsorption capacity. This effect is presumably caused by introducing additional carboxylic groups, which improve interactions between polymer structure and MCPA molecules. The Langmuir  $K$  parameters are often regarded as binding equilibrium constants [47]. For MIPs, a slight increase can be observed when 3-mercaptopropionic acid functionality was introduced up to 10% content; however, this increase is within the experimental error range. On the other hand, a further increase in 3-mercaptopropionic acid content resulted in lowering the  $K$  values. As a result, it can be concluded that an increase in MPA functionality results in MIPs with higher maximum adsorption capacity but lower affinity. For NIPs, no significant differences could be observed in  $K$  values for all materials, suggesting that

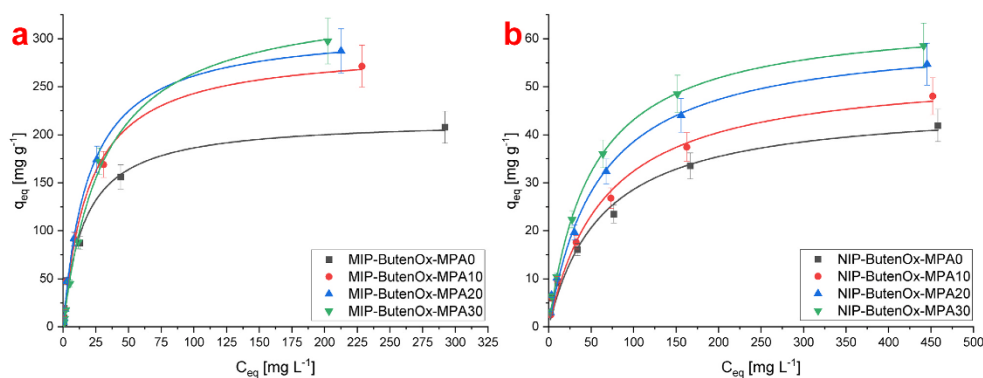


Fig. 1. Adsorption isotherms obtained for MCPA adsorption on (a) MIPs and (b) NIPs.

their affinity towards MPA is very similar.

The  $q_m$  values obtained in current work for MCPA adsorption are higher than the ones obtained for raw lignite ( $7.43 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $37.04 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ ) [48], carbon black modified with aminopropyltriethoxysilane ( $36.3 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $0.181 \text{ mmol g}^{-1}$ ) [49], activated carbon ( $313 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $1.56 \text{ mmol g}^{-1}$ ) [50], amino-functionalized zirconium-based MOF ( $300.3 \text{ mg g}^{-1}$ ) [51], and are only slightly lower than the ones obtained for graphene nanosheets ( $411.11 \text{ mg g}^{-1}$ ) [52].

Freundlich adsorption parameters, particularly  $K_f$  and  $1/n$ , and correlation coefficients ( $R^2$ ) are gathered in Table S3. As mentioned in the previous paragraph, the  $R^2$  values are relatively low, being in the 0.843 – 0.968 range, suggesting that the Freundlich adsorption model has limited applicability for experimental data characterization. For MIPs, the range of  $R^2$  values (0.843 – 0.955) is generally lower than for NIPs (0.945 – 0.968), suggesting that the Freundlich model fits better adsorption data obtained for NIPs. The  $K_f$  parameter values are much higher for MIPs than NIPs, suggesting that MCPA adsorption follows various mechanisms for these two material types. The  $1/n$  Freundlich parameters are known to show adsorption intensity. Its values below one suggest Langmuir isotherm, while higher than one point into cooperative adsorption [53]. For all investigated materials, the calculated  $1/n$  values are lower than one, which confirms that adsorption follows the Langmuir model.

Sips adsorption model is a combination of both Langmuir and Freundlich models. At high adsorbate concentrations, it is more similar to the Langmuir model, as it assumes monolayer adsorption. On the other hand, at low adsorbate concentrations, the Sips model is more similar to the Freundlich model [54,55]. Sips adsorption parameters,  $q_m$ ,  $K_s$ ,  $1/n$ , and correlation coefficients ( $R^2$ ) are gathered in Table S4. The calculated  $R^2$  values for all materials are higher than 0.99, confirming a good correlation. Maximum adsorption capacities obtained for MIPs are within the measurement error of the ones obtained using the Langmuir model. Except for MIP-ButenOx-MPA30, for all other MIPs, the  $q_m$  values obtained using the Sips model are higher than the ones obtained using the Langmuir model. A similar effect is observed for NIPs, as Sips  $q_m$  values are higher than Langmuir ones. The  $1/n$  values are much higher than the ones obtained Freundlich model. Except for MIP-ButenOx-MPA30 material, for all other adsorbents, they are still lower than one, which points to normal Langmuir adsorption. For the Sips model, almost no differences are observed for MIPs  $q_m$  values obtained for materials with 10%, 20%, and 30% MPA functionalization. These calculations contradict results obtained using the Langmuir model and the general trend observed in adsorption isotherms obtained during the experiment (Fig. 1). As a result, the applicability of the Sips adsorption model for adsorbents characterization can be limited. This is presumably connected with the model complexity and the number of optimized parameters during fitting.

### 3.3. Adsorption kinetics

Following the adsorbate concentration changes during the adsorption experiment allow the adsorption kinetics plots to be obtained. The obtained plots can be fitted using theoretical kinetic models, which allow to gain insight into the adsorption mechanism. In this work, the experimental data were evaluated using the pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic models (data given in SI). The calculated kinetic constants and correlation coefficients ( $R^2$ ) are given in Table S5.

Analysis of the  $R^2$  values leads to the conclusion that, for all MIPs, these values are significantly higher when using the pseudo-second-order model compared to the pseudo-first-order model. Conversely, for NIPs, the  $R^2$  values show a less pronounced difference between the pseudo-first-order and pseudo-second-order models. These results suggest that the adsorption of MCPA on MIPs and NIPs follows distinct mechanisms, indicated by their differing kinetic profiles. Analysis of the  $k_2$  values calculated for MIPs reveals that all materials exhibit relatively similar values, with no discernible trend based on the degree of material

functionalization. This result, in conjunction with findings from adsorption isotherm studies, indicates that an increase in MPA functionalization degree correlates with the number of selective binding sites. However, it does not enhance the MCPA adsorption rate. This suggests, that the step limiting the adsorption kinetics can be connected with the MCPA diffusion to the molecular cavities. Moreover, the  $k_2$  values obtained for NIPs are higher than those obtained for MIPs, suggesting that non-selective adsorption occurs faster than selective one. For NIPs, a clear trend in  $k_1$  values indicates that increasing the MPA functionalization degree lowers the adsorption kinetics. A similar trend can be observed for MIPs; nevertheless, this result is ambiguous due to the low correlation with the pseudo-first-order kinetic model.

### 3.4. Adsorption thermodynamics

Performing adsorption experiments at various temperatures allows to investigate the thermodynamic effects occurring during adsorption. As a result, it is possible to calculate the enthalpy changes ( $\Delta H$  [kJ mol<sup>-1</sup>]), entropy ( $\Delta S$  [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]), and Gibbs free energy ( $\Delta G$  [kJ mol<sup>-1</sup>]) that take place during adsorption (data given in SI). All calculated thermodynamic parameters are collected in Table S6.

For both MIPs and NIPs,  $\Delta H$  values are positive, indicating that the MCPA adsorption on both these materials is an endothermic process. Nevertheless, for MIPs,  $\Delta H$  values are much higher than for NIPs, which suggests that the adsorption mechanism for these materials is different. An increase in MPA functionalization degree increases  $\Delta H$  for both MIPs and NIPs, which means that the higher the MPA content, the more endothermic adsorption becomes. Similarly, for MIPs and NIPs,  $\Delta S$  values are much higher for MIPs, and increasing the MPA functionalization degree increases these values. For  $\Delta G$ , a similar effect can be observed; however, for  $\Delta G$ , the values become more negative the higher the MPA content or the higher the adsorption temperature. This indicates that increasing the MPA functionalization degree or temperature promotes the adsorption, as it becomes more spontaneous under these conditions. Considering the given  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , and  $\Delta G$  values, it can be concluded that adsorption is an entropy-controlled process, which is presumably driven by the release of solvent molecules from adsorbents surface in the case of NIPs or molecular cavities in the case of MIPs.

### 3.5. The pH dependence of the adsorption process

The pH of the adsorption medium affects both the adsorbate and adsorbent structure. Both MCPA and MPA can undergo protonation and deprotonation processes, affecting their structure and affinity towards other molecules. As a result, it is crucial to investigate the pH influence on the adsorption process, as the materials can be used for MCPA extraction from environmental samples of various origins and properties. The pH dependence of MCPA adsorption was investigated for pH values of 2, 4, 6, 8, and 10 (Figure S12). For pH values lower than 2 and higher than 10, we observed gradual polymer decomposition pre-assembly caused by hydrolysis; thus, the measurements were limited to these values. The highest  $q_{eq}$  values for MIPs were obtained to close to neutral pH 6. Increasing the pH, as well as decreasing it, resulted in lower adsorption. Nevertheless, a higher drop of  $q_{eq}$  values was observed at alkaline pH values than when pH was in the acidic region. This observation was explained by the MCPA behavior and the fact that it no longer interacts well with molecular cavities in MIPs' structure after deprotonation. At acidic pH values, its structure is not altered; however, surface protonation of MIPs results in lower adsorption efficacy. For all MIPs the same trend was observed, and for all pH values increase in MPA functionalization degree correlated with increased adsorption. On the other hand, for NIPs higher drop in  $q_{eq}$  values was observed for acidic pH than for alkaline pH. For NIPs, only non-selective adsorption occurs; thus, it is presumed that surface protonation has a higher impact on adsorption properties than MCPA deprotonation. As a result, MIPs and NIPs behave differently regarding adsorption efficacy under various pH

conditions. Similarly to MIPs, for NIPs at all pH values, increasing MPA modification results in higher  $q_{eq}$  values.

### 3.6. Selectivity

MIPs exhibit high selectivity towards a specific template, a result of specially designed synthesis procedures. To measure their selectivity for this template/analyte, competitive measurements can be conducted by adding an equimolar mixture of the analyte and structurally similar compounds to both MIPs and NIPs. By measuring the adsorption of a particular analyte by both MIPs and NIPs, their selectivity towards each adsorbate can be calculated. In this study, 2,4-D was chosen for these competitive measurements, as it belongs to the group of phenoxy herbicides, similar to MCPA. Both MCPA and 2,4-D can be found in groundwater due to agricultural use, making it essential to establish adsorbent selectivity when herbicides of the same group are present in the analytical sample. Additionally, humic acid was chosen for the competitive study, as humic substances are present in natural waters where residual pesticides, such as MCPA, can be found. Since humic acid is a mixture of various compounds, and obtaining a precise molar solution is not possible, identical mass concentrations were used for competitive measurements involving MCPA. For MCPA/2,4-D assays, the  $q_{eq}$  values obtained for all MIPs and NIPs were recalculated into  $\text{mmol g}^{-1}$  units and divided by the values obtained for 2,4-D. For MCPA/humic acid measurements, the obtained  $q_{eq}$  values in  $\text{mg g}^{-1}$  units were divided by the values obtained for humic acid (Table S7). For all MIPs, the calculated selectivity factor is significantly higher than for corresponding NIPs, demonstrating that MIPs differentiate adsorbates with similar structures. This result confirms the applicability of obtained MIPs for the selective adsorption of MCPA from complex mixtures. In MCPA/2,4-D measurements for both MIPs and NIPs, increased selectivity is observed with an increasing MPA functionalization degree. This effect indicates that introducing carboxylic groups into the polymer structure improves its affinity for MCPA molecules and enhances non-selective adsorption of 2,4-D molecules. However, this effect is much more pronounced for MIPs, highlighting the importance of interactions formed between carboxylic groups within molecular cavities. These results also affirm that an increase in MPA functionalization degree improves the material's maximum adsorption capacity and selectivity. For MCPA/humic acid measurements, the MIPs' selectivity factors are much higher than those obtained for MCPA/2,4-D assays. This result underscores that MIPs do not easily undergo non-selective adsorption of compounds structurally unrelated to the imprinted template. This finding suggests that the obtained MIPs should be easily implementable for environmental measurements.

### 3.7. Adsorption-desorption cycles

Cycles of consecutive adsorption and desorption processes allow to estimate materials' reusability. MIPs were analyzed in five adsorption-desorption cycles to examine how these processes affect their adsorption effectiveness for MCPA. Table S8 shows the  $q_{eq}$  values obtained for each adsorption cycle. The total drop in the last cycle did not exceed 9.5% of the value obtained in the first cycle, proving that materials maintain their adsorption properties well. The results suggest that the obtained MIPs can be reused in adsorption processes, which can broaden their potential applications.

### 3.8. FAPA-MS and real-life samples experiments

Ambient mass spectrometry allows to obtain mass spectra under atmospheric conditions. Plasma-based ambient MS relies on introducing samples into the plasma stream, which is responsible for sample ionization and transfer of ionized species into the mass spectrometer. As a result, these techniques allow for obtaining mass spectra of targeted samples in seconds without any additional sample treatment

procedures. The analytical procedure presented in this work relies on placing MCPA-loaded MIPs and NIPs into an electric heater placed below the FAPA plasma stream. The increase in temperature results in MCPA thermal desorption and its ionization as soon as it reaches the plasma stream. Afterward, the ionized species are taken with the plasma stream into a mass spectrometer inlet that allows for obtaining a mass spectrum. During analysis, an extracted ion chromatogram (EIC) of  $m/z$  199 in negative ion mode was obtained, which allows to track changes in MCPA ion intensities. Integration of the obtained EIC chromatograms can be used to perform quantitative analysis. The background integration is obtained by measuring MCPA-unloaded MIPs or NIPs, which is used to calculate the threshold of a limit of detection (LOD). The LOD threshold was calculated using the formula: mean blank value +  $3 \times$  standard deviation (from five measurements). As LODs for particular MIPs or NIPs, the lowest MCPA concentrations were chosen, for which the integrated signal was higher than the calculated threshold. A similar procedure was used to analyze pure MCPA solution (without application of MIPs or NIPs); only this time, the pure solvent was used to calculate the LOD threshold. These experiments were conducted to show the benefits of MIPs application over direct solution analysis. All calculated LOD values and obtained linearity results are presented in Table 1. Figure S13 presents exemplary mass spectra obtained during FAPA-MS analysis of pure MCPA solutions and MCPA-loaded MIPs. The spectrum of pure MCPA closely resembles those reported for the ESI-MS technique in the literature, with the most intense signals occurring at  $m/z$  141 and 199 when MS operates in negative ion mode [56]. In the FAPA-MS analysis of MCPA-loaded MIPs, additional signals at  $m/z$  255 and 283 are observed, presumably originating from the polymer matrix. The presence of the signal at  $m/z$  399 is likely connected to the formation of MCPA proton-bound dimers.

The LOD value obtained for pure MCPA solution is the highest, which means that below the concentration of  $10 \mu\text{mol dm}^{-3}$  ( $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), the analytical response was not higher than the values calculated for mean blank value +  $3 \times$  standard deviation. An improvement over this value can be observed for all examined materials, MIPs, and NIPs, which is caused by solid phase extraction taking place on these materials. As a result, lower MCPA concentrations are needed to overcome the calculated LOD threshold. For NIPs, only a moderate improvement over the LOD value can be observed, as for all NIPs, the LOD was estimated to be equal to  $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$  ( $200 \text{ ng mL}^{-1}$ ). This is caused by their moderate efficacy regarding MCPA adsorption, so only 10-fold LOD improvement is observed. For MIPs, a higher improvement in LOD value can be observed, as for MIP-ButenOx-MPA0, MIP-ButenOx-MPA10, and MIP-ButenOx-MPA20, an improvement equal to two orders of magnitude can be observed. Furthermore, for MIP-ButenOx-MPA30, a 200-fold improvement of LOD value over pure analyte solution was recorded.

**Table 1**  
Results of FAPA-MS analysis.

Adsorbent	LODs	Linearity
MCPA solution	$10 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 2 [\mu\text{g mL}^{-1}]$	$10 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 2 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
MIP-ButenOx-MPA0	$0.1 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 20 [\text{ng mL}^{-1}]$	$0.1 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.02 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
MIP-ButenOx-MPA10	$0.1 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 20 [\text{ng mL}^{-1}]$	$0.1 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.02 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
MIP-ButenOx-MPA20	$0.1 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 20 [\text{ng mL}^{-1}]$	$0.1 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.02 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
MIP-ButenOx-MPA30	$0.05 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 10 [\text{ng mL}^{-1}]$	$0.05 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.01 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
NIP-ButenOx-MPA0	$1 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 200 [\text{ng mL}^{-1}]$	$1 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.2 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
NIP-ButenOx-MPA10	$1 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 200 [\text{ng mL}^{-1}]$	$1 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.2 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
NIP-ButenOx-MPA20	$1 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 200 [\text{ng mL}^{-1}]$	$1 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.2 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$
NIP-ButenOx-MPA30	$1 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 200 [\text{ng mL}^{-1}]$	$1 - 100 [\mu\text{mol dm}^{-3}] / 0.2 - 20 [\mu\text{g mL}^{-1}]$

This result clearly shows that improving the adsorption capacity of functional MIPs allows to reach lower detection limits when they are used in SPE and combined with analytical methods. Especially ambient plasma mass spectrometry is useful in these applications, as it allows for rapid quantification of organic contaminants with almost no sample pretreatment.

The obtained linearity ranges show the concentrations in which the presented analytical procedure shows applicability in quantification measurements. The lower limit of linearity range was equal to measured LOD value for all materials. The upper limit of the linearity range was proven to be  $100 \mu\text{mol dm}^{-3}$  ( $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), for all materials and analyte solution, as at this concentration, an ion trap oversaturation was observed. As a result, it can be concluded that for all MIPs, a wide range of methods linearity was observed.

The obtained limit of detection with the use of MIP-ButenOx-MPA30 was much better than the one obtained for MCPA detection using capillary zone electrophoresis with diode array detection ( $49 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [57] and very similar to the LODs obtained for MIP-based screen-printed cell used for potentiometric determination ( $40 \text{ nmol dm}^{-3}$ ) [58] or liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography ( $25.6 \text{ nmol dm}^{-3}$ ) [59]. The presented FAPA-MS analytical method has an advantage over electrochemical methods in its ability to analyze complex samples containing other contaminants. As demonstrated in the following section, the FAPA-MS analytical method can effectively quantify MCPA in real-life river and tap water samples. Unfortunately, electrochemical methods often lose sensitivity in the presence of other contaminants in the sample, making their application to real-life samples challenging. Compared with chromatographic methods, FAPA-MS allows for rapid sample preparation and eliminates the need for sometimes time-consuming steps in chromatographic method preparation, such as choosing a column, mobile phase composition, column temperature, etc. The FAPA-MS method operates under ambient conditions and enables the direct introduction of various sample types.

The FAPA-MS analytical method, coupled with MIPs, was employed for the quantification of MCPA in real-life river and tap water samples. The composition of real-life water samples varies depending on their origin; however, they may contain various additional organic and inorganic contaminants that could potentially impact the efficacy of the entire analytical procedure. Consequently, these experiments aim to assess the method's robustness and applicability for real-life samples. Both the water from the Warta River and tap water were spiked with MCPA to achieve three different concentrations (0.01, 0.1, and  $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ). The entire quantification procedure was conducted similarly to the previously described FAPA-MS experiments. Table S9 summarizes the obtained recovery and matrix effect values. The recovery values fall within the range of 94.0–109.0%. Generally, the recovery values for tap water are slightly better (values closer to 100%) than those obtained for river water. This difference is presumably due to the higher purity of tap water, resulting in a lower content of contaminants compared to river water. Nevertheless, the differences in recovery results are not significant, confirming that the applied analytical procedure, comprising MIPs and FAPA-MS, allows for accurate quantification of MCPA in real-life river and tap water samples. Moreover, slightly worse recovery values were obtained for the lowest investigated MCPA concentration ( $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$ ) compared to the other two concentrations. This is presumably caused by higher interferences resulting from coexisting contaminants, and at low MCPA concentrations, there may be a slightly higher non-selective adsorption of these contaminants. To assess the significance of the matrix on the obtained recovery values, additional measurements were conducted to calculate matrix effect values. The matrix effect is determined by establishing the ratio of the mean peak area of an analyte spiked post-extraction to the mean peak area of the same analyte standards, multiplied by 100 [60]. The obtained values are slightly lower than those obtained for overall recovery values, falling within the range of 97.3–105.6%. This information

suggests that there is no pronounced relative matrix effect significantly impacting the method's accuracy. However, it is crucial to investigate this effect further, especially for more complex environmental samples where the presence of additional contaminants may introduce significant interferences. In summary, the overall good recovery results confirm the high applicability of MIPs and indicate that real-life contaminants, including inorganic and organic molecules, as well as small microorganisms, do not noticeably influence the effectiveness of the proposed analytical method.

#### 4. Conclusions

In conclusion, this manuscript shows that poly(ButenOx) can be easily functionalized with 3-mercaptopropionic acid using thiol-ene click reaction and cross-linked using the same procedure to obtain MIPs with various selectivity and affinity towards a given template. Introducing groups into its structure allows for reaching higher maximum adsorption capacities and selectivity towards MCPA. Adsorption isotherm data shows that MCPA adsorption follows the Langmuir model and that increasing MPA content results in higher maximum adsorption capacities. On the other hand, adsorption on MIPs followed the pseudo-second-order kinetic model, with no apparent correlation between MPA functionalization degree and kinetics adsorption rate. Thermodynamic adsorption studies revealed that MCPA adsorption is an entropy-driven process, presumably resulting from solvent molecules release from molecular cavities. Moreover, an increase in MPA functionalization degree results in a more endothermic process, in which an increase in entropy changes drives spontaneity. The most prominent application of the obtained MIPs is a quantification of MCPA in water samples using the FAPA-MS setup. The experiments with MCPA solution showed that due to MIPs application, the detection limits could be lowered 200 times over direct solution analysis. Real-life river water samples analysis provided high recovery values, not exceeding 4% from the true value, confirming the high applicability of the described analytical procedure.

In summary, thiol-ene functionalization and cross-linking of poly(ButenOx) allows synthesizing MIPs with high affinity and selectivity for particular template. These polymers can be used as analyte carrier materials and can be rapidly analyzed to quantify the analyte using FAPA-MS. We believe the proposed functionalized method and analytical procedure can be altered and extended to quantify other organic contaminants in environmental samples.

#### CRedit authorship contribution statement

**Ceglowski Michał:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization. **Lusina Aleksandra:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Michał Ceglowski reports financial support was provided by National Science Centre Poland.

#### Data Availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre, Poland, under grant number 2020/37/B/ST5/01938.

## Supplementary material

Materials and chemicals. Instrumentation. Synthesis. Adsorption experiments. Table S1: Experimental MPA quantities and calculated functionalization degrees. Table S2: Experimental quantities used for MIPs synthesis. Figure S1. Scheme of MIPs synthesis with their hypothesized structure. Figure S2: FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA0, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA0, and NIP-ButenOx-MPA0. Figure S3: FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA10, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA10, and NIP-ButenOx-MPA10. Figure S4: FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA20, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA20, and NIP-ButenOx-MPA20. Figure S5: FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA30, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA30, and NIP-ButenOx-MPA30. Figure S6: SEM images of MIP-ButenOx-MPA0, MIP-ButenOx-MPA10, MIP-ButenOx-MPA20, and MIP-ButenOx-MPA30. Figure S7: SEM images of NIP-ButenOx-MPA0, NIP-ButenOx-MPA10, NIP-ButenOx-MPA20, and NIP-ButenOx-MPA30. Figure S8: TG results of MIP-ButenOx-MPA0 and NIP-ButenOx-MPA0. Figure S9: TG results of MIP-ButenOx-MPA10 and NIP-ButenOx-MPA10. Figure S10: TG results of MIP-ButenOx-MPA20 and NIP-ButenOx-MPA20. Figure S11: TG results of MIP-ButenOx-MPA30 and NIP-ButenOx-MPA30. Table S3. Langmuir and Freundlich adsorption parameters. Table S4: Sips adsorption parameters. Table S5. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models parameters. Table S6: Thermodynamic parameters of the adsorption process. Figure S12. The pH dependence of the MCPA adsorption process on (a) MIPs and (b) NIPs. Table S7. Selectivity measurements results. The  $q_{eq}$  values [mmol g<sup>-1</sup>] obtained for MCPA were divided by  $q_{eq}$  values [mmol g<sup>-1</sup>] obtained for 2,4-D. Table S8: Adsorption-desorption results. Figure S13: Exemplary FAPA-MS spectra obtained during the analysis of (a) pure MCPA solutions (b) MIPs loaded with MCPA. Table S9: Recovery and matrix effect values obtained in real-life samples analysis.

## Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.snb.2023.135140.

## References

- Chen, S. Xu, J. Li, Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications, *Chem. Soc. Rev.* 40 (5) (2011) 2922–2942.
- Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, J. Li, Molecular imprinting: perspectives and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (8) (2016) 2137–2211.
- Lusina, M. Ceglowski, Molecularly imprinted polymers as state-of-the-art drug carriers in hydrogel transdermal drug delivery applications, *Polymers* 14 (3) (2022) 640.
- Arabi, A. Ostovan, A.R. Bagheri, X. Guo, L. Wang, J. Li, X. Wang, B. Li, L. Chen, Strategies of molecular imprinting-based solid-phase extraction prior to chromatographic analysis, *Trends Anal. Chem.* 128 (2020), 115923, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115923>.
- Hayat, S. Manzoor, H. Raza, M.I. Khan, A. Shanableh, M. Sajid, T.M. Almutairi, R. Luque, Molecularly imprinted osimil as a sorbent for targeted dispersive solid phase micro extraction of pyriproxyfen from strawberry samples, *Chemosphere* 320 (2023), 137835, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137835>.
- Sun, Y. Gu, Q. Zha, A novel surface imprinted resin for the selective removal of metal-complexed dyes from aqueous solution in batch experiments: ACB GGN as a representative contaminant, *Chemosphere* 280 (2021), 130611, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130611>.
- Caro, R. Marcé, F. Borrull, P. Cormack, D. Sherrington, Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* 25 (2) (2006) 143–154.
- Ma, C. Mao, X. Du, C. Xie, J. Zhou, X. Tao, Z. Dang, G. Lu, Insight into the application of magnetic molecularly imprinted polymers in soil-washing effluent: Selective removal of 4,4'-dibromodiphenyl ether, high adaptivity of material and efficient recovery of eluent, *Chemosphere* 334 (2023), 138990, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138990>.
- Liu, Preparation of nanocellulose grafted molecularly imprinted polymer for selective adsorption Pb(II) and Hg(II), *Chemosphere* 316 (2023), 137832, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137832>.
- D. Fu, J. Deng, B. Zhang, C. Chen, C. Lv, H. Li, X. Liu, Bioenzyme-induced molecularly imprinted polymers using optimal design of computational chemistry for enhanced specific electrochemical sensing of protocatechuic acid in medicines, *Sens. Actuat. B-Chem.* 393 (2023), 134153, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134153>.
- M. Dhinesh Kumar, M. Karthikeyan, G. Kaniraja, P. Ananthappan, V.S. Vasantha, C. Karunakaran, Screening and comparative studies of conducting polymers for developing effective molecular imprinted sensors for copper, zinc superoxide dismutase, *Sens. Actuat. B-Chem.* 391 (2023), 134007, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134007>.
- H. Bai, G. Wen, A. Liang, Z. Jiang, Recognition and nanocatalytic amplification of binary MXene carbon dot surface molecularly imprinted nanoprobe for determination of thiamethoxam by molecular spectroscopy, *Sens. Actuat. B-Chem.* 390 (2023), 134032, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134032>.
- A. Cetinkaya, M.A. Unal, H. Nazir, M.E. Çorman, L. Uzun, S.A. Ozkan, Two different molecularly imprinted polymeric coating techniques for creating sensitive and selective electrochemical sensors for the detection of Ribavirin, *Sens. Actuat. B-Chem.* 389 (2023), 133914, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133914>.
- Y. Sun, G. Zhang, J. Liu, Y. Li, Biomimetic sandwich assay of proteins with a photoelectrochemical sensor using molecularly imprinted targeting and self-ratiometric signaling, *Sens. Actuat. B-Chem.* 388 (2023), 133858, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133858>.
- H. Khosropour, M. Saboohi, M. Keramat, B. Rezaei, A.A. Ensafi, Electrochemical molecularly imprinted polymer sensor for ultrasensitive indoxacarb detection by tin disulfide quantum dots/carbon nitride/multiwalled carbon nanotubes as a nanocomposite, *Sens. Actuat. B-Chem.* 385 (2023), 133652, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133652>.
- N. Duan, X. Chen, X. Lin, D. Ying, Z. Wang, W. Yuan, S. Wu, Paper-based fluorometric sensing of malachite green using synergistic recognition of aptamer-molecularly imprinted polymers and luminescent metal-organic frameworks, *Sens. Actuat. B-Chem.* 384 (2023), 133665, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133665>.
- L. Wang, P. Jiang, W. Liu, J. Li, Z. Chen, T. Guo, Molecularly imprinted self-buffering double network hydrogel containing bi-amidoxime functional groups for the rapid hydrolysis of organophosphates, *J. Hazard. Mater.* 444 (2023), 130332.
- A. Martín-Esteban, Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation, *TrAC Trends Anal. Chem.* 45 (2013) 169–181.
- A.M. Mostafa, S.J. Barton, S.P. Wren, J. Barker, Review on molecularly imprinted polymers with a focus on their application to the analysis of protein biomarkers, *TrAC Trends Anal. Chem.* 144 (2021), 116431.
- C. Lok, R. Son, Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis—a perspective, *Int. Food Res. J.* 16 (2) (2009) 127–140.
- W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, Recent syntheses and reactions of cyclic imidic esters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (10) (1966) 875–888.
- B. Sellergren, C.J. Allender, Molecularly imprinted polymers: a bridge to advanced drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 57 (12) (2005) 1733–1741.
- R. Hoogenboom, H. Schlaad, Bioinspired poly (2-oxazoline)s, *Polymers* 3 (1) (2011) 467–488.
- T. Lorson, M.M. Luebrow, E. Wegener, M.S. Haider, S. Borova, D. Nahm, R. Jordan, M. Sokolski-Papkov, A.V. Kabanov, R. Luxenhofer, Poly (2-oxazoline)s based biomaterials: a comprehensive and critical update, *Biomaterials* 178 (2018) 204–280.
- X. Shan, M.A. Moghul, A.C. Williams, V.V. Khutoryanskiy, Mutual effects of hydrogen bonding and polymer hydrophobicity on ibuprofen crystal inhibition in solid dispersions with poly(N-vinyl pyrrolidone) and poly(2-oxazolines), *Pharmaceutics* 13 (5) (2021) 659.
- K. Sano, Y. Kanada, K. Takahashi, N. Ding, K. Kanazaki, T. Mukai, M. Ono, H. Saji, Enhanced delivery of radiolabeled polyoxazoline into tumors via self-aggregation under hyperthermic conditions, *Mol. Pharm.* 15 (9) (2018) 3997–4003.
- E. Haladjova, M. Smolčák, I. Ugrinova, D. Momekova, P. Shestakova, Z. Kroneková, J. Kronek, S. Rangelov, DNA delivery systems based on copolymers of poly (2-methyl-2-oxazoline) and polyethyleneimine: Effect of polyoxazoline moieties on the endo-lysosomal escape, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (45) (2020) 49400.
- I. Pretzer, D. Bushiri, R. Weberskirch, Biotin-functionalized block cationomers as an active targeting approach in gene delivery, *Macromol. Mater. Eng.* (2022), 2200627.
- M. Hartlieb, D. Pretzel, K. Kempe, C. Fritzsche, R.M. Paulus, M. Gottschaldt, U. S. Schubert, Cationic poly (2-oxazoline) hydrogels for reversible DNA binding, *Soft Matter* 9 (18) (2013) 4693–4704.
- M. Miyamoto, K. Naka, M. Shiozaki, Y. Chujio, T. Saegusa, Preparation and enzymic activity of poly [(N-acylimino) ethylene]-modified catalase, *Macromolecules* 23 (13) (1990) 3201–3205.
- L. Simon, M. Vincent, S. Le Saux, V. Lapinte, N. Marcotte, M. Morille, C. Dorandeu, J. Devoisselle, S. Bégou, Polyoxazolines based mixed micelles as PEG free formulations for an effective quercetin antioxidant topical delivery, *Int. J. Pharm.* 570 (2019), 118516.
- V.M. Gaspar, C. Gonçalves, D. de Melo-Diogo, E.C. Costa, J.A. Queiroz, C. Pichon, F. Sousa, I.J. Correia, Poly (2-ethyl-2-oxazoline)-PLA-g-PEI amphiphilic triblock micelles for co-delivery of nitric oxide DNA and chemotherapeutics, *J. Control. Release* 189 (2014) 90–104.
- A. Poddevyn, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, R. Hoogenboom, Design and synthesis of hybrid thermo-responsive Hydrogels based on poly (2-oxazoline) and gelatin derivatives, *Gels* 8 (2) (2022) 64.

- [34] Y. You, K. Kobayashi, B. Colak, P. Luo, E. Cozens, L. Fields, K. Suzuki, J. Gautrot, Engineered cell-degradable poly (2-alkyl-2-oxazoline) hydrogel for epicardial placement of mesenchymal stem cells for myocardial repair, *Biomaterials* 269 (2021), 120356.
- [35] M. Behbahani, F. Najafi, S. Bagheri, M.K. Bojdi, P.G. Hassanlou, A. Bagheri, Coupling of solvent-based de-emulsification dispersive liquid-liquid microextraction with high performance liquid chromatography for simultaneous simple and rapid trace monitoring of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid, *Environ. Monit. Assess.* 186 (2014) 2609–2618.
- [36] T.M. Wijerathna, N.A. Buckley, I.B. Gawarammana, J. Raubenheimer, S. Shahmy, U. Chathuranga, C. Palangasinghe, F. Shihana, F. Mohamed, Epidemiology and renal injury following 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) poisoning, *Sci. Rep.* 12 (1) (2022), 21940.
- [37] O. Gimeno, A. Aguinaco, A. Rey, F.J. Beltran Novillo, J.R. Toledo, Ozonation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in an activated sludge system, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (8) (2014) 1219–1227.
- [38] S.M. Bradberry, B.E. Watt, A.T. Proudfoot, J.A. Vale, Mechanisms of toxicity, clinical features, and management of acute chlorophenoxy herbicide poisoning: a review, *J. Toxicol.: Clin. Toxicol.* 38 (2) (2000) 111–122.
- [39] M. Tobajas, A. Polo, S. Sanchis, A. Mohedano, J. Rodriguez, Integration of oxidation and biological processes for removal of emerging contaminants in wastewaters based on toxicity and biodegradability, *J. Biotechnol.* 150 (2010) 257–258.
- [40] S. Sanchis, A.M. Polo, M. Tobajas, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano, Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation, *Chemosphere* 93 (1) (2013) 115–122.
- [41] D. Hamilton, A. Ambrus, R. Dieterle, A. Felsot, C. Harris, P. Holland, A. Katayama, N. Kurihara, J. Linders, J. Unsworth, Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 75 (8) (2003) 1123–1155.
- [42] V.R. de la Rosa, Poly (2-oxazoline)s as materials for biomedical applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 25 (2014) 1211–1225.
- [43] J. Van Guyse, R. Hoogenboom, Poly (2-Oxazoline)s, *Macromol. Eng.* (2022) 1–48.
- [44] A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad, Thio-Click modification of poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline], *Macromolecules* 40 (22) (2007) 7928–7933, <https://doi.org/10.1021/ma071357r>.
- [45] Z. Zhang, H. Li, H. Liao, L. Nie, S. Yao, Influence of cross-linkers' amount on the performance of the piezoelectric sensor modified with molecularly imprinted polymers, *Sens. Actuat. B-Chem.* 105 (2) (2005) 176–182, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.058>.
- [46] M. Bovenzi, M. Mauri, K. Golker, J.G. Wiklander, I.A. Nicholls, R. Simonutti, Porosity of Molecularly Imprinted Polymers Investigated by <sup>129</sup>Xe NMR spectroscopy, *ACS Appl. Polym. Mater.* 4 (12) (2022) 8740–8749, <https://doi.org/10.1021/acscppm.2c01084>.
- [47] P.S. Ghosal, A.K. Gupta, Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant revisited, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 137–146, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>.
- [48] K. Kuśmierz, L. Dąbek, A. Świątkowski, Removal of phenoxy herbicides from aqueous solutions using lignite as a low cost adsorbent, *Desalin. Water Treat.* 260 (2022) 111–118, <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28497>.
- [49] I. Legocka, K. Kuśmierz, A. Świątkowski, E. Wierzbicka, Adsorption of 2,4-D and MCPA herbicides on carbon black modified with hydrogen peroxide and aminopropyltriethoxysilane, *Materials* 15 (23) (2022) 8433.
- [50] M. Blachnio, A. Derylo-Marczewska, B. Charmas, M. Zienkiewicz-Strzałka, V. Bogatyrov, M. Galaburda, Activated carbon from agricultural wastes for adsorption of organic pollutants, *Molecules* 25 (21) (2020) 5105.
- [51] C. Wei, D. Feng, Y. Xia, Fast adsorption and removal of 2-methyl-4-chlorophenoxy acetic acid from aqueous solution with amine functionalized zirconium metal-organic framework, *RSC Adv.* 6 (98) (2016) 96339–96346, <https://doi.org/10.1039/C6RA18520G>.
- [52] R. Kamaraj, A. Pandiarajan, M.R. Gandhi, A. Shibayama, S. Vasudevan, Eco-friendly and easily prepared graphene nanosheets for safe drinking water: removal of chlorophenoxyacetic acid herbicides, *ChemistrySelect* 2 (1) (2017) 342–355, <https://doi.org/10.1002/slct.201601645>.
- [53] K. Fytianos, E. Voudrias, E. Kokkalis, Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, *Chemosphere* 40 (1) (2000) 3–6, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00214-3).
- [54] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146 (1) (2007) 362–371, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>.
- [55] A.B. Pérez-Marin, V.M. Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Sáez, M. Llorens, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *J. Hazard. Mater.* 139 (1) (2007) 122–131, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>.
- [56] F.-S. Dong, X.-G. Liu, J. Li, L. Cheng, C.-P. Zhang, Jing-Jingan, Y.-Q. Zheng, Determination of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid residues in wheat and soil by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *J. AOAC Int.* 93 (3) (2019) 1013–1019, <https://doi.org/10.1093/jaoac/93.3.1013>.
- [57] A. Santillo, L. Cataldi, R. Dommarco, Development of a capillary zone electrophoresis method to determine 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid in a plant protection product, *Int. J. Environ. Health* 3 (2) (2009) 214–223, <https://doi.org/10.1504/IJEnvH.2009.024879>.
- [58] C. Zanonì, S. Spina, L.R. Magnaghi, M. Gueembe-Garcia, R. Biesuz, G. Alberti, Potentiometric MIP-Modified Screen-Printed Cell for Phenoxy Herbicides Detection, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 19 (24) (2022) 16488.
- [59] N.A.N. Mohamad Yusoff, N.Y. Rahim, R.E.A. Mohammad, N. Yahaya, M. Miskam, Deep eutectic solvent-based emulsification liquid-liquid microextraction for the analysis of phenoxy acid herbicides in paddy field water samples, *R. Soc. Open Sci.* 8 (3) (2021), 202061, <https://doi.org/10.1098/rsos.202061>.
- [60] B.K. Matuszewski, M.L. Constanzer, C.M. Chavez-Eng, Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS, *Anal. Chem.* 75 (13) (2003) 3019–3030, <https://doi.org/10.1021/ac020361s>.

Aleksandra Lusina is a Ph.D. student in the Faculty of Chemistry at the Adam Mickiewicz University, Poland under the supervision of Dr hab. Michał Ceglowski, prof. UAM. Her research interests include synthesis of functional adsorbents from modified poly(2-oxazoline)s.

Michał Ceglowski is currently an Associate Professor of Chemistry in the Faculty of Chemistry at the Adam Mickiewicz University, Poland. His PostDoc was conducted at Ghent University in the laboratory directed by Prof. Richard Hoogenboom. His research group focuses on preparing functional and selective adsorbents that can be applied in solid-phase extraction. Much of the emphasis is focused on the preparation of adsorbents that, in combination with other analytical techniques, can be used to quantify persistent organic pollutants. Materials of interest range from molecularly imprinted polymers, which can be programmed to recognize particular individuals, to hybrid materials, which connect the benefits of organic and inorganic materials.

---

## *A1. Supporting Information*



---

# Supporting Information

## **Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry**

Aleksandra Lusina<sup>1</sup> and Michał Ceglowski<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614  
Poznań, Poland*

### **Corresponding Author**

\*Michał Ceglowski, e-mail: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl)

---

## 1. Materials and chemicals

The following chemicals were used as purchased: pent-4-enoic acid ( $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich), thionyl chloride (97%, Sigma-Aldrich), 2-chloroethylamine hydrochloride ( $>98\%$ , TCI), triethylamine (TEA,  $\geq 99.5\%$ , TCI Europe), methyl *p*-toluenesulphonate (MeOTs, 98%, Sigma-Aldrich), 3-mercaptopropionic acid (MPA,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (IRGACURE 2959, 98%, Sigma-Aldrich), 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA,  $>98\%$ , TCI Europe), 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D, 97%, Sigma-Aldrich), 2,2'-(ethylenedioxy)-diethanethiol ( $>95\%$ , Sigma-Aldrich). All of the other used solvents were of HPLC grade: acetonitrile (ACN, 99.9%, J.T.Baker), dichloromethane ( $\geq 99.8\%$ , Honeywell), methanol (MeOH,  $\geq 99.9\%$ , Sigma Aldrich), dimethylformamide (DMF, 99.9%, Chemsolve). Deuterated solvent for  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: dimethylsulfoxide- $d_6$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 99.8%, Deutero GmbH).

## 2. Instrumentation

$^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 600 MHz spectrometer. Chemical shifts ( $\delta$  values) were reported relative to the residual hydrogenated solvent peaks -  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (2.50 ppm) and  $\text{H}_2\text{O}$  (3.33 ppm).

UV-Vis spectra measurements were performed on a Thermo Scientific Evolution 220 UV-Vis spectro-photometer equipped with a fiber optic probe (used for kinetic measurements). All measurements except for the kinetic studies were done in quartz cuvettes with a path length of 1.0 cm in the 200 to 800 nm wavelength range.

Infrared spectra were recorded using an FTIR BRUKER IFS 66/s spectrometer. KBr pellets were prepared for the measurements by combining about 1.5 mg polymer with 200 mg KBr. The resulting powder was subjected to FTIR with a 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  measurement range.

---

Scanning electron microscopy was performed using a Quanta 250 FEG (FEI) scanning electron microscope.

Thermogravimetric measurements were performed using a Setaram Setsys 1200. The samples were heated in a nitrogen stream at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

ESI-MS spectra of the analyte solutions were recorded on Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer. A syringe pump was used to inject the prepared samples into the spectrometer at a flow rate of 10 µL min<sup>-1</sup> into the ion source. The data was recorded in negative polarization mode. The detection range was set up for 80 – 1000 m/z. The capillary voltage was set at 4.5 kV.

FAPA-MS spectra were recorded using a Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer (MS) equipped with a NOVA011 flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) ambient plasma ion source. To ensure the desorption of the adsorbed analytes, the temperature of the sample holder during the measurement was gradually increased up to 400 °C. The capillary voltage was set at 1 kV. The helium flow required for the FAPA ion source to generate plasma was maintained at 3 L min<sup>-1</sup>.

### **3. Synthesis**

#### **3.1. Pent-4-enoyl chloride**

In a 100 mL round-bottomed flask equipped with a reflux condenser and magnetic stirrer bar, pent-4-enoic acid (20.4 mL, 195.3 mmol) was added. Then the acid was treated with a catalytic amount of DMF (15.0 µL), and subsequently, the thionyl chloride (40.0 mL, 546.9 mmol, 2.8 eq) was added. The reaction mixture was heated to reflux overnight. Then, after cooling down to room temperature, the excess thionyl chloride was removed under reduced pressure. The pent-4-enoyl chloride was separated by vacuum distillation and received as a yellowish liquid with an 85% yield (19.9 g, 167.7 mmol).

---

### 3.2. *N*-(chloroethyl)-4-pentenamide

The pent-4-enoyl chloride (19.9 g, 168.6 mmol) was dissolved in 250.0 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in a two-neck round-bottomed flask. Then, the 2-chloroethylamine hydrochloride (19.4 g, 168.6 mmol) was added, and the mixture was ice-cooled. Over a period of 1 h, the triethylamine (75.0 mL) was added dropwise with simultaneous stirring at 0 °C. After additional stirring for 30 min in a cooling bath, the mixture was allowed to come to room temperature and remain stirring overnight. Subsequently, the organic layer was separated and washed twice with 50.0 mL of distilled water and once with 50.0 mL of brine. The combined fractions were dried over sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and then, the solvent was evaporated to obtain *N*-(chloroethyl)-4-pentenamide as a brown oil in 86% yield (16.8 g, 105.0 mmol).

### 3.3. 2-(3-Butenyl)-2-oxazoline

The *N*-(chloroethyl)-4-pentenamide (16.8 g, 105.0 mmol) was dissolved in 75.0 mL of dry MeOH in a two-neck round-bottomed dried flask. Subsequently, to this mixture, a solution of KOH (7.6 g, 136.5 mmol, 1.3 eq) in 75.0 mL of MeOH was added dropwise. The reaction mixture was stirred overnight under a reflux condenser at 70 °C under a nitrogen atmosphere. After overnight stirring, the salt was filtered off, and the remaining solution was concentrated using a vacuum. The product was vacuum distilled to give 2-(3-butenyl)-2-oxazoline as a colorless liquid in 32% yield (4.1 g).

### 3.4. Poly-(2-butenyl-2-oxazoline)

In a microwave vial, the 2-(3-butenyl)-2-oxazoline (4.1 mL, 4.1 g, 33.3 mmol) was dissolved in acetonitrile (3.9 mL) to obtain a 4 M solution. Then, methyl *p*-toluenesulfonate (22.8 μL, 1.67 mmol) was added to the solution. The solution was sonicated and subsequently polymerized in a microwave for 8 min. at 140 °C. After that, the polymer was terminated with a 1 M solution of KOH in MeOH (2 mL) at 0 °C and stirred overnight at room temperature.

---

After stirring overnight, the polymer was purified by precipitation in cold diethyl ether. After drying overnight in a vacuum oven, the poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)) was obtained as a sticky orange substance (1.3 g).

### 3.5. Poly(ButenOx) functionalization

Poly(ButenOx) was functionalized using the stoichiometric procedure to obtain polymers with 10%, 20%, and 30% degrees of MPA modification. To the poly(ButenOx) (2.5 g, 20 mmol), dissolved in acetonitrile (60.0 mL) in a round-bottomed flask, an appropriate amount of MPA was added (Table S1). The amount of added MPA depended upon the planned degree of functionalization. The solution was sonicated for 20 minutes to obtain a clear solution, and then the Irgacure 2959 (22.5 mg) was added. The stirred mixture was subsequently subjected to UV irradiation (365 nm) for 4 h. The solvent was evaporated, and the product was purified. The purification was done by the precipitation in cold diethyl ether. After drying overnight in a vacuum oven, the functionalized poly(ButenOx) derivatives were obtained as sticky orange substances at approximately 90% yield values.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  = 5.87-5.74 (br, 1H, =CH-), 5.10-4.89 (br, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.62-3.24 (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.70-2.62 (br, 4H, -S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 2.56-2.07 (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.63-1.44 (br, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-).

The intensities of the signals originating from the MPA unit varied depending on the functionalization degree. To calculate the actual functionalization degree, the intensity of the signal from the backbone side-chain of poly(ButenOx) at 2.56-2.07 ppm was compared with the intensity of the signal at 1.63-1.44 ppm, which was chosen as a reference (Table S1).

### 3.6. MIPs and NIPs synthesis

Synthesis of MIPs imprinted with MCPA was performed using non-functionalized poly(ButenOx) and poly(ButenOx) partially functionalized with MPA (10, 20, and 30 mol %). A certain amount of these polymers (2 g) was dissolved in methanol (15 mL). Subsequently,

---

to this solution, an appropriate amount of MCPA has been added (0.25 eq of the molar amount of cross-linker (2,2'-(ethylenedioxy)-diethanethiol)). Next, a cross-linking agent, 2,2'-(ethylenedioxy)-diethanethiol was added. The amount of cross-linking agent was calculated so that the terminal thiol groups could react with the remaining double bonds from the polymer structure. The precise quantities of used reagents are presented in Table S2. The mixture was sonicated, and the Irgacure 2959 (22.5 mg) was subsequently added. The mixture was placed in a 70 °C preheated oil bath and subjected to UV (365 nm) irradiation for 6 h. Then the cross-linked polymer was placed in a vacuum oven to remove the residual solvent. The obtained orange solid materials were then ground to the desired particle size and purified by washing. NIPs (nonimprinted polymers) were synthesized using the same procedure but without the addition of the MCPA template.

The templates were removed by dialysis using MeOH:CH<sub>3</sub>COOH (90:10) for 24 h, followed by dialysis in MeOH for 2 days, yielding orange solid materials.

The materials were denoted as MIP-ButenOx-MPA0, MIP-ButenOx-MPA10, MIP-ButenOx-MPA20, and MIP-ButenOx-MPA30 for MIPs obtained using pristine poly(ButenOx) and poly(ButenOx) partially functionalized with 10, 20, and 30 mol % of MPA, respectively. For NIPs, the materials were denoted using the same system but with changing MIP into NIP.

## **4. Adsorption experiments**

### **4.1. Adsorption isotherms**

The adsorption behavior of MIPs and NIPs was investigated in batch experiments at room temperature. The adsorption isotherms have been established to characterize the adsorption process at the equilibrium state. A series of samples containing 10 mg of MIPs or NIPs were equilibrated for 48 h at ambient conditions with 10 mL of a methanol solution containing

various mass concentrations of MCPA ranging from 0.005 to 0.5 mg mL<sup>-1</sup>. The UV-Vis measurements performed before and after the adsorption process allowed the establishment of the concentration of MCPA. All measurements were conducted in triplicate. The amount of adsorbed MCPA ( $q_{eq}$ ; mg g<sup>-1</sup>) was calculated based on the following equation:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (S1)$$

where  $C_0$  is the initial concentration of an MCPA solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $C_{eq}$  is the equilibrium concentration of an MCPA solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $m$  is the polymer (MIPs/NIPs) mass [g], and  $V$  is the volume of an MCPA solution [mL].

Langmuir adsorption isotherm equation is mathematically expressed as:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \quad (S2)$$

where  $C_{eq}$  [mg L<sup>-1</sup>] is the MCPA equilibrium concentration,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] is the MCPA amount adsorbed,  $q_m$  [mg g<sup>-1</sup>] is the maximum adsorption capacity, and  $K$  [L mg<sup>-1</sup>] is the binding equilibrium constant.

Freundlich adsorption model, which was also applied for the characterization of adsorption isotherm data, is mathematically expressed as:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (S3)$$

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (S4)$$

where  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] is the MCPA amount adsorbed,  $K_f$  and  $1/n$  are Freundlich parameters, and  $C_{eq}$  [mg L<sup>-1</sup>] is the MCPA equilibrium concentration.

Sips (Langmuir-Freundlich) adsorption model can be mathematically expressed as:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_s C_{eq}^{1/n}}{1 + K_s C_{eq}^{1/n}} \quad (S5)$$

where  $q_{eq}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the MCPA amount adsorbed,  $q_m$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the maximum adsorption capacity,  $K_s$  is the Sips adsorption constant, and  $C_{eq}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] is the MCPA equilibrium concentration.

#### 4.2. Adsorption kinetics

In the adsorption kinetic studies, 25 mg of appropriate MIPs or NIPs were dispersed in 25 mL of MCPA methanolic solution ( $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$ ) at ambient conditions. The adsorption kinetics experimentations were investigated for all MIPs and NIPs. The analyte concentration was measured at defined time steps using a fiber optic probe coupled to a UV–vis spectrometer. All measurements were conducted in triplicate. The amount of MCPA adsorbed at time  $t$ , ( $q_t$ ;  $\text{mg g}^{-1}$ ) was calculated using the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{S6})$$

where  $C_0$  is the initial concentration of an MCPA solution [ $\text{mg mL}^{-1}$ ],  $C_t$  is the MCPA concentration at time  $t$  [h],  $m$  is the polymer (MIPs/NIPs) mass [g], and  $V$  is the volume of an MCPA solution [mL].

The pseudo-first-order model can be mathematically expressed as:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{S7})$$

where  $q_e$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the MCPA amount adsorbed,  $q_t$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the MCPA amount adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_1$  [ $\text{h}^{-1}$ ] is the pseudo-first-order rate constant. The pseudo-first-order kinetic constant  $k_1$  and correlation coefficients ( $R^2$ ) are gathered in Table S5.

The pseudo-second-order model can be mathematically expressed as:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{1}{q_e} t \quad (\text{S8})$$

where  $q_e$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the MCPA amount adsorbed,  $q_t$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the MCPA amount adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_2$  [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] is the pseudo-second-order rate constant. The pseudo-second-order kinetic constant  $k_2$  and correlation coefficients ( $R^2$ ) are gathered in Table S5.

#### 4.3. Adsorption thermodynamics

The thermodynamics adsorption studies were performed by equilibrating sets of samples at various temperatures. The samples containing 10 mg of MIPs or NIPs were mixed with 10 mL of MCPA methanolic solution with an initial concentration of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ . The experiments were performed under 20, 40, and  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . After shaking the samples for 24 h to achieve equilibrium, they were subjected to analysis using UV-Vis spectroscopy. All measurements were conducted in triplicate. The calculation of thermodynamic parameters was performed using equations:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{S9})$$

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (\text{S10})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{S11})$$

where  $R$  is the gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  [K] is temperature adsorption,  $K_d$  is the distribution coefficient,  $C_{Ae}$  [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] is the MCPA amount adsorbed, and  $C_e$  [ $\text{mmol mL}^{-1}$ ] is the concentration after reaching equilibrium.  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values were obtained after performing adsorption experiments at various temperatures and using the data obtained to calculate regression parameters from eq. 7.  $\Delta G$  values were calculated for all temperatures in which experiments were performed. All calculated thermodynamic parameters are collected in Table S6.

#### 4.4. Impact of pH on adsorption

A set of samples was equilibrated at various pH conditions to examine the influence of the pH value on the adsorption process. The samples containing 10 mg of MIPs or NIPs were

---

mixed with 10 mL of MCPA methanolic solution with an initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup>. Subsequently, the pH of the samples was adjusted to reach 2, 4, 6, 8, and 10 using 0.1 M HCl or 0.1 M NaOH solutions. The UV-Vis measurements were performed before and after adsorption to measure the corresponding MCPA concentrations. The measurements were conducted in triplicate.

#### **4.5. Selectivity**

Selectivity measurements enable the determination of the synthesized MIPs affinity towards the molecules they were imprinted with. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was employed as a structurally similar compound to MCPA. The selectivity was investigated by immersing 10 mg of the corresponding MIPs and NIPs into 10 mL of a methanolic equimolar solution of 2,4-D and MCPA (0.1 mM each, equal to 0.02 mg mL<sup>-1</sup> of MCPA and 0.022 mg mL<sup>-1</sup> of 2,4-D). After reaching equilibrium (24 h), the concentrations of both analytes were measured before and after adsorption using ESI-MS. Selectivity studies also involved measurements performed for a mixture of MCPA and humic acid solution, where humic acid served as a contaminant that can be present in real-life water samples. The selectivity was investigated by immersing 10 mg of the corresponding MIPs and NIPs into 10 mL of a solution consisting of MCPA and humic acid, both with a concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup>. HPLC analysis was performed using a Vanquish Core HPLC System (Thermo Scientific) equipped with a C18 column to quantify MCPA and humic acid in the solution, following the procedure described in the literature [1]. All measurements were conducted in triplicate.

#### **4.6. Sorption/desorption cycles**

Adsorption/desorption experiments were performed in 24 h intervals for the sets of samples containing 20 mg of appropriate material, MIPs or NIPs, and 10 mL of MCPA methanolic solution with the initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup>. After every adsorption step,

---

the solid phase was washed with MeOH:CH<sub>3</sub>COOH (95:5) solution, followed by MeOH and dried. After every adsorption step, the UV-Vis investigations were used to determine MCPA concentration before and after the adsorption. The reusability of the materials was investigated by the consecutive adsorption/desorption cycles repeated five times using the same adsorbent. For each material the measurements were conducted in triplicate.

#### **4.7. FAPA-MS and real-life samples experiments**

MIPs and NIPs were analyzed using the FAPA-MS technique following the methodology reported by our group in other articles [2, 3]. To establish the linearity and detection limit of this technique, 10 mg of each polymer were equilibrated with 10 mL MCPA methanolic solutions at the following concentrations: 1 nM (0.2 ng mL<sup>-1</sup>), 5 nM (1 ng mL<sup>-1</sup>), 10 nM (2 ng mL<sup>-1</sup>), 50 nM (10 ng mL<sup>-1</sup>), 100 nM (20 ng mL<sup>-1</sup>), 500 nM (100 ng mL<sup>-1</sup>), 1 μM (200 ng mL<sup>-1</sup>), 5 μM (1 μg mL<sup>-1</sup>), 10 μM (2 μg mL<sup>-1</sup>), 50 μM (10 μg mL<sup>-1</sup>), and 100 μM (20 μg mL<sup>-1</sup>). After 3 h, the solid polymers were placed in the holder of the FAPA-MS setup to perform the measurements. The overall time of analysis was established to be ca. 5 min. The experiments with MCPA solutions were performed by placing 10 μL of the corresponding analyte solution inside the sample holder. All FAPA-MS measurements were conducted in triplicate. The measurements for blank samples were repeated five times for each material.

Matrix effect and recovery measurements were performed to establish the accuracy of the entire analytical procedure. Two types of real-life samples, namely river water from the Warta River and tap water, were used to conduct the experiments. Both real-life water sources were employed to prepare MCPA solutions with three different concentrations (0.01, 0.1, and 0.5 mg mL<sup>-1</sup>) in a methanol:water ratio of 50:50. Ten milligrams of each MIP were placed in 10 mL of the prepared solution. After reaching adsorption equilibrium (3 h), the solid materials were dried and transferred to the FAPA-MS setup to perform the quantification

measurements. Blank experiments were conducted by immersing MIPs into an identically prepared solution without MCPA and were used as a reference.

**Table S1. Experimental MPA quantities and calculated functionalization degrees.**

Polymer abbreviations	Targeted functionalization	Obtained functionalization (based on <sup>1</sup> H NMR)	MPA amount [μL]
poly(ButenOx)-MPA0	0%	0%	-
poly(ButenOx)-MPA10	10%	11.3%	172.4 μL
poly(ButenOx)-MPA20	20%	23.6%	344.7 μL
poly(ButenOx)-MPA30	30%	31.4%	517.2 μL

**Table S2. Experimental quantities used for MIPs synthesis.**

Material abbreviation	Modification [%]	MCPA amount [mg]	Cross-linker amount [μL]
MIP-ButenOx-MPA0	0%	396.5	1286.7
MIP-ButenOx-MPA10	10%	292.7	1068.5
MIP-ButenOx-MPA20	20%	271.7	881.6
MIP-ButenOx-MPA30	30%	253.5	719.8

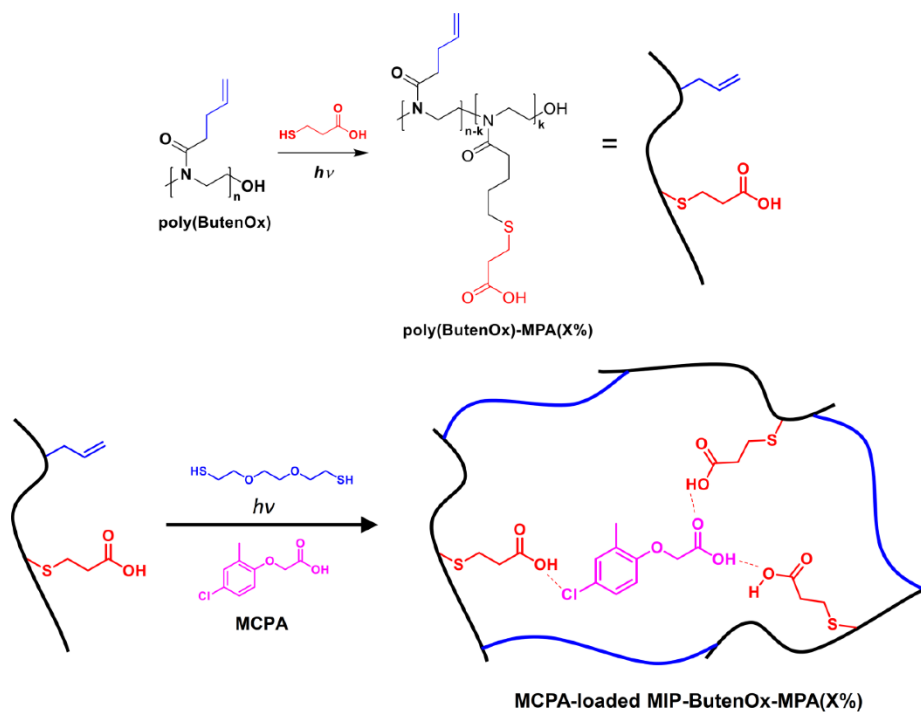


Figure S1. Scheme of MIPs synthesis with their hypothesized structure.

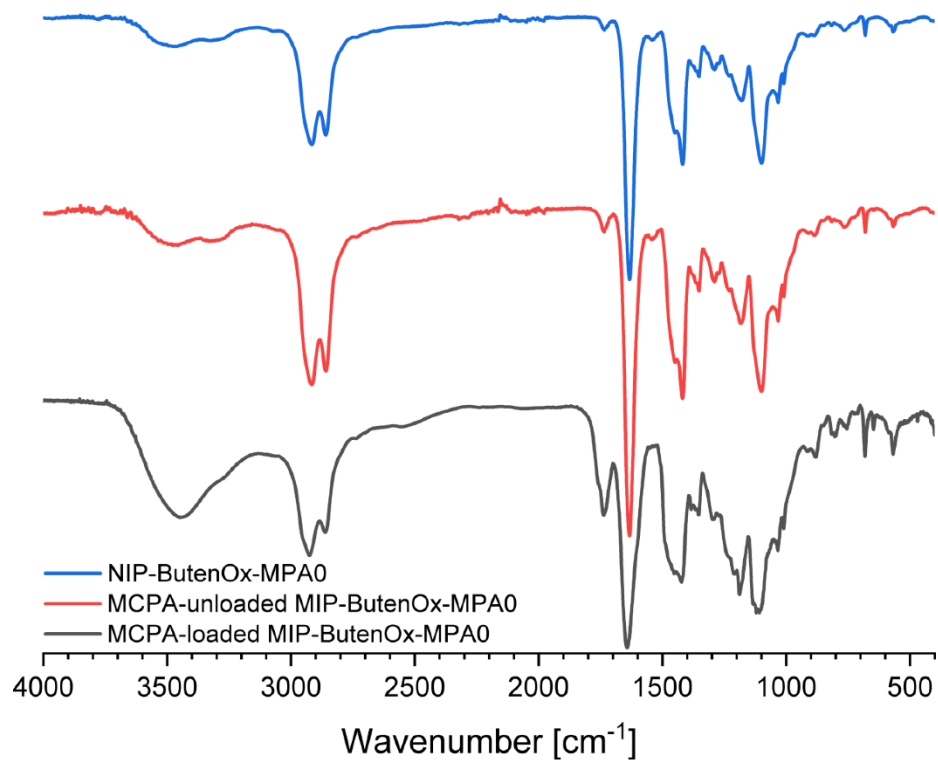


Figure S2. FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA0, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA0, and NIP-ButenOx-MPA0.

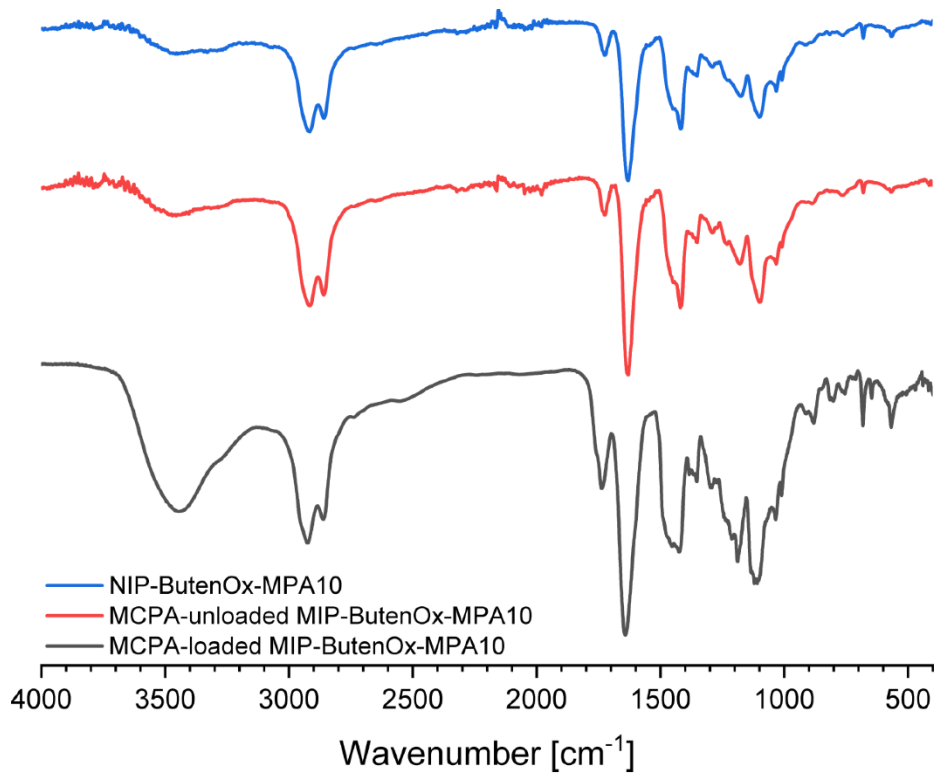


Figure S3. FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA10, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA10, and NIP-ButenOx-MPA10.

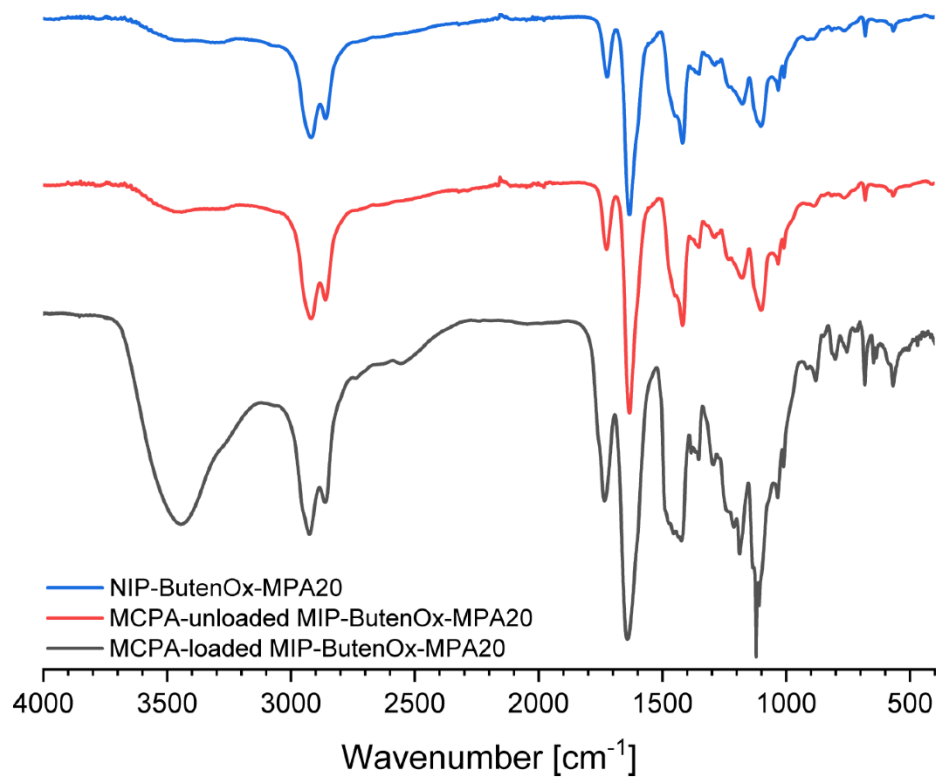


Figure S4. FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA20, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA20, and NIP-ButenOx-MPA20.

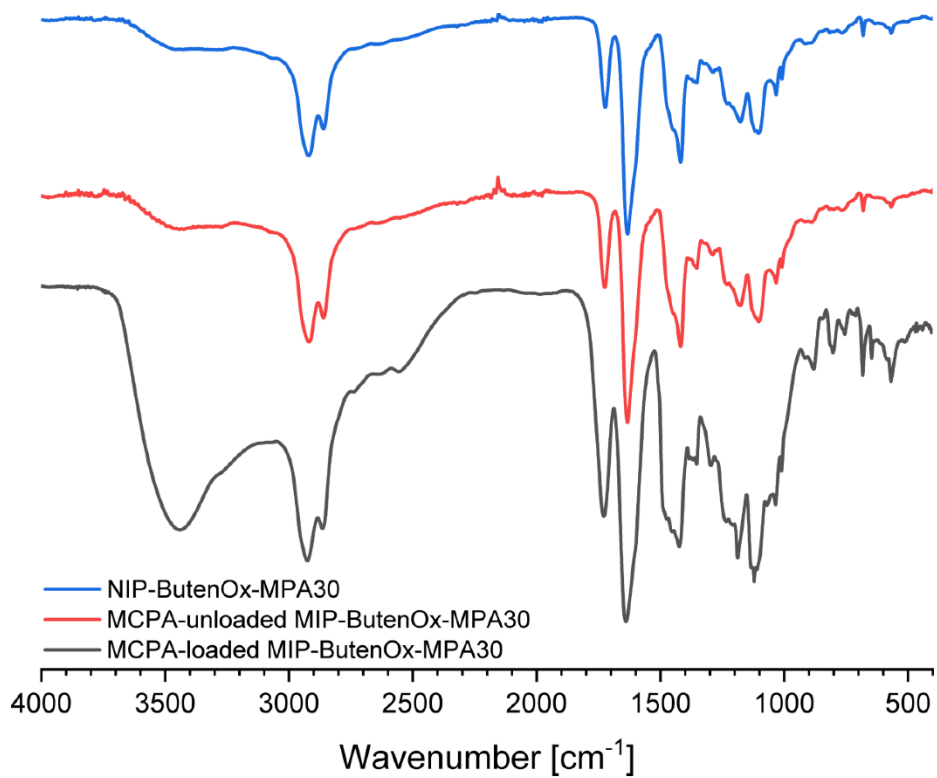


Figure S5. FT-IR spectra of MCPA-loaded MIP-ButenOx-MPA30, MCPA-unloaded MIP-ButenOx-MPA30, and NIP-ButenOx-MPA30.

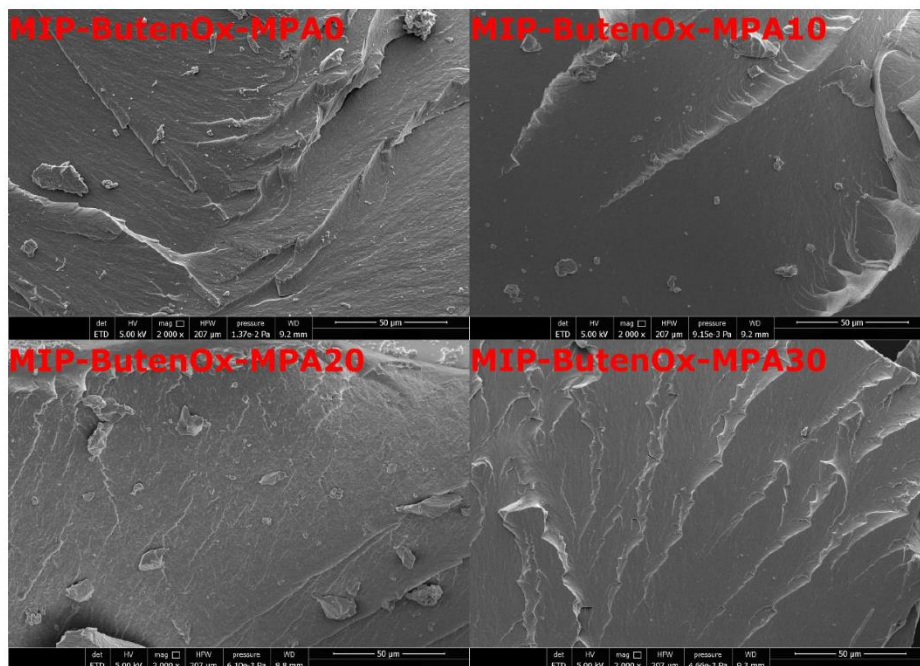


Figure S6. SEM images of MIP-ButenOx-MPA0, MIP-ButenOx-MPA10, MIP-ButenOx-MPA20, and MIP-ButenOx-MPA30.

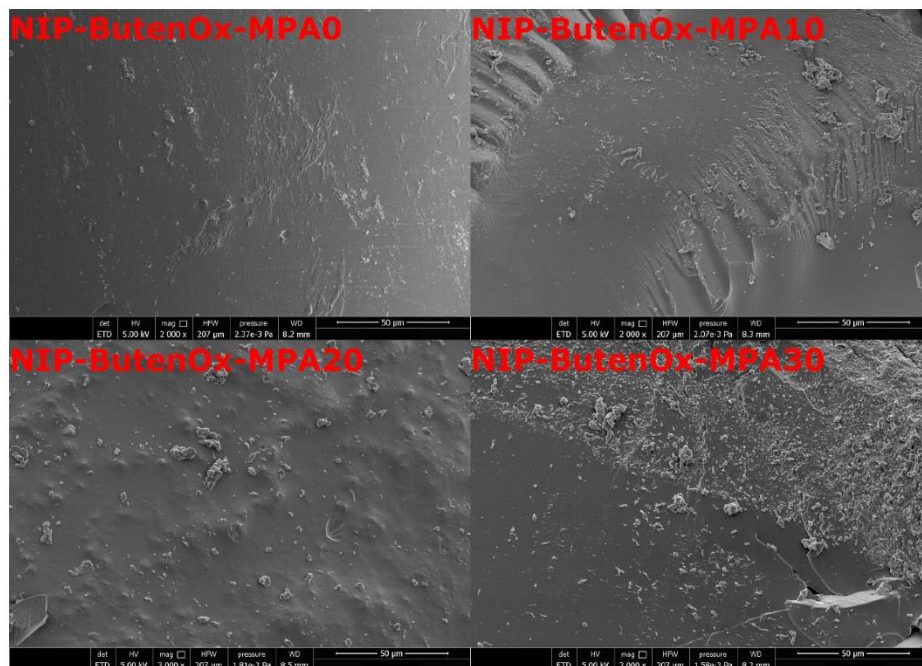


Figure S7. SEM images of NIP-ButenOx-MPA0, NIP-ButenOx-MPA10, NIP-ButenOx-MPA20, and NIP-ButenOx-MPA30.

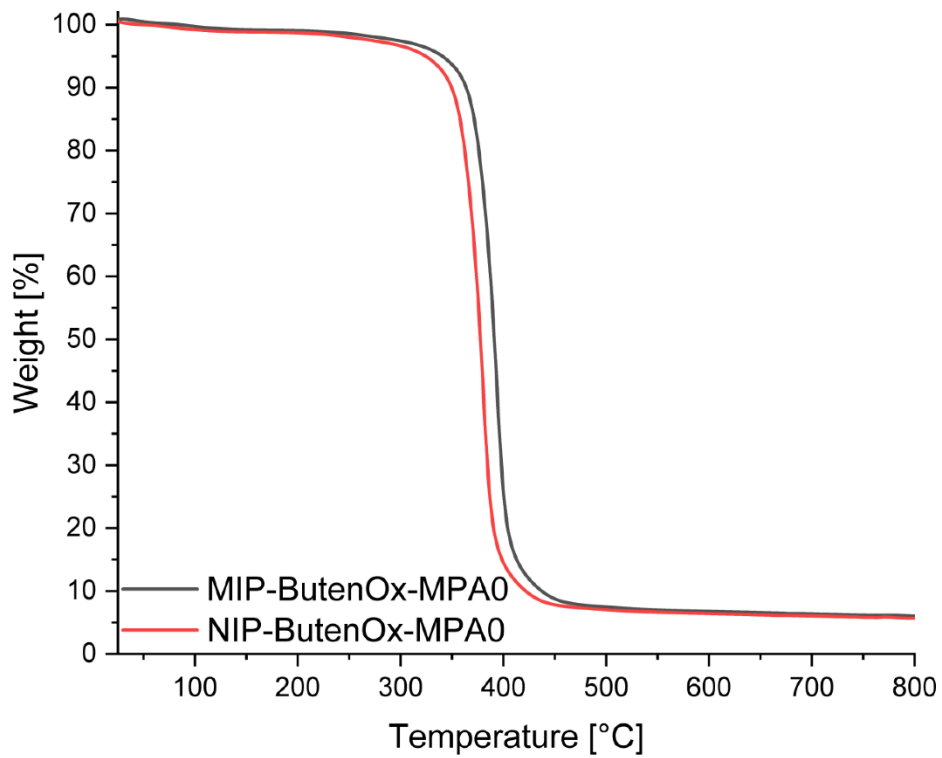


Figure S8. TG results of MIP-ButenOx-MPA0 and NIP-ButenOx-MPA0.

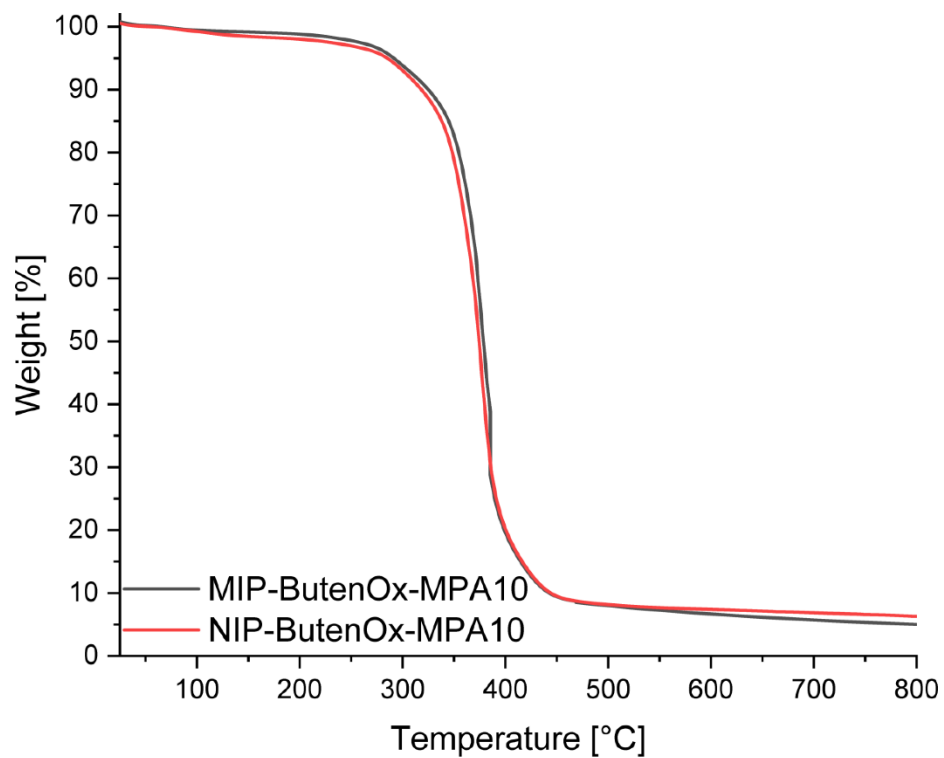


Figure S9. TG results of MIP-ButenOx-MPA10 and NIP-ButenOx-MPA10.

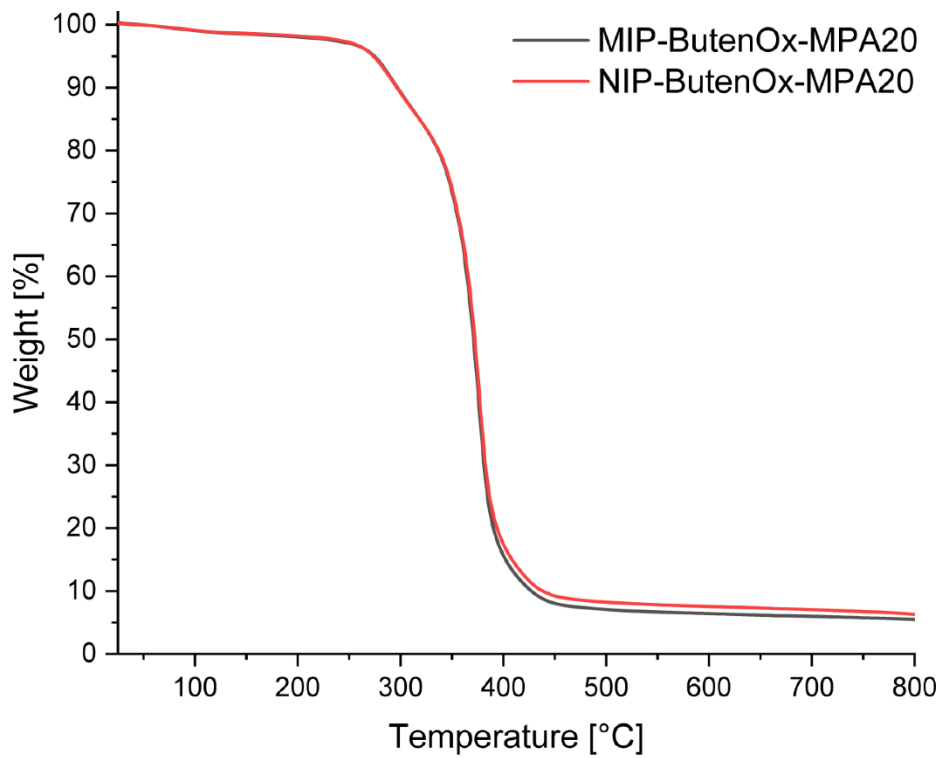


Figure S10. TG results of MIP-ButenOx-MPA20 and NIP-ButenOx-MPA20.

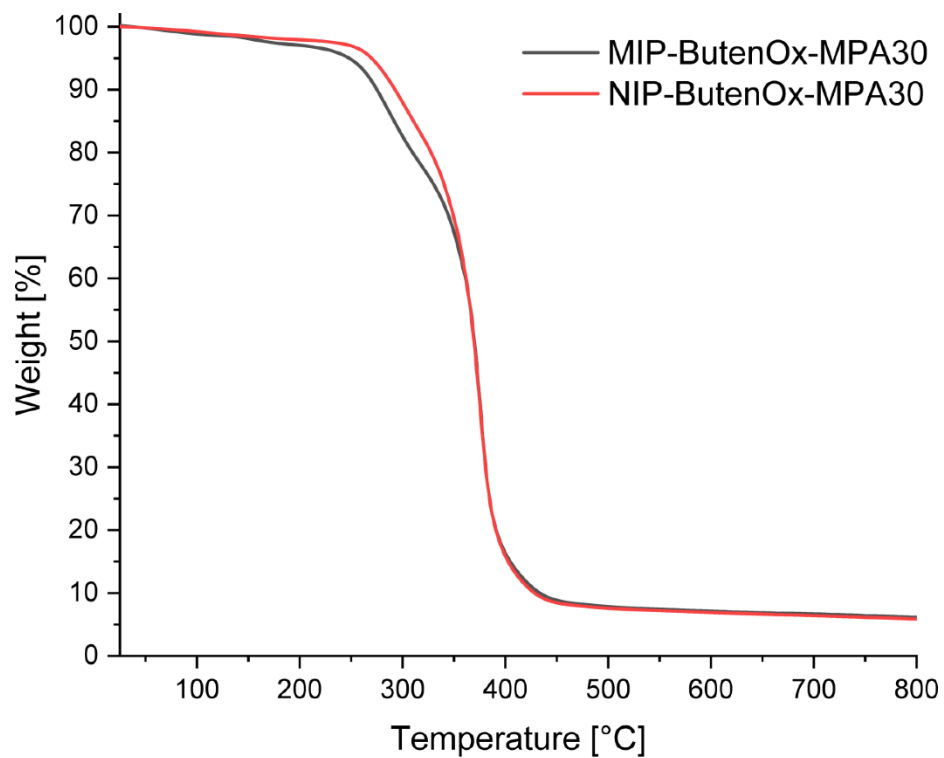


Figure S11. TG results of MIP-ButenOx-MPA30 and NIP-ButenOx-MPA30.

Table S3. Langmuir and Freundlich adsorption parameters.

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$K$	$R^2$	$K_f$ [mg g <sup>-1</sup> (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	$1/n$	$R^2$
MIP-ButenOx-MPA0	220 ± 18	0.061 ± 0.005	0.995	14.7 ± 1.2	0.56 ± 0.05	0.843
MIP-ButenOx-MPA10	287 ± 23	0.070 ± 0.006	0.997	19.2 ± 1.5	0.57 ± 0.05	0.955
MIP-ButenOx-MPA20	312 ± 25	0.055 ± 0.004	0.998	16.8 ± 1.3	0.62 ± 0.05	0.939
MIP-ButenOx-MPA30	357 ± 29	0.026 ± 0.002	0.992	9.69 ± 0.78	0.75 ± 0.06	0.936
NIP-ButenOx-MPA0	45.5 ± 3.6	0.021 ± 0.002	0.990	2.65 ± 0.21	0.48 ± 0.04	0.968
NIP-ButenOx-MPA10	53.0 ± 4.2	0.018 ± 0.001	0.993	2.30 ± 0.18	0.54 ± 0.04	0.945
NIP-ButenOx-MPA20	59.9 ± 4.8	0.021 ± 0.002	0.994	2.89 ± 0.23	0.53 ± 0.04	0.958
NIP-ButenOx-MPA30	64.0 ± 5.1	0.023 ± 0.002	0.998	3.00 ± 0.24	0.54 ± 0.04	0.960

Table S4. Sips adsorption parameters.

Adsorbent	Sips			
	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$K_s$	$1/n$	$R^2$
MIP-ButenOx-MPA0	233 ± 16	0.089 ± 0.006	0.80 ± 0.06	0.999
MIP-ButenOx-MPA10	324 ± 23	0.072 ± 0.005	0.79 ± 0.06	0.999
MIP-ButenOx-MPA20	322 ± 23	0.059 ± 0.004	0.92 ± 0.06	0.999
MIP-ButenOx-MPA30	325 ± 23	0.023 ± 0.002	1.16 ± 0.08	0.997
NIP-ButenOx-MPA0	62.3 ± 4.4	0.034 ± 0.002	0.67 ± 0.05	0.999
NIP-ButenOx-MPA10	66.1 ± 4.6	0.028 ± 0.002	0.75 ± 0.05	0.999
NIP-ButenOx-MPA20	68.9 ± 4.8	0.027 ± 0.002	0.82 ± 0.06	0.998
NIP-ButenOx-MPA30	68.0 ± 4.8	0.025 ± 0.002	0.91 ± 0.06	0.996

Table S5. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models parameters.

Adsorbent	Pseudo-first-order model		Pseudo-second-order model	
	$k_1$ [h <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
MIP-ButenOx-MPA0	1.533 ± 0.123	0.949	0.877 ± 0.070	0.997
MIP-ButenOx-MPA10	0.949 ± 0.076	0.962	1.060 ± 0.085	0.994
MIP-ButenOx-MPA20	0.816 ± 0.065	0.956	1.024 ± 0.082	0.993
MIP-ButenOx-MPA30	0.789 ± 0.063	0.960	0.872 ± 0.070	0.992
NIP-ButenOx-MPA0	1.726 ± 0.138	0.998	1.326 ± 0.106	0.984
NIP-ButenOx-MPA10	1.591 ± 0.127	0.992	1.264 ± 0.101	0.986
NIP-ButenOx-MPA20	1.479 ± 0.118	0.996	1.021 ± 0.082	0.985
NIP-ButenOx-MPA30	1.295 ± 0.104	0.997	1.280 ± 0.102	0.984

Table S6. Thermodynamic parameters of the adsorption process.

Adsorbent	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]		
			293 [K]	313 [K]	333 [K]
MIP-ButenOx-MPA0	15.1 ± 1.1	123 ± 9	-21.0 ± 1.5	-23.2 ± 1.6	-25.9 ± 1.8
MIP-ButenOx-MPA10	24.1 ± 1.7	157 ± 11	-21.9 ± 1.5	-24.8 ± 1.7	-28.2 ± 2.0
MIP-ButenOx-MPA20	34.5 ± 2.4	192 ± 13	-22.0 ± 1.5	-25.6 ± 1.8	-29.7 ± 2.1
MIP-ButenOx-MPA30	35.2 ± 2.5	195 ± 14	-22.1 ± 1.5	-25.7 ± 1.8	-29.9 ± 2.1
NIP-ButenOx-MPA0	4.88 ± 0.34	64.1 ± 4.5	-13.9 ± 1.0	-15.2 ± 1.1	-16.4 ± 1.1
NIP-ButenOx-MPA10	4.64 ± 0.32	64.6 ± 4.5	-14.3 ± 1.0	-15.6 ± 1.1	-16.9 ± 1.2
NIP-ButenOx-MPA20	4.39 ± 0.31	64.9 ± 4.5	-14.6 ± 1.0	-15.9 ± 1.1	-17.2 ± 1.2
NIP-ButenOx-MPA30	5.31 ± 0.37	69.2 ± 4.8	-15.0 ± 1.1	-16.4 ± 1.1	-17.7 ± 1.2

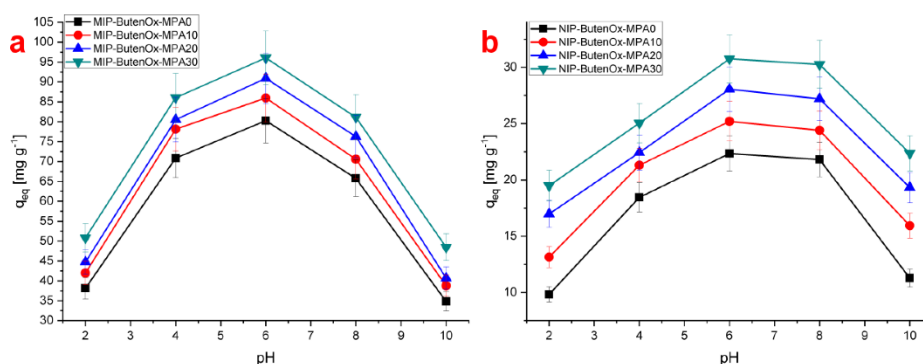


Figure S12. The pH dependence of the MCPA adsorption process on (a) MIPs and (b) NIPs.

Table S7. Selectivity measurement results are as follows: For 2,4-D, the  $q_{eq}$  values [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] obtained for MCPA were divided by the  $q_{eq}$  values [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] obtained for 2,4-D. For humic acid, the  $q_{eq}$  values [ $\text{mg g}^{-1}$ ] obtained for MCPA were divided by the  $q_{eq}$  values [ $\text{mg g}^{-1}$ ] obtained for humic acid.

Adsorbent	Selectivity factor	
	MCPA vs. 2,4-D	MCPA vs. humic acid
MIP-ButenOx-MPA0	$2.23 \pm 0.16$	$7.17 \pm 0.50$
MIP-ButenOx-MPA10	$2.47 \pm 0.17$	$8.54 \pm 0.60$
MIP-ButenOx-MPA20	$2.76 \pm 0.19$	$9.55 \pm 0.67$
MIP-ButenOx-MPA30	$3.17 \pm 0.22$	$9.82 \pm 0.69$
NIP-ButenOx-MPA0	$1.05 \pm 0.07$	$2.19 \pm 0.15$
NIP-ButenOx-MPA10	$1.14 \pm 0.08$	$2.39 \pm 0.17$
NIP-ButenOx-MPA20	$1.16 \pm 0.08$	$2.40 \pm 0.17$

NIP-ButenOx-MPA30	1.21 ± 0.08	2.46 ± 0.17
-------------------	-------------	-------------

Table S8. Adsorption-desorption results.

Adsorbent	$q_{eq}$ [mg g <sup>-1</sup> ]				
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
MIP-ButenOx-MPA0	80.5 ± 6.4	79.7 ± 6.4	77.2 ± 6.2	76.4 ± 6.1	73.4 ± 5.9
MIP-ButenOx-MPA10	86.2 ± 6.9	85.2 ± 6.8	83.0 ± 6.6	80.2 ± 6.4	79.7 ± 6.4
MIP-ButenOx-MPA20	91.2 ± 7.3	89.3 ± 7.1	87.6 ± 7.0	85.4 ± 6.8	82.7 ± 6.6
MIP-ButenOx-MPA30	96.4 ± 7.7	94.2 ± 7.5	93.0 ± 7.4	91.4 ± 7.3	88.0 ± 7.0

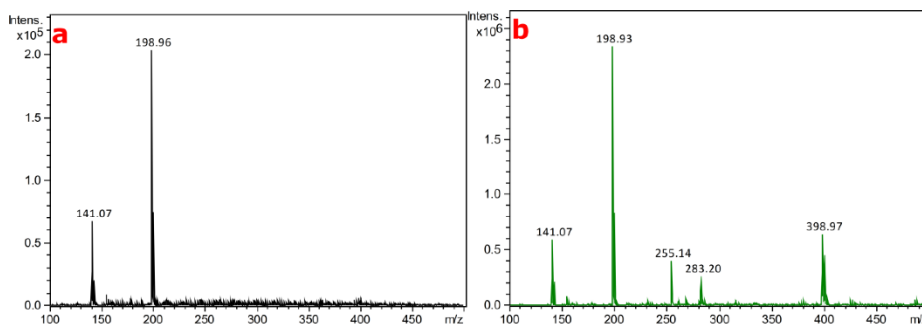


Figure S13. Exemplary FAPA-MS spectra obtained during the analysis of (a) pure MCPA solutions (b) MIPs loaded with MCPA.

Table S9. Recovery and matrix effect values obtained in real-life samples analysis.

Adsorbent	Recovery and matrix effect results							
	River water				Tap water			
	Added	Found	Recover	Matrix	Added	Found	Recover	Matrix
	[mg mL <sup>-1</sup> ]	[mg mL <sup>-1</sup> ]	y [%]	effect [%]	[mg mL <sup>-1</sup> ]	[mg mL <sup>-1</sup> ]	y [%]	effect [%]
MIP-ButenOx- MPA0	0.0100	0.0109	109.0	101.7	0.0100	0.0105	105.0	98.1
MIP-ButenOx- MPA0	0.1000	0.0980	98.0	98.5	0.1000	0.9870	98.7	99.2
MIP-ButenOx- MPA0	0.5000	0.4754	95.1	99.5	0.5000	0.4862	97.2	101.7
MIP-ButenOx- MPA10	0.0100	0.0095	95.0	101.5	0.0100	0.0097	97.0	102.9
MIP-ButenOx- MPA10	0.1000	0.0990	99.0	99.5	0.1000	0.1029	102.9	103.2
MIP-ButenOx- MPA10	0.5000	0.5240	104.8	102.4	0.5000	0.5077	101.5	99.2
MIP-ButenOx- MPA20	0.0100	0.0096	96.0	98.1	0.0100	0.0103	103.0	98.7
MIP-ButenOx- MPA20	0.1000	0.0976	97.6	97.3	0.1000	0.1015	101.5	101.9
MIP-ButenOx- MPA20	0.5000	0.5300	106.0	105.6	0.5000	0.4895	97.9	97.6
MIP-ButenOx- MPA30	0.0100	0.0094	94.0	102.4	0.0100	0.0097	97.0	104.2
MIP-ButenOx- MPA30	0.1000	0.1039	103.9	104.3	0.1000	0.1016	101.6	102.0

---

MIP-ButenOx-	0.5000	0.4857	97.1	98.4	0.5000	0.5062	101.2	102.5
MPA30								

---

### References

- [1] F.C. Wu, R.D. Evans, P.J. Dillon, Y.R. Cai, Rapid quantification of humic and fulvic acids by HPLC in natural waters, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 1598-1605.
- [2] N. Bogdanowicz, A. Lusina, T. Nazim, M. Ceglowski, Rapid quantification of 2, 4-dichlorophenol in river water samples using molecularly imprinted polymers coupled to ambient plasma mass spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 450 (2023) 131068.
- [3] M. Ceglowski, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring, G. Schroeder, Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents for ambient plasma mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem* 409 (2017) 3393-3405.



---

*A2. Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted  
polymers for rapid quantification of  
propylparaben: Enhancing selectivity and  
sensitivity with thiol-ene chemistry*





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

European Polymer Journal

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/europolj](http://www.elsevier.com/locate/europolj)

# Poly(ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry<sup>☆</sup>

Aleksandra Lusina, Michał Cegłowski<sup>\*</sup>

Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8 61-614, Poznań, Poland

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Molecularly imprinted polymers  
Ambient MS analysis  
Paraben quantification  
Selective adsorption

## ABSTRACT

Endocrine-disrupting compounds, particularly parabens, are increasingly recognized as significant environmental contaminants, with implications in the proliferation of breast cancer and marine toxicity. Consequently, the rapid quantification of these compounds in various environmental samples is crucial for effective monitoring and environmental assessment.

This study introduces a novel analytical method for the quantification of propylparaben (PrP) using selective preconcentration on molecularly imprinted polymers (MIPs), followed by direct on-line analysis using flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS). The MIPs were synthesized from poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)), a member of the poly(2-oxazoline) class of organic polymers. This polymer contains double bonds that can be functionalized via thiol-ene click chemistry. Among the various functionalization procedures tested, the introduction of 3-mercaptopropionic acid yielded MIPs with the highest adsorption capacity for PrP.

The application of these MIPs in the FAPA-MS quantification of PrP significantly improved the detection limits by two orders of magnitude compared to direct solution analysis. Furthermore, the analysis of real river water samples spiked with PrP demonstrated high accuracy of the developed analytical procedure.

This study highlights the versatility of poly(2-oxazoline)-based materials in the preparation of selective adsorbents and their excellent applicability in the rapid quantification of hazardous compounds when coupled with the FAPA-MS analytical system.

## 1. Introduction

Modernization and global growth have led to severe environmental pollution, endangering sustainability [1]. Population growth, industrialization, farming, and other human activities continuously release harmful substances into ecosystems [2,3]. Contamination of water by emerging pollutants, including endocrine-disrupting compounds (EDCs) and pharmaceuticals, has become a major concern due to their ecotoxicity and associated health risks [3]. Among EDCs, parabens are particularly significant. Chemically, they are alkyl or aryl derivatives of *p*-hydroxybenzoic acid [4], valued for their inertness, odorlessness, tastelessness, colorlessness, lipophilicity, and pH stability [5]. Parabens are widely used as antimicrobial preservatives in food, cosmetics, and pharmaceuticals. They exhibit antimicrobial activity, especially against

Gram-positive bacteria and fungi, and are the second most common ingredient in cosmetics after water [6,7]. Their antimicrobial efficacy increases with the length of the aliphatic chain, from methylparaben to butylparaben, though solubility decreases with chain length [8]. In foods, parabens are found at concentrations of 450–2000 mg/kg in products such as vegetables, baked goods, oils, sauces, soft drinks, and frozen dairy items [9,10]. In pharmaceuticals, methylparaben is used in injections (0.065–0.25 %), eye solutions (0.015–0.05 %), oral solutions (0.015–0.2 %), and suspensions (0.02–0.3 %) [11,12]. In cosmetics, methylparaben and propylparaben are commonly used, typically at concentrations below 0.3 %, though amounts up to 1 % are permitted [11,13]. Methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben, and benzylparaben are the most frequently used parabens [14–16].

Parabens exhibit antibacterial and antifungal properties due to their

<sup>☆</sup> This article is part of a special issue entitled: 'Poly(2-oxazoline)s' published in European Polymer Journal.

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl) (M. Cegłowski).

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.113785>

Received 12 November 2024; Received in revised form 17 January 2025; Accepted 30 January 2025

Available online 31 January 2025

0014-3057/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

ability to disrupt cell membranes, interfere with intracellular proteins, and alter microbial enzymatic activity. Since the 1920s, they have been widely used as additives in cosmetics and pharmaceuticals [17]. However, the growing use of pharmaceutical and personal care products has led to increased environmental concentrations of parabens, primarily through wash-off from human bodies and improper disposal via toilets, sinks, and trash [18]. As a result, water, a critical natural resource, has become a major reservoir for parabens [19]. Recent reports highlight a significant rise in paraben concentrations in European waters, raising concerns about their impact on human health, including antimicrobial resistance and potential effects on childhood weight development [20]. Additionally, parabens exhibit cellular toxicity, further underscoring the environmental risks associated with their presence [21]. Addressing this issue requires the development of efficient methods for monitoring and removing parabens from groundwater. Advanced analytical techniques and continuous monitoring systems are essential for detecting trace levels, assessing their long-term impact on aquatic ecosystems, and informing remediation efforts and regulatory policies.

Molecularly imprinted polymers (MIPs) are specially designed organic materials capable of selectively recognizing target molecules or structurally related compounds. This unique recognition ability can be fine-tuned during MIP synthesis. The process involves mixing polymer chains with template molecules (analytes) in an appropriate solvent, forming interactions between the polymer matrix and the template. These interactions – determined by the chemical structure of the polymer side chains and the analyte – include hydrogen bonds, van der Waals forces, and  $\pi$ - $\pi$  interactions. Following template removal, specific cavities are created within the polymer, capable of recognizing the target by its shape, size, and functional groups [22]. Improving the recognition properties of MIPs is a key research focus and can be achieved by optimizing the number, type, and strength of these interactions. Compared to other recognition systems, MIPs offer high selectivity, straightforward preparation, cost-effective synthesis, stability, reusability, and repeatability [23,24]. MIPs are extensively used in real-time analysis and point-of-care testing [25], with applications spanning purification [26–28], separation [29–31], degradation processes [32–34], artificial antibodies [35], drug delivery [36–38], and chemo- and bio-sensing [39–41]. The versatility of MIPs, combined with various analytical techniques, facilitates the creation of highly specialized sensors capable of detecting a broad spectrum of analytes. Extensive research has led to the commercialization of MIP-based sensors, applied in acoustic wave devices [42,43], optical sensors [44], and medical treatments [45,46], among other fields [47,48]. These sensors are integrated into analytical methods, enabling precise quantification of specific templates through techniques such as chromatography [49–51], mass spectrometry [52–56], electrochemistry [57–59], and colorimetry [60–63].

MIPs have been widely applied for the detection and quantification of parabens, particularly PrP, due to their high selectivity and sensitivity across diverse matrices such as water, cosmetics, and food. Various MIP-based strategies have been developed, including solid-phase extraction (MISPE), solid-phase microextraction (SPME), and sensor-based techniques. For instance, MISPE combined with HPLC achieved excellent performance for PrP in cosmetic samples, with recoveries above 86 % and a detection limit of 2.4 ng/mL [64]. Electrospun MIP-coated SPME fibers outperformed commercial fibers, achieving recoveries between 92.2 % and 99.8 % for parabens in water samples [65]. Open-tubular MIP layers coupled to HPLC-UV systems successfully detected parabens in personal care products [66], while silica-based magnetic MIPs enabled sensitive detection of parabens in fruit juices, with detection limits as low as 0.026 mg/L [67]. MIP-coated SPME fibers using ethyl *p*-hydroxybenzoate as a template exhibited high selectivity and extraction efficiency for parabens in soy samples [68]. Additionally, voltammetric sensors based on MIPs achieved detection limits as low as 0.32 nM for PrP in cosmetics with minimal interference from structural analogs [69]. Dual-template MIPs have further allowed rapid determination of total

paraben content in cosmetics, with recoveries between 98.7 % and 101.8 % [70]. These advancements highlight the versatility of MIPs as efficient tools for the selective detection and quantification of PrP and related parabens.

Poly(2-oxazoline)s (PAOx) are a class of organic polymers that result from the cationic ring-opening polymerization (CROP) of 2-oxazoline monomers [71]. Owing to their advantageous properties, such as biocompatibility, stealth behavior, extensive functionalization potential, low dispersity, stability, nonionic nature, and solubility in both water and organic solvents, poly(2-oxazoline)s have become widely used and have attracted significant interest from researchers [72–74]. Moreover, the high versatility achieved through copolymerization or post-polymerization modifications has made this class of polymers a prominent platform for innovative biomedical applications [75–78].

Poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)), a poly(2-oxazoline) polymer chosen for this research, features terminal double bonds in its side chains, making it an excellent candidate for post-polymerization modification. By using click chemistry for this purpose, significant advantages can be achieved: the reactions are highly efficient, selective, and straightforward, yielding high-purity products under mild conditions such as low temperatures. Furthermore, click chemistry facilitates easy product purification, often eliminating the need for complex chromatographic methods [79]. Thiol-ene photochemistry is a versatile method for forming carbon–sulfur bonds and has been widely utilized to develop cross-linked structures with applications in both commercial and research contexts [80]. The simplicity and versatility of this reaction further enhance its appeal in various applications, including the creation of functionalized polymers and tailored polymeric structures [81]. Several studies have reported the thiol-ene click modification of poly(ButenOx). For example, poly[2-(isopropyl/3-butenyl)-2-oxazoline] has been studied for its thermo-responsive behavior. Through side-chain modifications using selected  $\omega$ -functional thiols, a broad range of lower critical solution temperature (LCST) values can be achieved, demonstrating the versatility and tunability of this approach [82]. Alternatively, poly(ButenOx) can be incorporated into sensing applications. The synthesis of the poly(ButenOx)-g-DNA molecular brush was achieved through thiol-ene modification of poly(ButenOx) crystallites, enabling the creation of a highly functionalized structure with both hydrophobic and hydrophilic components [83]. The use of thiol-ene coupling with dithiothreitol, was reported by Dargaville *et al.* [84], enabled the synthesis of hydrogels. The synthesis and cross-linking of water-soluble poly(2-oxazoline) copolymers, containing vinyl groups in their side chains, was achieved by copolymerizing 2-methyl-2-oxazoline with either 2-undecenyl-2-oxazoline or 2-(3-butenyl)-2-oxazoline. The thiol-ene cross-linking produced homogeneous hydrogels, with the nature of the resulting gels influencing the cross-linking kinetics. Furthermore, thanks to the biocompatibility and ease with which poly(2-oxazoline)s form the hydrogels, poly(ButenOx)-based hydrogels can be successfully used for biomedical applications such as reported soft scaffolds for tissue engineering [85].

Poly(2-oxazoline)s have been widely reported as excellent starting materials for the formation of MIPs. These polymers can be readily synthesized via CROP and subsequently functionalized through the copolymerization of various monomers or by post-polymerization side-chain modification [86]. In the first study combining poly(2-oxazolines) with the synthesis of MIPs the imprinting was achieved by cross-linking short poly(2-oxazoline) – 2-methoxycarbonylpropyl-2-oxazoline (C<sub>3</sub>MestOx) – prepolymers with methyl ester side groups through direct amidation using diethylenetriamine. In final, the poly(C<sub>3</sub>MestOx)-based MIPs were tested for their ability to provide sustained release of the anti-inflammatory drug indomethacin [87]. Poly(C<sub>3</sub>MestOx)-based MIP materials were used for the selective adsorption of picric acid, RDX, and PETN explosives. The study aimed to improve the limits of detection (LODs) by using molecular imprinting to strengthen the interaction between the adsorbent and the analytes. The PAOx-based MIPs were synthesized using short-chain poly(C<sub>3</sub>MestOx) and diethylenetriamine

(DETA) as a cross-linker, which served both as a cross-linker and a functional component [88]. Poly( $C_3$ MestOx) sensors were also used to form MIPs materials to improve selectivity and allow for the rapid ambient plasma-based measurement of herbicides (2,4,5T) [89] and selected phenolic compounds [90]. Poly(2-oxazoline)-based MIPs were also used as trigger-responsive materials for controlled drug release studies. MIPs imprinted with 5-fluorouracil (5-FU) were prepared using poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) (PIPOx) and 3,3'-dithiodipropionic acid (DTDPA) as a reduction-responsive functional cross-linker. The disulfide bond in DTDPA can be broken by adding tris(2-carboxyethyl) phosphine (TCEP), which triggers the release of 5-FU [91].

In our previous work, we presented poly(ButenOx)-based MIPs modified by the use of thiol-ene click reaction for the selective removal and quantification of the potentially hazardous herbicide 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) [92]. While the previous study focused on how the degree of functionalization affects the final recognition properties, the current work shifts the focus from the quantity of functional groups to the types of donor groups used within the selected functionalities. Although the core materials and methodology remain the same, the current study differentiates the materials based on the functional agents used, aiming to identify which functionalities most influence the recognition properties. This work builds on previous research and aims to increase the understanding of how recognition works in poly(2-oxazoline)-based MIPs materials.

In this study, we introduce a novel class of molecularly imprinted (PAOx)-based materials designed for the selective adsorption and quantification of propylparaben. By leveraging the unique properties of the PAOx class of compounds and combining them with MIPs, we developed selective materials that can be easily functionalized with

various functional groups. To create functional MIPs, the poly(ButenOx) polymer was modified with 2-mercaptoethanol (3MA), 4-methoxybenzyl mercaptan (4MBM), and 3-mercaptopropionic acid (3MPA) at a constant degree of 35 % via a thiol-ene click reaction. This approach allowed us to investigate how different modifications of the polymer's side chains affect the material's ability to recognize specific molecules. Following this, the partially functionalized polymers underwent a cross-linking reaction with 2,2'-ethylenedioxy diethanethiol, utilizing the remaining accessible terminal double bonds. Subsequently, all materials were thoroughly characterized to assess their adsorption properties and recognition capabilities for propylparaben. The final phase of the study involved the use of these materials for rapid quantification using a Flowing Atmospheric Pressure Afterglow (FAPA) ion stream, coupled with mass spectrometry (MS) detection. This novel technique enables the immediate analysis of solid materials, eliminating the need for sample pretreatment. The FAPA-MS system facilitates real-time quantification of analytes directly from the material, thereby significantly streamlining the analytical process and improving the accuracy and reliability of the results. Fig. 1 illustrates the overall summary of the synthetic steps applied and the subsequent investigations conducted.

Overall, this research not only advances the field of materials science but also has significant implications for analytical and environmental chemistry. The integration of innovative analytical techniques with the demonstrated potential of poly(ButenOx)-based materials in selective adsorption and molecular recognition could lead to advancements in environmental monitoring, pharmaceuticals, and other fields where rapid and precise analyte detection is crucial.

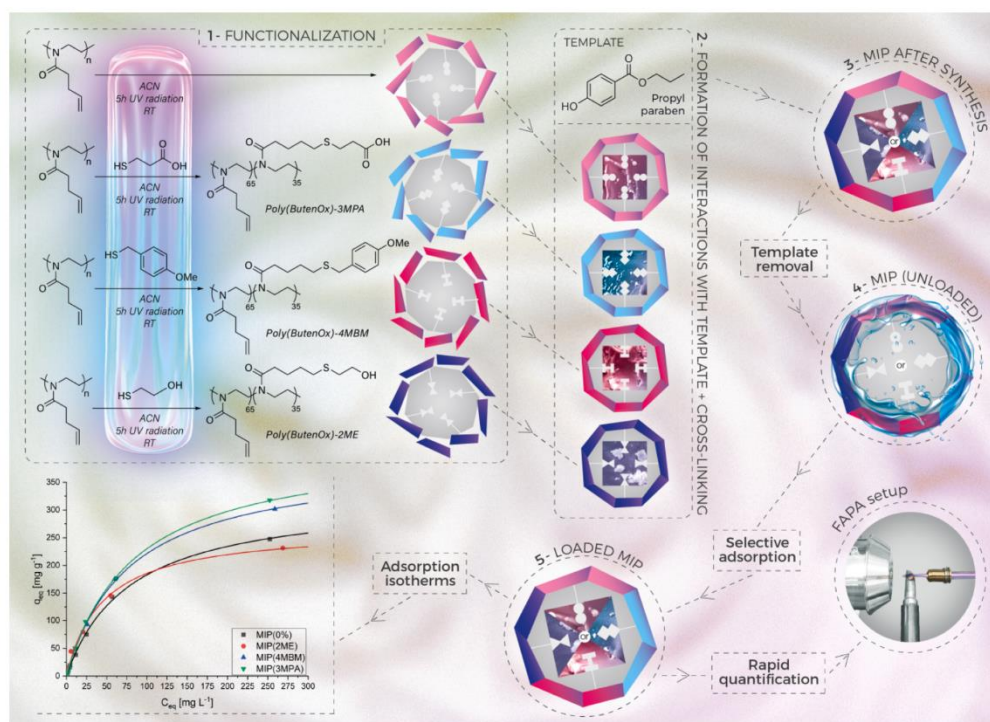


Fig. 1. The graphical summary of the research carried out.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and chemicals

All following chemicals were used in the state they were purchased: pent-4-enoic acid ( $\geq 97\%$ , Sigma-Aldrich), thionyl chloride (97%, Sigma-Aldrich), 2-chloroethylamine hydrochloride ( $> 98\%$ , TCI), triethylamine (TEA,  $\geq 99.5\%$ , TCI Europe), methyl *p*-toluenesulphonate (MeOTs, 98%, Sigma-Aldrich), 2-mercaptoethanol (2ME,  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), 4-methoxybenzyl mercaptan (4MBM, 96%, AmBeed), 3-mercaptopropionic acid (3MPA,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (IRGACURE 2959, 98%, Sigma-Aldrich), propyl 4-hydroxybenzoate (PrP, 99.87%, AmBeed), benzyl 4-hydroxybenzoate (BzP,  $> 98\%$ , TCI), butyl 4-hydroxybenzoate (BuP,  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich), 2,2'-(ethylenedioxy)-diethanethiol ( $> 95\%$ , Sigma-Aldrich). All of the other used solvents were of HPLC grade: acetonitrile (ACN, 99.9%, J.T.Baker), chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\geq 99.8\%$ , Sigma-Aldrich), dichloromethane (DCM,  $\geq 99.8\%$ , Honeywell), methanol (MeOH,  $\geq 99.9\%$ , Sigma Aldrich), *N*-dimethylformamide (DMF, 99.9%, Chemsolve). Deuterated solvent for  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy: dimethylsulfoxide- $d_6$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 99.8%, Deutero GmbH).

### 2.2. Instrumentation

UV-Vis measurements were performed using a Thermo Scientific Evolution 220 UV-Vis spectrophotometer, analyzing samples in quartz cuvettes with a 1.0 cm path length across the wavelength range of 200 to 800 nm.

$^1\text{H}$  NMR spectra were obtained using a Bruker Avance 600 MHz spectrometer. Chemical shifts ( $\delta$  values) were referenced to the residual solvent peaks of  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (2.50 ppm) and  $\text{H}_2\text{O}$  (3.33 ppm).

HPLC measurements were performed using Vanquish high-performance liquid chromatograph from Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA) to determine the concentration of the model impurity. The system was equipped with a C18 chromatographic column (Accurore C18; 2.6  $\mu\text{m}$  particle size) and a UV-Vis detector with a DAD photodiode array. The PrP concentration was determined under the following conditions: column temperature 40 °C and flow rate 0.5 mL  $\text{min}^{-1}$ . A mixture of 65% methanol and 35% water (v/v) was used as the mobile phase.

Infrared spectra were recorded using an FTIR BRUKER IFS 66/s spectrometer. KBr pellets were prepared for the measurements by mixing approximately 1.5 mg of polymer with 200 mg of KBr. The resulting powder was analyzed using FTIR over a measurement range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

Scanning electron microscopy was performed on a Quanta 250 FEG (FEI) scanning electron microscope.

Thermogravimetric analyses were conducted utilizing a Setaram Setsys 1200 instrument. The samples underwent heating in a nitrogen stream at a rate of 10 °C per minute.

ESI-MS spectra of the analyte solutions were recorded using Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer. The samples were injected into the spectrometer using a syringe pump at a flow rate of 10  $\mu\text{L}$  per minute into the ion source. The negative polarization mode was used to record the data. The detection range, set from 100 to 1000  $m/z$ , included a capillary voltage of 4.5 kV.

FAPA-MS spectra were obtained with a Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer (MS) equipped with a NOVA011 flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) ambient plasma ion source. The temperature of the sample holder during measurement gradually rose to 400 °C to ensure the desorption of the adsorbed analytes. The capillary voltage was set to 1 kV, and a helium flow of 3 L per minute was maintained for the FAPA ion source to generate plasma.

### 2.3. Synthesis

#### 2.3.1. Pent-4-enoyl chloride

In a 250 mL round-bottomed flask equipped with a reflux condenser, pent-4-enoic acid (24.5 g, 25.0 mL, 244.7 mmol, 1 eq) was dissolved in 150.0 mL of dry DCM. Then, the mixture was treated with a catalytic amount of DMF (0.9 g, 0.95 mL, 12.2 mmol, 0.05 eq), and subsequently, the thionyl chloride (34.9 g, 21.3 mL, 293.6 mmol, 1.2 eq) was added dropwise under vigorous stirring. The reaction medium was led open to the air to  $\text{SO}_2$  and HCl sustained release but a calcium chloride dry finger was used to shield the reaction from water. After 2 h stirring at the solvent's reflux temperature, the solvent and excess of thionyl chloride were removed under reduced pressure. The remaining yellowish oil received with a 90% yield (26.1 g) was used without further purification.

#### 2.3.2. *N*-(chloroethyl)-4-pentenamide

In a 1 L round-bottomed flask, a pent-4-enoyl chloride (26.1 g, 220.1 mmol, 1 eq) was dissolved in 250.0 mL of dry DCM. Then, the 2-chloroethylamine hydrochloride (25.5 g, 220.1 mmol, 1 eq) was added, and the mixture was ice-cooled. Over a period of 1 h, the triethylamine (TEA, 66.8 g, 92.0 mL, 660.3 mmol, 3 eq) was added drop-by-drop with simultaneous vigorous stirring at 0 °C under an argon atmosphere. After additional stirring for 30 min in a cooling bath, the mixture was allowed to come to room temperature and remain stirring overnight. Subsequently, the organic layer was separated and washed with 100.0 mL of water and brine. The combined organic fractions were dried over sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), and the solvent was evaporated to obtain *N*-(chloroethyl)-4-pentenamide as a brown oil in 84% yield (29.8 g, 184.9 mmol).

#### 2.3.3. 2-(3-butenyl)-2-oxazoline

In a 250 mL round-bottomed dried flask a *N*-(chloroethyl)-4-pentenamide (29.8 g, 184.9 mmol, 1 eq) was dissolved in 75.0 mL of dry MeOH. To this mixture, a solution of KOH (31.1 g, 554.7 mmol, 3 eq) in 75.0 mL of dry MeOH was added dropwise. The reaction mixture was stirred overnight under a reflux condenser at 70 °C under a nitrogen atmosphere. After overnight stirring, the salt was filtered off, and the remaining solution was concentrated using a vacuum. The product was vacuum distilled to give 2-(3-butenyl)-2-oxazoline as a colorless liquid in 34% yield (10.6 g).

#### 2.3.4. Poly-(2-butenyl-2-oxazoline)

In a microwave vial, the 2-(3-butenyl)-2-oxazoline (4.41 g, 4.5 mL, 35.2 mmol, 1 eq) was dissolved in acetonitrile (4.3 mL) to obtain a 4 M solution. Then, methyl *p*-toluenesulfonate (0.33 g, 266.4  $\mu\text{L}$ , 1.76 mmol, 0.2 eq) was added to the solution. The solution was sonicated and subsequently polymerized in a microwave for 8 min. at 140 °C. After that, the polymer was terminated with a 1 M solution of KOH in MeOH (300  $\mu\text{L}$ ) at 0 °C and stirred overnight at room temperature. After stirring overnight, the polymer was purified by precipitation in cold diethyl ether. After drying overnight in a vacuum oven, the poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)) was obtained as a sticky orange substance (1.5 g).

#### 2.3.5. Poly(ButenOx) functionalization

Poly(ButenOx) was functionalized using the stoichiometric procedure to obtain polymers with 35% degrees of 2ME, 4MBM, or 3MPA modification. To the poly(ButenOx) (2.5 g, 20 mmol), dissolved in acetonitrile (60.0 mL) in a round-bottomed flask, an appropriate amount of 2ME/4MBM/3MPA was added (603  $\mu\text{L}$ , 964  $\mu\text{L}$ , and 603  $\mu\text{L}$ , respectively). The solution underwent 20 min of sonication to achieve clarity before the addition of Irgacure 2959 (22.5 mg). The resulting mixture was then exposed to UV light (365 nm) for 4 h while being stirred. Following this, the solvent was evaporated, and the product was purified by precipitating it in cold diethyl ether. After drying overnight in a

vacuum oven, the functionalized poly(ButenOx) derivatives were obtained as sticky orange substances with yields of approximately 90 %.

The  $^1\text{H}$  NMR spectra of poly(ButenOx) functionalized with 2ME, 4MBM, or 3MPA, denoted as poly(ButenOx)-2ME, poly(ButenOx)-4MBM, and poly(ButenOx)-3MPA, respectively, are presented in Fig. S1–S3 in the Supplementary Information (SI).

Poly(ButenOx)-2ME:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH2), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH2-CH2), 2.70–2.62 (br, 4H, –S-CH2-CH2–), 2.56–2.07 (br, 4H, –CH2-CH2–), 1.63–1.44 (br, 4H, –CH2-CH2-S–).

Poly(ButenOx)-4MBM:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH2), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH2-CH2), 2.70–2.62 (br, 4H, –S-CH2-CH2–), 2.56–2.07 (br, 4H, –CH2-CH2–), 1.63–1.44 (br, 4H, –CH2-CH2-S–).

Poly(ButenOx)-3MPA:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH2), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH2-CH2), 2.70–2.62 (br, 4H, –S-CH2-CH2–), 2.56–2.07 (br, 4H, –CH2-CH2–), 1.63–1.44 (br, 4H, –CH2-CH2-S–).

To determine the actual degree of functionalization, the intensity of the signal from the backbone side-chain of poly(ButenOx) at 2.56–2.07 ppm was compared to the reference signal intensity at 1.63–1.44 ppm.

### 2.3.6. MIPs and NIPs synthesis

Synthesis of MIPs imprinted with PrP was carried out using non-functionalized poly(ButenOx) and poly(ButenOx) partially functionalized with 2ME/4MBM/3MPA. A certain amount of these polymers (2 g) was dissolved in methanol (15 mL). Subsequently, to this solution, an appropriate amount of PrP has been added (0.25 eq of the molar amount of cross-linker). A cross-linking agent, 2,2'-(ethylenedioxy)-diethanethiol, was then introduced, with the amount calculated to ensure that the terminal thiol groups would react with the remaining double bonds in the polymer structure. The exact quantities of the reagents used are detailed in Table 1. The mixture was sonicated, followed by the addition of Irgacure 2959 (22.5 mg). The mixture was then placed in a 70 °C preheated oil bath and subjected to UV (365 nm) irradiation for 6 h. Afterward, the cross-linked polymer was placed in a vacuum oven to remove the residual solvent. The resulting orange solid materials were ground to the desired particle size and purified by washing. NIPs were synthesized using the same procedure but without the addition of the PrP template.

Subsequently, the templates were removed by dialysis using MeOH:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (90:10) solution for 24 h, followed by dialysis in MeOH for an additional 2 days. This process yielded orange solid materials. The materials were denoted as MIP(0 %), MIP(2ME), MIP(4MBM), and MIP(3MPA) for non-functionalized MIPs and those functionalized with 2ME, 4MBM, and 3MPA, respectively. For the NIPs, the same naming convention was used, but MIP was replaced with NIP.

### 2.4. Swelling behavior

The swelling rate (SR) was determined by immersing 10 mg of dried MIPs or NIPs in 50 mL of deionized water at room temperature for 24 h to allow swelling equilibrium to be reached. After the designated time, the swollen polymer was separated using filter paper and weighed. The SR of the polymer was calculated using the formula:

$$\text{SR} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

where  $W_s$  and  $W_d$  represent the masses [g] of the swollen and dried particles, respectively. Each experiment was conducted in triplicate.

## 2.5. Adsorption studies

### 2.5.1. Adsorption isotherms

The adsorption behavior of MIPs and NIPs was investigated through batch experiments conducted at room temperature. Adsorption isotherms were established to characterize the adsorption process at equilibrium. In these experiments, samples containing 10 mg of either MIPs or NIPs were equilibrated for 48 h under ambient conditions with 10 mL of a chloroform or methanol solution containing various mass concentrations of PrP, ranging from 0.005 to 0.5 mg mL<sup>-1</sup>. The HPLC measurements were performed both, before and after the adsorption process to determine the concentration of PrP. The amount of adsorbed PrP ( $q_{eq}$ ; mg/g) was calculated using the following equation:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (2)$$

In this equation  $q_{eq}$  [mg/g] is the PrP amount adsorbed,  $C_0$  is the initial concentration of a PrP solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $C_{eq}$  is the equilibrium concentration of a PrP solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $V$  is the volume of a PrP solution [mL], and  $m$  is the polymer (MIPs/NIPs) mass [g].

### 2.5.2. Adsorption kinetics

In the adsorption kinetic studies, 10 mg of appropriate MIPs or NIPs were dispersed in 10 mL of PrP solution in acetonitrile:water (1:1) (0.1 mg mL<sup>-1</sup>) solution at ambient conditions. At specified time intervals, aliquots were withdrawn from the prepared mixtures. Then, the collected samples were measured using HPLC. The adsorption kinetics experiments were investigated for all MIPs and NIPs. The amount of PrP adsorbed at time  $t$ , ( $q_t$ ; mg/g) was calculated using the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

In this equation  $q_t$  [mg/g] is the PrP amount adsorbed at time  $t$  [h],  $C_0$  is the initial concentration of a PrP solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $C_t$  is the propyl 4-hydroxybenzoate concentration at time  $t$  [h],  $m$  is the polymer (MIPs/NIPs) mass [g], and  $V$  is the volume of an PrP solution [mL].

### 2.5.3. Adsorption thermodynamics

Thermodynamic adsorption studies were conducted by equilibrating sets of samples at different temperatures. The samples containing 10 mg of MIPs or NIPs were mixed with 10 mL of chloroform solution containing PrP at an initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup>. The experiments were carried out at temperatures 20, 40, and 60 °C. Following 24 h of shaking to reach equilibrium, the samples underwent HPLC analysis.

### 2.5.4. pH impact on the adsorption

To investigate the impact of pH on the adsorption process, samples were equilibrated under various pH conditions. Each sample, consisting of 10 mg of MIPs or NIPs, was mixed with 10 mL of acetonitrile:water (1:1) PrP solution at an initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup>. The pH of the solutions was then adjusted to 2, 4, 6, 8, and 10 using 0.1 M HCl or 0.1 M NaOH solutions. HPLC was employed to measure the PrP concentrations both before and after adsorption.

### 2.5.5. Selectivity

Selectivity measurements were conducted to evaluate the affinity of the synthesized MIPs for their target molecules. BeP and BuP were used as structurally similar analogs to PrP. To assess selectivity, 10 mg of the

**Table 1**  
Experimental quantities used for MIPs synthesis.

Material abbreviation	Modification [%]	Template amount [mg]	Cross-linker amount [ $\mu\text{L}$ ]
MIP(0 %)	0 %	285	1288
MIP(2ME)	35 %	229	537
MIP(4MBM)	35 %	195	514
MIP(3MPA)	35 %	209	539

respective MIPs and NIPs were immersed in 10 mL of a methanolic solution containing equimolar concentrations of all of the analytes (each at a final concentration of 0.1 mM in the mixed samples). After a 24-hour equilibrium period, the concentrations of all analytes were measured using ESI-MS before and after adsorption.

#### 2.5.6. Reusability

The reusability test was conducted through adsorption/desorption cycles. Adsorption and desorption experiments were conducted in 24-hour intervals with samples comprising 10 mg of MIPs and 10 mL of a PrP solution in acetonitrile:water (1:1). The initial concentration was 0.1 mg mL<sup>-1</sup>. Following each adsorption phase, the solid phase was washed sequentially with a 0.01 M HCl solution and then with pure solvent, followed by drying. HPLC was employed to measure PrP concentrations before and after each adsorption step. The reusability of the adsorbents was evaluated through five consecutive adsorption/desorption cycles using the same material.

#### 2.5.7. FAPA-MS

MIPs and NIPs were analyzed using the FAPA-MS technique following the methodology previously established by our group [92–94]. To determine the linearity and detection limit of this technique, 10 mg of each polymer were equilibrated with 10 mL of PrP acetonitrile solutions at concentrations of 1 nM, 5 nM, 10 nM, 50 nM, 100 nM, 500 nM, 1 μM, 5 μM, 10 μM, 50 μM, and 100 μM. After 24 h, the solid polymers were analyzed using the FAPA-MS setup. The total analysis time was approximately 5 min. For the PrP solutions, 10 μL of each analyte solution was placed inside the sample holder.

#### 2.5.8. Real-life sample experiments

To establish the accuracy of the analytical procedure, measurements for matrix effects and recovery were performed. The real samples tested in this procedure were river water samples collected from the Warta River. PrP solutions with a concentration of 0.01 mg mL<sup>-1</sup> were prepared by mixing river water and methanol in a 50:50 ratio. To each 10 mL of the prepared solution, 10 mg of each MIP was added. After allowing adsorption to reach equilibrium over 24 h, the solid materials were dried and analyzed using the FAPA-MS setup. Blank experiments, using solutions prepared without PrP, were conducted as references.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Materials synthesis

The application of poly(ButenOx) for the synthesis of MIPs facilitates rapid and straightforward functionalization using the thiol-ene click reaction. This reaction occurs relatively quickly, yields high results, and does not produce any by-products. Additionally, poly(ButenOx) itself possesses a well-defined structure as it is synthesized via cationic ring-opening polymerization (CROP). This method yields well-defined linear polymer chains of specified length, ensuring that subsequent functionalization occurs uniformly across all positions in the chain and consistently among all chains. Such uniformity fosters the establishment of consistent interactions with template molecules, ensuring the formation of a regular polymeric network around the template during MIP formation.

Functionalization of poly(ButenOx) was conducted at a 35 % degree using 2ME, 4MBM, and 3MPA to introduce hydroxyl, 4-methoxybenzyl, and acidic groups, respectively, into the poly(ButenOx) structure. This method enables the investigation of how these structural modifications in the polymer side chains affect the final MIPs' adsorption properties towards the PrP template. It is hypothesized that hydroxyl or carboxyl groups can form hydrogen bonds with the phenol groups in the template structure, whereas the 4-methoxybenzyl unit, due to its similarity to the template molecule, may engage in π-π stacking interactions.

A 35 % functionalization degree was chosen based on previous

investigations and literature data, which suggest that a high content of functional units can disrupt the MIPs structure, negatively impacting their adsorption properties and selectivity factor. [95]. The remaining 65 % of double bonds in the poly(ButenOx) structure were cross-linked using 2,2'-ethylenedioxy diethanethiol. This cross-linking agent is a dithiol analogue of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), the most commonly used cross-linker in the preparation of methacrylate-based MIPs. To evaluate the effects of functionalization, corresponding non-imprinted polymers (NIPs) with the same degree of functionalization were synthesized. These NIPs serve as controls for assessing selective versus non-selective adsorption properties.

#### 3.2. MIPs characterization

The differentiation of MIP materials was based on the type of functionalization applied, while maintaining a constant degree of functionalization. Poly(ButenOx) formed the core of all materials, providing a consistent main structure. Variations in functionalization led to slight differences in the IR spectra for each material (Fig. S4 in SI). The IR spectra consistently exhibit characteristic absorption bands at 2927 cm<sup>-1</sup> (ν C-H asymmetric), 2860 cm<sup>-1</sup> (ν C-H symmetric), 1641 cm<sup>-1</sup> (ν N-C = O, strong band), 1421 cm<sup>-1</sup> (δ C-H), and 1229 cm<sup>-1</sup> (ν C-N). For each material, regardless of the functionalizing reagent used, the MIP loaded materials show changes in the IR spectra due to the adsorption of the template used in this study: PrP. These changes are evidenced by the appearance of additional signals at 1750 cm<sup>-1</sup>, 1514 cm<sup>-1</sup>, 1273 cm<sup>-1</sup>, and 774 cm<sup>-1</sup>. The presence of these signals confirms the adsorption of PrP molecules by the MIP-loaded materials for each type of functionalization. As mentioned, differences in the IR spectra of the materials arise both from the incorporation of the template in the structure of the template-loaded MIPs and from the use of different functionalizing reagents. Specifically, in materials functionalized with 2ME, we observe an extension of the signal at 3550 cm<sup>-1</sup>, indicating the presence of additional hydroxyl groups capable of forming hydrogen bonds within the structure. For materials functionalized with 3MPA, additional signals are detected, notably at 1729 cm<sup>-1</sup> (ν C = O, carboxylic group). In contrast, materials functionalized with 4MBM show signals in the aromatic region, particularly at 1550 cm<sup>-1</sup>. This effect is especially pronounced in the MIP-loaded materials, where the aromatic signals from the functionalization overlap with those from the template, resulting in an extensive and prominent aromatic region.

Exemplary SEM images of all MIPs and NIPs are presented in Figs. S5 and S6 in the SI, respectively. The non-functionalized materials, MIP(0 %) and NIP(0 %), exhibit numerous irregularities within their structure, suggesting a more developed specific surface area. In contrast, all functionalized materials, both MIPs and NIPs, display a smoother surface with significantly fewer irregularities. This observation suggests that the presence of functional groups not only alters the materials' affinity towards PrP molecules but also influences the interactions among the polymer chains. The results imply that the functionalized materials exhibit stronger inter-chain interactions, resulting in a smoother surface as observed in the SEM micrographs. Interestingly, no significant differences are observed between MIPs and their corresponding NIPs, indicating that the presence of template molecules in the reaction mixture has a negligible effect on the surface structure of the obtained materials. This finding aligns with recent research, which suggests that the molecular cavities formed within the MIP structure are too small to be detected using electron microscopy [96].

The thermogravimetric analysis (TGA and DTG) of MIP(0 %), MIP(2ME), MIP(4MBM), and MIP(3MPA) are presented in Fig. S7 in the SI, while the results for NIP(0 %), NIP(2ME), NIP(4MBM), and NIP(3MPA) are shown in Fig. S8 in the SI. This analysis allows us to determine the temperature stability of the obtained adsorbents. For both non-functionalized MIPs and NIPs, as well as MIPs and NIPs functionalized with 2ME and 4MBM, a single major decomposition step is observed in both the TGA and DTG curves. This main step starts around 310 °C and

ends at approximately 420 °C, corresponding to the complete decomposition of the polymer structure, as the remaining mass for all examined materials is no higher than 10 % of the initial sample mass. The almost identical behavior of MIPs and NIPs functionalized in the same way aligns with the expectation that their temperature stability should be similar. In contrast, materials functionalized with 3MPA exhibit a different behavior, with two decomposition steps observed for both MIP and NIP. The first step starts at approximately 230 °C and ends around 310 °C, corresponding to around a 25 % initial mass loss for both MIP and NIP. This step is presumably associated with the partial oxidation and decomposition of the functional groups introduced during functionalization with 3MPA. The presence of oxygen atoms in these groups likely leads to their relatively rapid decomposition at elevated temperatures. The second decomposition step, consistent with the step observed for the previously described materials, starts at approximately 320 °C and ends at around 430 °C, corresponding to almost complete decomposition of the polymer structure, with the remaining mass not exceeding 15 % of the initial sample mass.

Swelling rates of the studied MIPs and NIPs were investigated to assess differences in cross-linking degree and hydrophilicity arising from the presence of functional groups introduced during the functionalization process. The results are summarized in Table S1 in the SI. All materials exhibited relatively similar swelling rates, ranging from 10.0 % to 17.2 %. For MIPs and NIPs with the same type of functionalization, nearly identical swelling rates were observed, particularly when considering the uncertainties of the measured values. Furthermore, the minimal differences between materials with different functionalization suggest that the cross-linking degree is nearly uniform across the materials, and the slight variations in water adsorption can be attributed to differences in functionalization. This is especially evident for the 2ME and 3MPA functionalizations, which introduce hydroxyl and carboxyl functional groups, respectively. These functional groups interact more readily with water molecules and, as expected, impart higher hydrophilicity to the materials. Consequently, the materials with these functionalizations exhibit the highest swelling rates among the studied samples. However, as noted, the overall differences in swelling rates remain relatively small.

### 3.3. Adsorption isotherms

One of the most important parameters in the adsorption process is the amount of a particular adsorbate that can be adsorbed at a defined concentration. This parameter, denoted  $q_{eq}$ , represents the quantity of the adsorbate that can be adsorbed per unit mass of the adsorbent. Adsorption occurs until equilibrium is reached, and obtaining data at different adsorbate concentrations allows for the estimation of an adsorption isotherm. This isotherm provides valuable information about the effectiveness of the adsorbent under investigation. The obtained data can be further analyzed using various adsorption models to calculate additional parameters that characterize the adsorption process. Fig. 2

presents the adsorption isotherms obtained for all investigated MIPs and NIPs. The data were analyzed using the Langmuir, Freundlich, and Sips (Langmuir-Freundlich) adsorption models.

The Langmuir adsorption isotherm equation is mathematically expressed as:

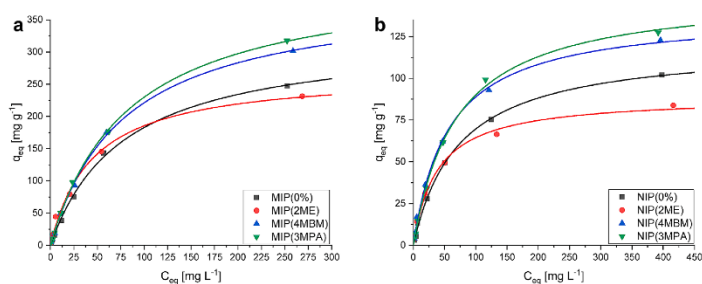
$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \quad (4)$$

In this equation,  $C_{eq}$  [mg/L] represents the equilibrium concentration of PrP,  $q_{eq}$  [mg/g] is the amount of PrP adsorbed,  $q_m$  [mg/g] denotes the maximum adsorption capacity, and  $K$  [L/mg] is the binding equilibrium constant.

The Langmuir adsorption parameters  $q_m$ ,  $K$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ) are summarized in Table 2. For all NIPs, the  $R^2$  values obtained are higher than 0.99, clearly indicating that the Langmuir adsorption model fits the obtained adsorption data well. For all MIPs except MIP(4MBM), the  $R^2$  values are equal to or higher than 0.99, which also confirms that the Langmuir adsorption model can be effectively applied for characterizing the adsorption data. For MIP(4MBM), a slightly worse fit is observed, as the  $R^2$  value is 0.985. However, this result still suggests that the Langmuir model can be effectively used to characterize the adsorption data obtained for MIP(4MBM). The obtained results align with expectations that non-selective adsorption occurring in NIPs and partially in MIPs happens without any additional interactions between the adsorbate molecules. Moreover, selective adsorption that exclusively occurs on MIPs, particularly within their molecular cavities, also proceeds without interactions between adsorbate molecules, as the molecular cavities shield the molecules from each

**Table 2**  
Langmuir and Freundlich adsorption data for PrP adsorption.

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ [mg/g]	$K$	$R^2$	$K_f$ [mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> ]	$1/n$	$R^2$
MIP(0 %)	338 ± 23	0.0111 ± 0.0007	0.990	4.54 ± 0.31	0.795 ± 0.055	0.969
MIP(2ME)	263 ± 18	0.0255 ± 0.0017	0.994	8.47 ± 0.59	0.667 ± 0.046	0.947
MIP(4MBM)	386 ± 27	0.0136 ± 0.0009	0.985	7.07 ± 0.49	0.731 ± 0.051	0.984
MIP(3MPA)	434 ± 30	0.0108 ± 0.0007	0.991	5.76 ± 0.40	0.793 ± 0.055	0.970
NIP(0 %)	121 ± 8	0.0130 ± 0.0009	0.991	2.53 ± 0.17	0.683 ± 0.047	0.943
NIP(2ME)	90.5 ± 6	0.0265 ± 0.0018	0.998	4.21 ± 0.29	0.559 ± 0.039	0.937
NIP(4MBM)	138 ± 9	0.0189 ± 0.0013	0.997	4.35 ± 0.30	0.622 ± 0.043	0.949
NIP(3MPA)	151 ± 10	0.0141 ± 0.0009	0.996	3.32 ± 0.23	0.679 ± 0.047	0.959



**Fig. 2.** Adsorption isotherms of PrP adsorption on (a) MIPs and (b) NIPs.

other. The comparison of adsorption efficacy between different adsorbents can be made by comparing their maximum adsorption capacities, represented by the  $q_m$  parameter. The  $q_m$  values obtained for MIPs are approximately three times higher than those for their corresponding NIPs. This clearly proves that the imprinting process was successful and that the imprinted polymers possess much higher adsorption properties than their non-imprinted counterparts. Functionalization significantly impacts both MIPs' and NIPs' adsorption properties, depending on the functional reagent used. The introduction of hydroxyl groups with 2ME generally lowered the  $q_m$  values of both MIPs and NIPs compared to their non-functionalized counterparts. On the other hand, the  $K$  values, which reflect binding equilibrium constants and provide insights into adsorbent affinity, increased significantly after this functionalization. This result suggests that hydroxyl-functionalized MIP and NIP possess lower maximum adsorption capacities towards PrP than non-modified materials. However, their higher binding equilibrium constants after functionalization indicate stronger interactions between the molecular cavities and PrP molecules. Introducing 4MBM molecules into the adsorbents' structure increases  $q_m$  values for both MIP and NIP. This result suggests that introducing molecules similar in structure to PrP increases these materials' maximum adsorption capacities towards PrP. Regarding the  $K$  parameter, a noticeable increase in its value is observed for both MIP and NIP, although this increase is much lower than that observed with 2ME functionalization. Finally, the introduction of carboxylic groups during functionalization with 3MPA led to the highest increase in  $q_m$  values for both MIP and NIP compared to non-functionalized adsorbents. This result indicates that introducing carboxylic groups leads to the formation of hydrogen bonds with PrP molecules, which have the most significant impact on adsorbents' maximum adsorption capacities. On the other hand, a negligible change in  $K$  values is observed, suggesting that this functionalization does not significantly influence the affinity of molecular cavities towards PrP molecules.

The  $q_m$  values obtained for PrP adsorption using the functionalized poly(ButenOx)-based MIPs are higher than those reported for various other materials, including carboxymethylcellulose/hydrotalcite bio-nanocomposites (19.01 mg/g) [97], porous N-doped graphene-based NiO composite (8.42 mg/g) [98], magnetic nanoparticles with a phenyl group (PS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (3.5421 mg/g) [99], and chitosan-coated activated carbon (256 mg/g) [100]. Additionally, the  $q_m$  values obtained for the reported MIPs are comparable to those reported for core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@COFs nanospheres (500 mg/g) [101].

The equation of the Freundlich adsorption model is expressed as follows:

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (5)$$

In this equation,  $q_{eq}$  [mg/g] is the amount of PrP adsorbed,  $C_{eq}$  [mg/L] is the PrP equilibrium concentration, and  $K_f$  and  $1/n$  are the Freundlich parameters.

The Freundlich adsorption parameters, particularly  $K_f$ ,  $1/n$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table 2. For all materials, the  $R^2$  values are notably lower than those obtained for the Langmuir model, ranging from 0.937 to 0.984. This result corroborates previous observations that the experimental data is better characterized by the Langmuir adsorption model. Nevertheless, the  $R^2$  values obtained for the Freundlich model suggest that it can partially describe the experimental data for PrP adsorption. The parameter  $1/n$  in the Freundlich adsorption model corresponds to adsorption intensity. Generally, values lower than one indicate cooperative adsorption [102]. For all adsorbents, the  $1/n$  values are significantly lower than one, confirming that the adsorption follows the Langmuir adsorption model. The  $K_f$  values in the Freundlich isotherm are related to the partition coefficient. However, comparison between different adsorbents can only be performed when the Freundlich exponent values are equal [103]. For the obtained adsorbents, the  $1/n$  values range from 0.559 to 0.795, indicating significant differences.

Therefore, direct comparison of  $K_f$  values should be avoided.

The Sips adsorption model can be mathematically expressed as:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_s C_{eq}^{1/n}}{1 + K_s C_{eq}^{1/n}} \quad (6)$$

In this equation,  $q_{eq}$  [mg/g] is the amount of PrP adsorbed,  $C_{eq}$  [mg/L] is the PrP equilibrium concentration,  $q_m$  [mg/g] is the maximum adsorption capacity, and  $K_s$  is the Sips adsorption constant.

The Sips adsorption model is a hybrid of the Langmuir and Freundlich models. At high concentrations, it approximates the Langmuir model, assuming monolayer adsorption. At low concentrations, it behaves similarly to the Freundlich adsorption model [104,105]. The parameters of the Sips adsorption model, which include  $K_s$ ,  $1/n$ ,  $q_m$  and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are summarized in Table 3. The correlation coefficients obtained for all synthesized MIPs and NIPs exceed 0.98, with most being greater than 0.99, indicating an excellent fit of the Sips adsorption model. The maximum adsorption capacities obtained for most adsorbents are relatively similar to those determined using the simple Langmuir model, suggesting that the Sips model accurately fits the data. Significant differences can be observed in the  $1/n$  parameter when compared to values calculated using the Freundlich adsorption model. The  $1/n$  values derived from the Sips model are much higher than those obtained from the Freundlich model, ranging from 0.852 to 1.14. This range indicates that for some adsorbents, cooperative adsorption should be expected rather than the regular Langmuir model. These results suggest that the Sips model generally follows the Langmuir model more closely and represents Langmuir data more accurately, while the fit of the data associated with the Freundlich model is less accurate, as evidenced by the higher deviations of these data points from those obtained using the simple Freundlich model.

The Langmuir and Freundlich isotherms obtained for adsorption from chloroform solutions were compared with those obtained from methanolic solutions. The concentrations of PrP and other experimental conditions were kept constant to assess the influence of the solvent on the adsorption process. In our studies, chloroform was primarily used as it does not form hydrogen bonds and exhibits negligible intermolecular interactions with template molecules. This characteristic theoretically highlights the interactions formed between PrP molecules and the surfaces of MIPs and NIPs. However, since the synthesis was performed in methanol, adsorption experiments were also conducted in methanol to evaluate the impact of solvent interactions, particularly the potential for intramolecular interactions with PrP. The resulting adsorption isotherms are shown in Fig. S9 in the Supplementary Information, while the Langmuir and Freundlich model data are summarized in Table S2. The results clearly indicate that the general conclusions drawn from the isotherms in chloroform remain valid for those obtained in methanol. Adsorption behavior showed a stronger correlation with the Langmuir model than with the Freundlich model. The  $q_m$  and  $K$  values derived from the Langmuir model for methanolic solutions were approximately 10 – 20 % lower for all investigated materials compared to chloroform solutions. This suggests that methanol disrupts some of the interactions between MIPs/NIPs and PrP, resulting in slightly diminished adsorption

**Table 3**  
Sips adsorption data for PrP adsorption.

Adsorbent	Sips			
	$q_m$ [mg/g]	$K_s$	$1/n$	$R^2$
MIP(0 %)	296 ± 20	0.0088 ± 0.0006	1.14 ± 0.07	0.988
MIP(2ME)	295 ± 20	0.0308 ± 0.0021	0.852 ± 0.059	0.999
MIP(4MBM)	380 ± 26	0.0114 ± 0.0007	1.04 ± 0.07	0.995
MIP(3MPA)	428 ± 29	0.0126 ± 0.0008	0.979 ± 0.068	0.993
NIP(0 %)	122 ± 8	0.0148 ± 0.0010	0.972 ± 0.068	0.999
NIP(2ME)	96.4 ± 6.7	0.0367 ± 0.0025	0.851 ± 0.059	0.995
NIP(4MBM)	147 ± 10	0.0232 ± 0.0016	0.893 ± 0.062	0.999
NIP(3MPA)	143 ± 10	0.0104 ± 0.0007	1.11 ± 0.07	0.992

performance. Nonetheless, the overall trends and relative differences between materials remain consistent, affirming the previously drawn conclusions regarding the effect of material functionalization on adsorption properties. Furthermore, the  $1/n$  values from the Freundlich isotherms were comparable between methanol and chloroform, indicating that the fundamental adsorption characteristics of the materials are largely unchanged. Major differences were observed in the Freundlich  $K_f$  values; however, due to their high dependence on  $1/n$ , direct comparisons of  $K_f$  values between different solvents should be avoided.

### 3.4. Adsorption kinetics

Adsorption kinetics were established by continuously monitoring changes in PrP concentrations during the adsorption process until the system reached equilibrium. The obtained kinetic plots for MIPs and NIPs are presented in Fig. S10 in the SI. These plots were further analyzed using the pseudo-first-order and pseudo-second-order models.

The pseudo-first-order model can be mathematically expressed as

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

In this equation,  $q_{eq}$  [mg/g] represents the amount of PrP adsorbed at equilibrium,  $q_t$  [mg/g] represents the amount of PrP adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_1$  [ $\text{h}^{-1}$ ] is the pseudo-first-order rate constant. The obtained adsorption parameters, including  $k_1$  and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table 4.

The pseudo-second-order model can be mathematically expressed as:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (8)$$

In this equation,  $q_{eq}$  [mg/g] represents the amount of PrP adsorbed at equilibrium,  $q_t$  [mg/g] represents the amount of PrP adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_2$  [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] is the pseudo-second-order rate constant. The obtained kinetic parameters, including  $k_2$  and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table 4.

For all obtained adsorbents, the  $R^2$  values obtained for the pseudo-second-order model are 0.999, indicating that this model ideally describes the adsorption data from the experiments. In contrast, the correlation coefficients for the pseudo-first-order model are much lower, ranging from 0.979 to 0.986, demonstrating a significantly poorer fit compared to the pseudo-second-order model. Consequently, the comparison of kinetic constants should focus on the  $k_2$  values. For all NIPs, except for NIP(3MPA), the  $k_2$  values are significantly higher than those for the corresponding MIPs. This aligns with the expectation that selective adsorption in molecular cavities is generally slower than non-selective surface adsorption occurring on NIPs. However, for materials functionalized with 3MPA, the effect is reversed, with higher adsorption rates observed for MIPs compared to the corresponding NIPs. This phenomenon is hypothesized to result from the rapid formation of hydrogen bonds between carboxylic groups in MIPs and phenolic groups in PrP molecules, leading to a higher rate of selective adsorption for 3MPA-functionalized MIPs.

Interestingly, a similar trend in  $k_2$  values is observed for all MIPs and

**Table 4**  
Kinetic parameters of PrP adsorption.

Adsorbent	Pseudo first order model		Pseudo second order model	
	$k_1$ [ $\text{h}^{-1}$ ]	$R^2$	$k_2$ [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	$R^2$
MIP(0 %)	0.582 ± 0.040	0.979	0.300 ± 0.021	0.999
MIP(2ME)	0.589 ± 0.041	0.986	0.244 ± 0.017	0.999
MIP(4MBM)	0.560 ± 0.039	0.980	0.224 ± 0.015	0.999
MIP(3MPA)	0.428 ± 0.029	0.982	0.450 ± 0.031	0.999
NIP(0 %)	0.609 ± 0.042	0.984	0.538 ± 0.037	0.999
NIP(2ME)	0.556 ± 0.038	0.983	0.454 ± 0.031	0.999
NIP(4MBM)	0.487 ± 0.034	0.982	0.373 ± 0.026	0.999
NIP(3MPA)	0.562 ± 0.039	0.981	0.334 ± 0.023	0.999

NIPs, except for the 3MPA-functionalized ones. The highest  $k_2$  values are found in non-functionalized materials, followed by 2ME-functionalized ones, with the lowest values in 4MBM-functionalized materials for both MIPs and NIPs. Notably, the  $k_2$  values for 3MPA-functionalized materials exhibit an opposite trend: MIP(3MPA) shows the highest  $k_2$  value among all MIPs, whereas NIP(3MPA) shows the lowest  $k_2$  value among all NIPs.

### 3.5. Adsorption thermodynamics

The thermodynamic parameters of adsorption can be estimated by conducting adsorption experiments under various temperature conditions. Consequently, the changes in enthalpy ( $\Delta H$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]), entropy ( $\Delta S$  [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]), and Gibbs free energy ( $\Delta G$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]) for the adsorption process can be calculated. The following equations are used for these calculations:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (10)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (11)$$

In these equations,  $K_d$  is the distribution coefficient,  $R$  is the gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), and  $T$  [K] is temperature of adsorption.  $C_{Ae}$  [mmol/g] represents the amount of adsorbate adsorbed, and  $C_e$  [mmol mL $^{-1}$ ] is the concentration after reaching equilibrium. The values of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were obtained using linear regression on the data from adsorption experiments conducted at different temperatures.  $\Delta G$  values were calculated for each temperature at which the experiments were performed. The resulting thermodynamic parameters are presented in Table 5.

For both MIPs and NIPs, the  $\Delta H$  values are positive, indicating that the adsorption of PrP on all adsorbents is an endothermic process. For MIPs, these  $\Delta H$  values correlate with the maximum adsorption capacities obtained from the Langmuir adsorption isotherm: the higher the maximum adsorption capacity, the more endothermic the process, which aligns with expectations. However, this correlation is not consistent across all NIPs. For instance, NIP(2ME) shows an increase in  $\Delta H$  value despite having a lower  $q_m$  parameter than NIP(0 %). Nevertheless, for the remaining NIPs, the general trend matches that of MIPs: higher  $q_m$  values result in more endothermic adsorption processes. The reason for the lack of correlation in the case of NIP(2ME) remains undetermined.

The  $\Delta S$  changes are positive for all materials, indicating an increase

**Table 5**  
Thermodynamic parameters of adsorption process.

Adsorbent	$\Delta H$ [ $\text{kJ/mol}$ ]	$\Delta S$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]	$\Delta G$ [ $\text{kJ/mol}$ ]		
			293 [K]	313 [K]	333 [K]
MIP(0 %)	12.9 ± 0.9	108 ± 7	-18.7 ± 1.3	-20.8 ± 1.4	-23.0 ± 1.6
MIP(2ME)	9.64 ± 0.67	99.1 ± 6.9	-19.4 ± 1.3	-21.3 ± 1.5	-23.4 ± 1.6
MIP(4MBM)	18.3 ± 1.2	134 ± 9	-21.1 ± 1.4	-23.9 ± 1.6	-26.5 ± 1.8
MIP(3MPA)	20.6 ± 1.4	146 ± 10	-22.3 ± 1.5	-25.1 ± 1.7	-28.2 ± 1.9
NIP(0 %)	3.91 ± 0.27	67.5 ± 4.7	-15.8 ± 1.1	-17.2 ± 1.2	-18.5 ± 1.3
NIP(2ME)	4.46 ± 0.31	70.4 ± 4.9	-16.1 ± 1.1	-17.5 ± 1.2	-18.9 ± 1.3
NIP(4MBM)	5.32 ± 0.37	75.5 ± 5.2	-16.8 ± 1.1	-18.3 ± 1.2	-19.8 ± 1.3
NIP(3MPA)	5.88 ± 0.41	78.2 ± 5.4	-17.0 ± 1.2	-18.5 ± 1.3	-20.1 ± 1.4

in randomness during the adsorption process. This effect is likely due to the release of solvent molecules from molecular cavities and the surfaces of adsorbents, suggesting that more solvent molecules are released per adsorbed PrP molecule. Similar to the  $\Delta H$  values for MIPs, the changes in  $\Delta S$  values correlate with  $q_m$  values from the Langmuir isotherm, showing that higher maximum adsorption capacities lead to greater randomness during the adsorption process. This correlation is less apparent for NIPs, particularly NIP(2ME), which again deviates from the trend.

The  $\Delta G$  values are negative for all adsorbents and all investigated temperatures, clearly showing that adsorption is a spontaneous process under the given conditions. Moreover, the spontaneity increases with rising temperatures, as indicated by more negative  $\Delta G$  values at higher temperatures. Interestingly, the correlation between  $\Delta G$  values and Langmuir  $q_m$  values observed for MIPs in the cases of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values is not present. As a result, for both MIPs and NIPs across all investigated temperatures, the same general trend is observed: the type of functionalization affects the spontaneity of the adsorption process in the following order: 3MPA > 4MBM > 2ME > no functionalization.

### 3.6. pH influence

The influence of pH on PrP adsorption on all obtained MIPs and NIPs was investigated in the pH range of 2 to 10. Lower or higher pH values were not examined because of two primary reasons: firstly, the slow decomposition of the adsorbents occurs outside this range, and secondly, such extreme pH values are rarely encountered in environmental samples, which are the intended application for these materials. The plots illustrating the dependence of adsorption capacity versus pH of the solution are presented in Fig. 3.

The highest adsorption capacities for both MIPs and NIPs were observed at pH 6. For all materials, deviations from pH 6, either towards more acidic or more alkaline conditions, resulted in a significant decrease in the equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$ ). Notably, the decline in  $q_{eq}$  was more pronounced in acidic conditions than in alkaline conditions.

Interestingly, non-functionalized adsorbents and those functionalized with 4MBM and 2ME displayed similar changes in  $q_{eq}$  with variations in solution pH. Conversely, both MIPs and NIPs functionalized with 3MPA showed a more pronounced response to pH changes, with a greater reduction in adsorption capacity at both low and high pH values compared to other adsorbents. This effect is presumably due to the presence of carboxylic groups in the structure of these materials, which can more readily undergo protonation and deprotonation reactions as the solution pH changes. These reactions alter the structure of the functional groups responsible for interactions with PrP, thereby significantly reducing adsorption properties.

### 3.7. Selectivity

Selectivity in this study was evaluated by immersing MIPs and NIPs

in an equimolar solution containing the target analyte (PrP) and its structural analogues, BuP and BzP. The equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$ ) values were recalculated in mmol/g to facilitate better comparison across different adsorbates. To quantify selectivity, these values were normalized by dividing each by the lowest  $q_{eq}$  value obtained for the respective adsorbent among all three adsorbates. The resulting selectivity factors are presented in Table 6. In this method, a selectivity factor of one corresponds to the adsorbate with the lowest affinity for the specific adsorbent, whereas values greater than one indicate the relative preference of the adsorbent for other analytes.

The results clearly indicate that all adsorbents exhibit the lowest affinity for BzP, which is expected given BzP's structural dissimilarity to PrP compared to BuP. All MIPs demonstrated relatively high selectivity towards PrP, with selectivity factors ranging from 2.86 to 3.72, and much lower selectivity for BuP, with values between 1.13 and 1.48. Notably, the highest selectivity towards PrP was observed in MIP (3MPA), suggesting that the high selectivity in this case is consistent with the highest maximum adsorption capacity observed for this material. Conversely, MIP(2ME), which exhibited the second-highest selectivity, had the lowest maximum adsorption capacity among the MIPs studied. This result is likely due to the high Langmuir constant ( $K$ ) value associated with MIP(2ME), indicating a strong binding affinity for PrP despite its lower maximum adsorption capacity.

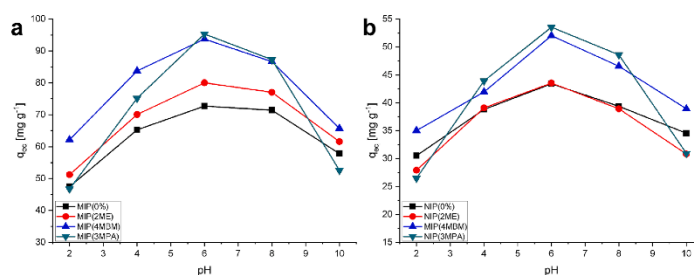
A similar trend was observed for NIPs, where the selectivity factors for PrP were lower than those for MIPs, ranging from 1.31 to 1.59. Nevertheless, NIP(2ME) displayed the highest affinity for PrP, which also correlates with its high  $K$  value from the Langmuir adsorption isotherm. Additionally, NIP(2ME) showed the lowest selectivity factor for BuP, indicating a preference for PrP over other competing molecules, despite having the lowest maximum adsorption capacity among the NIPs studied.

In summary, the results demonstrate that the type of functionalization significantly influences not only the maximum adsorption capacity but also the selectivity toward the target compound. Achieving high maximum adsorption capacities does not necessarily guarantee high

**Table 6**

Selectivity measurement results: the selectivity factor is determined by dividing the  $q_{eq}$  values of each adsorbate by the  $q_{eq}$  value of the adsorbate with the lowest adsorption.

Adsorbent	Selectivity factor		
	propylparaben	butylparaben	benzylparaben
MIP(0 %)	2.86	1.33	1.00
MIP(2ME)	3.55	1.13	1.00
MIP(4MBM)	3.34	1.48	1.00
MIP(3MPA)	3.72	1.47	1.00
NIP(0 %)	1.31	1.28	1.00
NIP(2ME)	1.59	1.22	1.00
NIP(4MBM)	1.42	1.39	1.00
NIP(3MPA)	1.46	1.37	1.00



**Fig. 3.** The influence of pH on PrP adsorption obtained for (a) MIPs and (b) NIPs.

selectivity. For MIPs, functionalization with 3MPA resulted in both high maximum adsorption capacity and high selectivity. However, functionalization with 2ME, despite yielding lower maximum adsorption capacity, provided high selectivity factors, which could be advantageous for analytical applications.

### 3.8. Adsorption/desorption studies

Adsorption/desorption studies are essential for evaluating the effectiveness of materials in continuous use, particularly by assessing their performance across successive adsorption and desorption cycles. The reusability of the synthesized MIPs was tested over five consecutive adsorption/desorption cycles. After each cycle, the equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$ ) was measured, with the results presented in Table S3 of the SI. The  $q_{eq}$  values showed a maximum decrease of less than 8 % over the five cycles, indicating that the MIPs maintain robust structural stability during repeated use. These findings highlight the suitability of MIPs for continuous adsorption/desorption processes, suggesting their potential as promising candidates for water purification systems. Consequently, these materials may have applications not only in analytical settings but also in the removal of specific organic contaminants from wastewater and groundwater.

### 3.9. FAPA

The FAPA ionization source, when combined with mass spectrometry, can be effectively utilized for the detection and quantification of PrP in various samples. In this study, FAPA-MS was employed for the direct quantification of PrP adsorbed by MIPs and NIPs. The setup includes a thermal heater, which rapidly heats the samples, leading to both the thermal evaporation of PrP molecules and the thermal decomposition of the adsorbent structures. The resulting vapors containing PrP molecules then enter the FAPA ion stream, which flows above the thermal heater. Within the ion stream, PrP molecules are ionized due to interactions with charged molecules, and the ionized PrP molecules are subsequently introduced into the MS inlet. Once inside the MS system, the PrP ions are analyzed using conventional MS techniques. To minimize noise caused by the presence of other ions, such as those generated by the thermal decomposition of adsorbents, extracted ion chromatograms (EICs) are recorded. These EICs enable continuous monitoring of the intensities of specific ions, particularly the PrP ion, which is detected at  $m/z$  179 in negative ion mode. The EICs are then integrated to facilitate the quantification process. Each sample's quantification is performed in triplicate, and the average integrated EIC value is used for quantitative analysis.

To conduct the analysis, each material was immersed in solutions containing varying concentrations of PrP, allowing the establishment of a correlation between the concentration of PrP and the MS response. To determine the limit of detection (LOD), background intensity at  $m/z$  179 was measured in the absence of PrP by placing either MIPs or NIPs in pure solvent and conducting five measurements to obtain mean values and standard deviations. The LOD was defined as the lowest PrP concentration at which the EIC integration exceeded the threshold, calculated as the mean blank value plus three times the standard deviation.

The LOD depends on the amount of PrP adsorbed by each adsorbent and the efficiency of thermal desorption and ionization during FAPA-MS analysis. The LODs and linearity ranges for each adsorbent, as well as for pure PrP solution (used as a reference), are presented in Table 7. For pure PrP solutions, the worst LOD values were observed, which is expected due to the lack of preconcentration on adsorbent surfaces. However, for NIPs, a significant improvement was observed, with LODs 20 times lower than that of pure PrP solutions, approximately  $0.5 \mu\text{mol}/\text{dm}^{-3}$ . This improvement is attributed to non-selective adsorption on NIPs, resulting in a greater release of PrP during thermal desorption. Even greater enhancement in LOD values was observed for MIPs, with an LOD of  $0.1 \mu\text{mol}/\text{dm}^{-3}$ , representing a two-order-of-magnitude

**Table 7**

Results of FAPA-MS analysis.

Adsorbent	LODs [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ]	Linearity [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ]
PrP solution	10	10 – 100
MIP(0 %)	0.1	0.1 – 100
MIP(2ME)	0.1	0.1 – 100
MIP(4MBM)	0.1	0.1 – 100
MIP(3MPA)	0.1	0.1 – 100
NIP(0 %)	0.5	0.5 – 100
NIP(2ME)	0.5	0.5 – 100
NIP(4MBM)	0.5	0.5 – 100
NIP(3MPA)	0.5	0.5 – 100

improvement over pure PrP solutions and a fivefold improvement over NIPs. This enhancement is due to the superior adsorption properties of MIPs compared to NIPs. Interestingly, no significant differences were observed in LOD values between MIPs with different functionalization types, likely due to similar adsorption capacities at low concentrations.

In addition to LOD determination, the linearity range of the FAPA-MS method was also assessed. The results indicate that the lower limit of the linearity range corresponds to the LOD, while the upper limit is constant for all samples at  $100 \mu\text{mol}/\text{dm}^{-3}$ . The uniform upper limit across all samples is attributed to MS limitations, as the ion trap becomes oversaturated at higher PrP concentrations, causing a deviation from linearity in EIC integration. This analysis highlights the applicability of the FAPA-MS method, especially when combined with MIP-based preconcentration, for detecting and quantifying PrP across a broad concentration range.

The LODs achieved using the FAPA-MS method were superior to those reported for several other analytical methods, including the direct isocratic HPLC method ( $4.4 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [106], solid-phase microextraction fibers coupled to HPLC-DAD ( $0.65 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [107], reverse-phase high-performance liquid chromatographic ( $0.39 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [108], and solid-phase extraction using poly(indole-thiophene)-coated magnetic graphene oxide coupled to LC-UV ( $0.14 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [109]. The LODs were comparable to those obtained with in-tube solid-phase microextraction devices based on polyvinyl alcohol-based hydrogel sorbents ( $0.06 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [110], but slightly worse than those reported for electrochemical sensors based on polypyrrole grafted by an organic-inorganic  $\beta$ -cyclodextrin phosphomolybdate composite ( $0.04 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [111] and dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry ( $0.028 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [112].

### 3.10. Analysis of real-life samples

The analytical procedure combining FAPA-MS direct analysis with the use of MIPs for the preconcentration of PrP was applied to the analysis of environmental samples. Real-life water samples from a local river, spiked with PrP, served as the environmental sample source. These real-life samples contain additional contaminants, such as microorganisms, organic material, and salts, which are absent in laboratory-prepared samples. Consequently, performing the complete analytical procedure on these samples allows for the assessment of the influence of naturally occurring contaminants on the effectiveness of the entire analytical process.

To perform the measurements, the river water samples were spiked with PrP to reach a concentration of  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ , and this solution was used for preconcentration on MIPs. The subsequent measurements followed the same procedure as those applied in the FAPA-MS experiments. Quantification was achieved using a calibration curve generated from FAPA-MS analyses of laboratory stock solutions. The concentration values obtained from the FAPA-MS analysis of the spiked river water samples were then compared to the known amount of PrP added.

The results demonstrated excellent recovery (Table 8), with the measured concentrations within 4 % of the true value. These findings

**Table 8**  
Recovery results obtained for environmental samples.

Adsorbent	Recovery results		
	Added [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	Found [ $\mu\text{g mL}^{-1}$ ]	Recovery [%]
MIP(0 %)	10	9.63	96.3
MIP(2ME)	10	10.27	102.7
MIP(4MBM)	10	9.81	98.1
MIP(3MPA)	10	9.85	98.5

clearly indicate that the proposed analytical procedure is highly accurate and produces reliable data for PrP quantification in real-life samples. Moreover, the presence of additional contaminants in the river water samples did not significantly affect the quantification results. Therefore, it can be concluded that the proposed FAPA-MS analytical method, combined on-line with MIPs, can be effectively utilized as a platform for rapid monitoring of PrP concentrations in real-life environmental samples.

#### 4. Conclusions

We successfully synthesized MIPs imprinted with PrP using both non-functionalized and functionalized poly(ButenOx). The use of this starting polymer enabled the creation of a wide range of functionalized polymers with controlled degrees of functionalization through simple click chemistry. The highest adsorption properties toward PrP were achieved with poly(ButenOx) modified with 3MPA, highlighting the importance of hydrogen bonding in the formation of interactions with the template molecules.

Thermodynamic analysis of the adsorption process revealed that PrP adsorption is spontaneous and endothermic, predominantly driven by a significant increase in entropy. Moreover, the type of functionalization was found to influence the spontaneity of the adsorption process. MIPs containing 3MPA units exhibited the highest spontaneity, while non-functionalized MIPs showed the lowest. Additionally, it was demonstrated that high adsorption properties resulting from functionalization do not always correlate with high selectivity for a given material. Functionalization with 3MPA not only led to a high maximum adsorption capacity but also enhanced selectivity. Conversely, functionalization with 2ME, despite yielding a lower maximum adsorption capacity compared to non-functionalized MIPs, significantly improved selectivity factors.

The application of the synthesized MIPs in a FAPA-MS system allowed for the rapid quantification of PrP in solutions. The detection limits for PrP were improved by two orders of magnitude compared to direct quantification in solution and showed a fivefold improvement over PrP quantification using non-selective preconcentration on NIPs. In real-life river water samples, the accuracy of the developed analytical method was validated, with measured results within 4 % of the true value.

In conclusion, our study demonstrates that appropriate functionalization can enhance both adsorption properties and selectivity, though these improvements do not necessarily occur simultaneously. The functionalization of the starting polymer enables the development of MIPs targeting specific analytes, ultimately leading to better limits of detection (LODs) when MIPs are combined with FAPA-MS analysis. This enhancement is crucial for improving the analytical efficiency of rapid screening methods, particularly for assessing the presence of hazardous organic contaminants in environmental samples.

#### Declaration of generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During the preparation of this work the authors used Grammarly in order to improve readability and language. After using this tool/service, the authors reviewed and edited the content as needed and take full

responsibility for the content of the publication.

#### CRedit authorship contribution statement

**Aleksandra Lusina:** Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis. **Michał Ceglowski:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization.

#### Declaration of competing interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Michał Ceglowski reports financial support was provided by National Science Centre Poland. Aleksandra Lusina reports financial support was provided by Adam Mickiewicz University Foundation. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

This work was supported by the National Science Centre, Poland, under grant number 2020/37/B/ST5/01938.

Aleksandra Lusina is a scholarship recipient of the Adam Mickiewicz University Foundation for the 2024/2025 academic year.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.113785>.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### References

- [1] N. Renuka, A. Sood, R. Prasanna, A. Ahluwalia, Phycoremediation of wastewaters: a synergistic approach using microalgae for bioremediation and biomass generation, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 1443–1460.
- [2] A. Hassan, I.A. Nawchoo, Impact of invasive plants in aquatic ecosystems, *Bioremediation and Biotechnology: Sustainable Approaches to Pollution Degradation* (2020) 55–73.
- [3] F. Vale, C.A. Sousa, H. Sousa, L. Santos, M. Simões, Parabens as emerging contaminants: environmental persistence, current practices and treatment processes, *J. Clean. Prod.* 347 (2022) 131244.
- [4] A.F. Fransway, P.J. Fransway, D.V. Belsito, E.M. Warshaw, D. Sasseville, J. F. Fowler, J.G. DeKoven, M.D. Pratt, H.I. Maibach, J.S. Taylor, Parabens, *Dermatitis* 30 (2019) 3–31.
- [5] R.S. Tavares, F.C. Martins, P.J. Oliveira, J. Ramalho-Santos, F.P. Peixoto, Parabens in male infertility—is there a mitochondrial connection? *Reprod. Toxicol.* 27 (2009) 1–7.
- [6] C. Charnock, T. Finsrud, Combining esters of para-hydroxy benzoic acid (parabens) to achieve increased antimicrobial activity, *J. Clin. Pharm. Ther.* 32 (2007) 567–572.
- [7] N.R. Janjua, G.K. Mortensen, A.-M. Andersson, B. Kongshoj, N.E. Skakkeback, H. C. Wulf, Systemic uptake of diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and butyl paraben following whole-body topical application and reproductive and thyroid hormone levels in humans, *Environ. Sci. Tech.* 41 (2007) 5564–5570.
- [8] C.G. Abrantes, D. Duarte, C.P. Reis, An overview of pharmaceutical excipients: safe or not safe? *J. Pharm. Sci.* 105 (2016) 2019–2026.
- [9] J. Ocana Gonzalez, M. Villar Navarro, M. Ramos Payan, R. Fernandez Torres, Bello-Lopez MA New developments in the extraction and determination of parabens in cosmetics and environmental samples. a review, *Anal. Chim. Acta* 858 (2015) 1–15.
- [10] C. Piao, L. Chen, Y. Wang, A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of parabens, *J. Chromatogr. B* 969 (2014) 139–148.
- [11] C. Neidig, H. Burrell, The esters of p-hydroxybenzoic acid as preservatives, *Drug Cosmet. Ind.* 54 (1944) 408–410.
- [12] E. Boehm, D. Maddox, Recent applications of preservatives for pharmaceuticals, *Manuf. Chem. Aerosol News* 43 (1972) 21.

- [13] M. Soni, S. Taylor, N. Greenberg, G. Burdock, Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature, *Food Chem. Toxicol.* 40 (2002) 1335–1373.
- [14] K. Nowak, W. Ratajczak-Wrona, M. Górska, E. Jabłońska, Parabens and their effects on the endocrine system, *Mol. Cell. Endocrinol.* 474 (2018) 238–251.
- [15] M. Soni, I. Carabin, G. Burdock, Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens), *Food Chem. Toxicol.* 43 (2005) 985–1015.
- [16] H. Yamamoto, I. Tamura, Y. Hirata, J. Kato, K. Kagota, S. Katsuki, A. Yamamoto, Y. Kagami, N. Tatarazako, Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: individual and additive approach, *Sci. Total Environ.* 410 (2011) 102–111.
- [17] F.A. Andersen, Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben, and benzylparaben as used in cosmetic products, *Int J Toxicol* 27 (2008) 1–82.
- [18] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, *Water Res.* 42 (2008) 3498–3518.
- [19] F. Wei, M. Morciner, H. Cheng, N. Sang, L.-H. Guo, Parabens as chemicals of emerging concern in the environment and humans: a review, *Sci. Total Environ.* 778 (2021) 146150.
- [20] B. Leppert, S. Strunz, B. Seiwert, L. Schlittenbauer, R. Schlichting, C. Pfeiffer, S. Röder, M. Bauer, M. Borte, G.I. Stangl, Maternal paraben exposure triggers childhood overweight development, *Nat. Commun.* 11 (2020) 561.
- [21] N.B. Bolujoko, E.I. Unuabonah, M.O. Alfred, A. Ogunlaja, O.O. Ogunlaja, M. O. Omorogie, O.D. Olukanni, Toxicity and removal of parabens from water: a critical review, *Sci. Total Environ.* 792 (2021) 148092.
- [22] A. Lusina, M. Ceglowski, Molecularly imprinted polymers as state-of-the-art drug carriers in hydrogel transdermal drug delivery applications, *Polymers* 14 (2022) 640.
- [23] L. Chen, S. Xu, J. Li, Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2922–2942.
- [24] B. Sellergren, C.J. Allender, Molecularly imprinted polymers: a bridge to advanced drug delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 57 (2005) 1733–1741.
- [25] S. Basak, R. Venkatram, R.S. Singhal, Recent advances in the application of molecularly imprinted polymers (MIPs) in food analysis, *Food Control* 139 (2022) 109074.
- [26] E. Caro, R. Marcé, F. Borrull, P. Cormack, D. Sherrington, Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of compounds from environmental and biological samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 143–154.
- [27] Y. Su, M. Wenzel, M. Seifert, J.J. Weigand, Surface ion-imprinted brewer's spent grain with low template loading for selective uranyl ions adsorption from simulated wastewater, *J. Hazard. Mater.* 440 (2022) 129682.
- [28] L. Wang, J. Yu, X. Wang, J. Li, L. Chen, Molecular imprinting-based nanocomposite adsorbents for typical pollutants removal, *J. Hazard. Mater. Lett.* 4 (2023) 100073.
- [29] M. Arabi, A. Ostovan, A.R. Bagheri, X. Guo, L. Wang, J. Li, X. Wang, B. Li, L. Chen, Strategies of molecular imprinting-based solid phase extraction prior to chromatographic analysis, *Trends Anal. Chem.* 128 (2020) 115923.
- [30] G.Z. Kyzas, D.N. Bikiaris, N.K. Lazaridis, Selective separation of basic and reactive dyes by molecularly imprinted polymers (MIPs), *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 263–272.
- [31] P. Wang, H. Zhu, J. Liu, Y. Ma, J. Yao, X. Dai, J. Pan, Double affinity integrated MIPs nanoparticles for specific separation of glycoproteins: a combination of synergistic multiple bindings and imprinting effect, *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 143–152.
- [32] X. Shen, L. Zhu, G. Liu, H. Yu, H. Tang, Enhanced photocatalytic degradation and selective removal of nitrophenols by using surface molecular imprinted titania, *Environ. Sci. Tech.* 42 (2008) 1687–1692.
- [33] M. Zi-Hui, L. Qin, Determination of degradation products of nerve agents in human serum by solid phase extraction using molecularly imprinted polymer, *Anal. Chim. Acta* 435 (2001) 121–127.
- [34] L. Xu, J. Pan, Q. Xia, F. Shi, J. Dai, X. Wei, Y. Yan, Composites of silica and molecularly imprinted polymers for degradation of sulfadiazine, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 25309–25318.
- [35] J. Matsui, I.A. Nicholls, I. Karube, K. Mosbach, Carbon–carbon bond formation using substrate selective catalytic polymers prepared by molecular imprinting: an artificial class II aldolase, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 5414–5417.
- [36] S. He, L. Zhang, S. Bai, H. Yang, Z. Cui, X. Zhang, Y. Li, Advances of molecularly imprinted polymers (MIP) and the application in drug delivery, *Eur. Polym. J.* 143 (2021) 110179.
- [37] K. Rostamizadeh, M. Vahedpour, S. Bozorgi, Synthesis, characterization and evaluation of computationally designed nanoparticles of molecular imprinted polymers as drug delivery systems, *Int. J. Pharm.* 424 (2012) 67–75.
- [38] M. Ceglowski, J. Kurczewska, A. Lusina, T. Nazim, P. Ruszkowski, EGDMA-and TRIM based microparticles imprinted with 5-fluorouracil for prolonged drug delivery, *Polymers* 14 (2022) 1027.
- [39] M.J. Whitcombe, I. Chianella, L. Larcombe, S.A. Piletsky, J. Noble, R. Porter, A. Horgan, The rational development of molecularly imprinted polymer-based sensors for protein detection, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1547–1571.
- [40] M. Cui, Z. Che, Y. Gong, T. Li, W. Hu, S. Wang, A graphdiyne-based protein molecularly imprinted biosensor for highly sensitive human C-reactive protein detection in human serum, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 133455.
- [41] Y. Li, L. Luo, M. Nie, A. Davenport, Y. Li, B. Li, K.-L. Choy, A graphene nanoplatelet-polydopamine molecularly imprinted biosensor for Ultratrace creatinine detection, *Biosens. Bioelectron.* 216 (2022) 114638.
- [42] D. Battal, S. Akgönüllü, M.S. Yalcin, H. Yavuz, A. Denizli, Molecularly imprinted polymer based quartz crystal microbalance sensor system for sensitive and label-free detection of synthetic cannabinoids in urine, *Biosens. Bioelectron.* 111 (2018) 10–17.
- [43] S. Chunta, R. Suedee, P.A. Lieberzeit, High-density lipoprotein sensor based on molecularly imprinted polymer, *Anal. Bioanal. Chem.* 410 (2018) 875–883.
- [44] Z. Altintas, Surface plasmon resonance based sensor for the detection of glycopeptide antibiotics in milk using rationally designed nanoMIPs, *Sci. Rep.* 8 (2018) 11222.
- [45] F. Canfarotta, K. Smolinska-Kempisty, S. Piletsky, Replacement of antibodies in pseudo-ELISAs: molecularly imprinted nanoparticles for vancomycin detection, *Synthetic Antibodies: Methods and Protocols* (2017) 389–398.
- [46] R. D'Aurelio, I. Chianella, J.A. Goode, I.E. Tothill, Molecularly imprinted nanoparticles based sensor for cocaine detection, *Biosensors* 10 (2020) 22.
- [47] J.W. Lowdon, H. Diliën, P. Singla, M. Peeters, T.J. Cleij, B. van Grinsven, K. Eersels, MIPs for commercial application in low-cost sensors and assays—an overview of the current status quo, *Sens. Actuators B: Chem.* 325 (2020) 128973.
- [48] T. Nazim, A. Lusina, M. Ceglowski, Recent developments in the detection of organic contaminants using molecularly imprinted polymers combined with various analytical techniques, *Polymers* 15 (2023) 3868.
- [49] J. Ding, F. Zhang, X. Zhang, L. Wang, C. Wang, Q. Zhao, Y. Xu, L. Ding, N. Ren, Determination of roxithromycin from human plasma samples based on magnetic surface molecularly imprinted polymers followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. B* 1021 (2016) 221–228.
- [50] Y. Fan, G. Zeng, X. Ma, Effects of prepolymerization on surface molecularly imprinted polymer for rapid separation and analysis of sulfonamides in water, *J. Colloid Interface Sci.* 571 (2020) 21–29.
- [51] X. Xu, E. Duhoranimana, X. Zhang, Preparation and characterization of magnetic molecularly imprinted polymers for the extraction of hexamethylenetetramine in milk samples, *Talanta* 163 (2017) 31–38.
- [52] H. Santos, R. Martins, D. Soares, A. Chaves, Molecularly imprinted polymers for miniaturized sample preparation techniques: strategies for chromatographic and mass spectrometry methods, *Anal. Methods* 12 (2020) 894–911.
- [53] T.P. Mendes, I. Pereira, M.R. Ferreira, A.R. Chaves, B.G. Vaz, Molecularly imprinted polymer-coated paper as a substrate for highly sensitive analysis using paper spray mass spectrometry: quantification of metabolites in urine, *Anal. Methods* 9 (2017) 6117–6123.
- [54] M. Díaz-Liñán, M. García-Valverde, R. Lucena, S. Cárdenas, A. López-Lorente, Dual template molecularly imprinted paper for the determination of drugs of abuse in saliva samples by direct infusion mass spectrometry, *Microchem. J.* 160 (2021) 105686.
- [55] M. Ceglowski, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring, G. Schroeder, Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents for ambient plasma mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (2017) 3393–3405.
- [56] M. Guć, G. Schroeder, Application of molecularly imprinted polymers (MIP) and magnetic molecularly imprinted polymers (mag-MIP) to selective analysis of quercetin in flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS) and in electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), *Molecules* 24 (2019) 2364.
- [57] A.G. Ayankojo, J. Reut, V. Ciocan, A. Öpik, V. Syrskii, Molecularly imprinted polymer-based sensor for electrochemical detection of erythromycin, *Talanta* 209 (2020) 120502.
- [58] M. Khadem, F. Faridbod, P. Norouzi, A. Rahimi Foroushani, M.R. Ganjali, S. J. Shahataheri, R. Yarahmadi, Modification of carbon paste electrode based on molecularly imprinted polymer for electrochemical determination of diazepam in biological and environmental samples, *Electroanalysis* 29 (2017) 708–715.
- [59] Y. Li, L. Zhang, Y. Dang, Z. Chen, R. Zhang, Y. Li, B.-C. Ye, A robust electrochemical sensing of molecularly imprinted polymer prepared by using bifunctional monomer and its application in detection of cypermethrin, *Biosens. Bioelectron.* 127 (2019) 207–214.
- [60] H. Deng, B. Wang, M. Wu, B. Deng, L. Xie, Y. Guo, Rapidly colorimetric detection of caffeine in beverages by silver nanoparticle sensors coupled with magnetic molecularly imprinted polymeric microspheres, *Int. J. Food Sci. Technol.* 54 (2019) 202–211.
- [61] T. Ye, W. Yin, N. Zhu, M. Yuan, H. Cao, J. Yu, Z. Gou, X. Wang, H. Zhu, A. Reyhanoglu, Colorimetric detection of pyrethroid metabolite by using surface molecularly imprinted polymer, *Sens. Actuators B: Chem.* 254 (2018) 417–423.
- [62] M. Shen, Y. Wang, X. Kan, Dual-recognition colorimetric sensing of thrombin based on surface-imprinted aptamer-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *J. Mater. Chem. B* 9 (2021) 4249–4256.
- [63] J.W. Lowdon, H. Diliën, B. van Grinsven, K. Eersels, T.J. Cleij, Colorimetric sensing of amoxicillin facilitated by molecularly imprinted polymers, *Polymers* 13 (2021) 2221.
- [64] A. Vicario, I. Aragón, C.C. Wang, F. Bertolino, M.R. Gomez, A simple and highly selective molecular imprinting polymer-based methodology for propylparaben monitoring in personal care products and industrial waste waters, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 149 (2018) 225–233.
- [65] M. Demirkurt, Y.A. Olcer, M.M. Demir, A.E. Eroglu, Electrospun polystyrene fibers knitted around imprinted acrylate microspheres as sorbent for paraben derivatives, *Anal. Chim. Acta* 1014 (2018) 1–9.
- [66] L. Cheng, K. Huang, H. Cui, X. Wang, H. Zhang, L. Zeng, X. Zhang, B. Wang, Y. Zhou, T. Jing, Coiled molecularly imprinted polymer layer open-tubular

- capillary tube for detection of parabens in personal care and cosmetic products, *Sci. Total Environ.* 706 (2020) 135961.
- [67] X. You, C. Piao, L. Chen, Preparation of a magnetic molecularly imprinted polymer by atom-transfer radical polymerization for the extraction of parabens from fruit juices, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 2831–2838.
- [68] J. He, S. Chen, Y. Jiang, Y. Shen, J. Zhu, H. Wei, H. Zhang, K. Lu, Preparation and selective recognition of a novel solid-phase microextraction fiber combined with molecularly imprinted polymers for the extraction of parabens in soy sample, *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 308–314.
- [69] M.B. Gholivand, M. Shamsipur, S. Dehdashtian, H.R. Rajabi, Development of a selective and sensitive voltammetric sensor for propylparaben based on a nanosized molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode, *Mater. Sci. Eng., C* 36 (2014) 102–107.
- [70] Y. Wang, Y. Gao, C. Fang, Q. Gong, Electrochemical sensor for parabens based on molecular imprinting polymers with dual-templates, *Anal. Chim. Acta* 673 (2010) 145–150.
- [71] R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s: a polymer class with numerous potential applications, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 48 (2009) 7978–7994.
- [72] V.R. de la Rosa, Poly(2-oxazoline)s as materials for biomedical applications, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* 25 (2014) 1211–1225.
- [73] T.X. Viegas, M.D. Bentley, J.M. Harris, Z. Fang, K. Yoon, B. Dizman, R. Weimer, A. Mero, G. Pasut, F.M. Veronese, Polyoxazoline: chemistry, properties, and applications in drug delivery, *Bioconjug. Chem.* 22 (2011) 976–986.
- [74] J.F.R. Van Guyse, R. Hoogenboom, Poly(2-Oxazoline)s, *Macromol. Eng.* (2022) 1–48.
- [75] N. Adams, U.S. Schubert, Poly(2 oxazolines) in biological and biomedical application contexts, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 59 (2007) 1504–1520.
- [76] R. Hoogenboom, H. Schlaad, Bioinspired poly(2 oxazoline)s, *Polymers* 3 (2011) 467–488.
- [77] M.A. Mees, R. Hoogenboom, Functional poly(2-oxazoline)s by direct amidation of methyl ester side chains, *Macromolecules* 48 (2015) 3531–3538.
- [78] F.A. Jerca, V.V. Jerca, R. Hoogenboom, Well-defined thermoresponsive polymethacrylamide copolymers with ester pendent groups through one-pot statistical postpolymerization modification of poly(2-Isopropenyl-2-Oxazoline) with multiple carboxylic acids, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 57 (2019) 360–366.
- [79] H.C. Kolb, M. Finn, K.B. Sharpless, Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2004–2021.
- [80] C.E. Hoyle, T.Y. Lee, T. Roper, Thiol-ene: Chemistry of the past with promise for the future, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 42 (2004) 5301–5338.
- [81] K. Lava, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s and click chemistry: a versatile toolbox toward multi-functional polymers, *Eur. Polym. J.* 65 (2015) 98–111.
- [82] C. Diehl, H. Schlaad, Thermo-responsive polyoxazolines with widely tuneable LCST, *Macromol. Biosci.* 9 (2009) 157–161.
- [83] D. Kedracki, M. Chekini, P. Maroni, H. Schlaad, C. Nardin, Synthesis and self-assembly of a DNA molecular brush, *Biomacromolecules* 15 (2014) 3375–3382.
- [84] T.R. Dargaville, K. Lava, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, Unexpected switching of the photogelation chemistry when cross-linking poly(2-oxazoline) copolymers, *Macromolecules* 49 (2016) 4774–4783.
- [85] Y. You, K. Kobayashi, B. Colak, P. Luo, E. Cozens, L. Fields, K. Suzuki, J. Gautrot, Engineered cell-degradable poly(2-alkyl-2-oxazoline) hydrogel for epicardial placement of mesenchymal stem cells for myocardial repair, *Biomaterials* 269 (2021) 120356.
- [86] M. Glassner, M. Vergelen, R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s: a comprehensive overview of polymer structures and their physical properties, *Polym. Int.* 67 (2018) 32–45.
- [87] M. Ceglowski, R. Hoogenboom, Molecularly imprinted poly(2-oxazoline) based on cross-linking by direct amidation of methyl ester side chains, *Macromolecules* 51 (2018) 6468–6475.
- [88] M. Ceglowski, A. Lusina, T. Nazim, T. Otłowski, B. Gierczyk, R. Hoogenboom, Enhanced detection of explosives: a novel approach using poly(2-oxazoline)s-based molecularly imprinted polymers combined with ambient mass spectrometry, *Eur. Polym. J.* (2025) 113704.
- [89] M. Ceglowski, Y.W. Marien, S. Smeets, L. De Smet, D.R. D'hooge, G. Schroeder, R. Hoogenboom, Molecularly Imprinted Polymers with Enhanced Selectivity Based on 4-(Aminomethyl)pyridine-Functionalized Poly(2-oxazoline)s for Detecting Hazardous Herbicide Contaminants, *Chemistry of Materials* 34 (2021) 84–96.
- [90] M. Ceglowski, G. Schroeder, R. Hoogenboom, Porous poly(2-oxazoline)-based polymers for removal and quantification of phenolic compounds, *Chem. Mater.* 32 (2020) 6425–6436.
- [91] M. Ceglowski, V.V. Jerca, F.A. Jerca, R. Hoogenboom, Reduction-responsive molecularly imprinted poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) for controlled release of anticancer agents, *Pharmaceutics* 12 (2020) 506.
- [92] A. Lusina, M. Ceglowski, Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry, *Sens. Actuators B: Chem.* 403 (2024) 135140.
- [93] N. Bogdanowicz, A. Lusina, T. Nazim, M. Ceglowski, Rapid quantification of 2, 4-dichlorophenol in river water samples using molecularly imprinted polymers coupled to ambient plasma mass spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 450 (2023) 131068.
- [94] T. Nazim, A. Kubiak, M. Ceglowski, Quantification of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental samples using imprinted polyethylenimine with enhanced selectivity as a selective adsorbent in ambient plasma mass spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 467 (2024) 133661.
- [95] Z. Zhang, H. Li, H. Liao, L. Nie, S. Yao, Influence of cross-linkers' amount on the performance of the piezoelectric sensor modified with molecularly imprinted polymers, *Sens. Actuatur. B-Chem.* 105 (2005) 176–182.
- [96] M. Bovennti, M. Mauri, K. Gölker, J.G. Wiklander, I.A. Nicholls, R. Simonutti, Porosity of Molecularly Imprinted Polymers Investigated by <sup>129</sup>Xe NMR Spectroscopy, *ACS Appl. Polym. Mater.* 4 (2022) 8740–8749.
- [97] D. Cosano, D. Esquivel, F.J. Romero Salguero, C. Jiménez Sanchidrián, J.R. Ruiz, Carboxymethylcellulose/Hydroxylated Bionanocomposites as Paraben Sorbents, *Langmuir* 39 (2023) 5294–5305.
- [98] D. Husein, Facile one-pot synthesis of porous N-doped graphene based NiO composite for parabens removal from wastewater and its reusability, *Desalination. Water Treat.* 166 (2019) 211–221.
- [99] H.-W. Chen, C.-S. Chiou, S.-H. Chang, Comparison of methylparaben, ethylparaben and propylparaben adsorption onto magnetic nanoparticles with phenyl group, *Powder Technol.* 311 (2017) 426–431.
- [100] G.P. Mashile, A. Mputa, P.N. Nomingongo, In syringe micro solid phase extraction method for the separation and preconcentration of parabens in environmental water samples, *Molecules* 23 (2018) 1450.
- [101] X.-S. Yang, L.-L. Wang, Y.-S. Liu, C.-X. Yang, J. Zhao, S.-L. Ji, Q.-W. Liu, Z.-H. Hu, F.-J. Liu, P. Wang, Fabrication of magnetic covalent organic framework for effective and selective solid-phase extraction of propylparaben from food samples, *Food Chem.* 386 (2022) 132843.
- [102] K. Fytianos, E. Voudrias, E. Kokkalis, Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, *Chemosphere* 40 (2000) 3–6.
- [103] G.E. Kozerski, S. Xu, J. Miller, J. Durham, Determination of soil-water sorption coefficients of volatile methylsiloxanes, *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (2014) 1937–1945.
- [104] A. Günay, E. Arslankaya, I. Tosun, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 362–371.
- [105] A.B. Pérez-Marín, V.M. Zapata, J.F. Ortuño, M. Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 122–131.
- [106] B. Ivković, I. Milutinović, O. Čudina, B. Marković, A new simple liquid chromatographic assay for gentamicin in presence of methylparaben and propylparaben, *Acta Chromatogr.* 35 (2023) 81–87.
- [107] O.J. Portillo Castillo, R. Castro Ríos, A. Chávez Montes, A. González Horta, N. Cavazos-Rocha, G. Granados-Guzmán, N.W. de Torres, M. Garza-Tapia, Fabrication and characterization of a laboratory-made new coating based on 1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for SPME fibers, an exploration to its application in extractions by direct-immersion mode, *J. Mex. Chem. Soc.* 66 (2022) 198–220.
- [108] G. Özen, E. Nemutlu, Simultaneous determination of Ruscogenin, Neurusogenin, Trimebutin, and parabens in cream formulation by reverse phase high performance liquid chromatography, *Chromatographia* 86 (2023) 649–657.
- [109] M. Fotouhi, S. Seidi, M. Shamschaz, M.T. Naseri, Magnetically assisted matrix solid phase dispersion for extraction of parabens from breast milks, *J. Chromatogr., A* 1504 (2017) 17–26.
- [110] N.M.F.M. Sampaio, B.H. de Oliveira, I.C. Riegel-Vidotti, B.J.G. da Silva, Polyvinyl alcohol-based hydrogel sorbent for extraction of parabens in human milk samples by in-tube SPME-LC-UV, *Anal. Bioanal. Chem.* 415 (2023) 4277–4288.
- [111] E. Hatami, N. Ashraf, M.H. Arbab-Zavar, Construction of  $\beta$ -Cyclodextrin-phosphomolybdate grafted polypyrrole composite: Application as a disposable electrochemical sensor for detection of propylparaben, *Microchem. J.* 168 (2021) 106451.
- [112] C.F. Grecco, I.D. Souza, V.R. Acquaro Junior, M.E.C. Queiroz, Determination of parabens in breast milk samples by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 48–59.

---

## *A2. Supporting Information*



---

# Supporting Information

## **Poly(ButenOx)-Derived Molecularly Imprinted Polymers for Rapid Quantification of Propylparaben: Enhancing Selectivity and Sensitivity with Thiol-Ene Chemistry**

Aleksandra Lusina and Michał Cegłowski\*

*Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614  
Poznań, Poland*

### **Corresponding Author**

\*Michał Cegłowski, e-mail: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl)

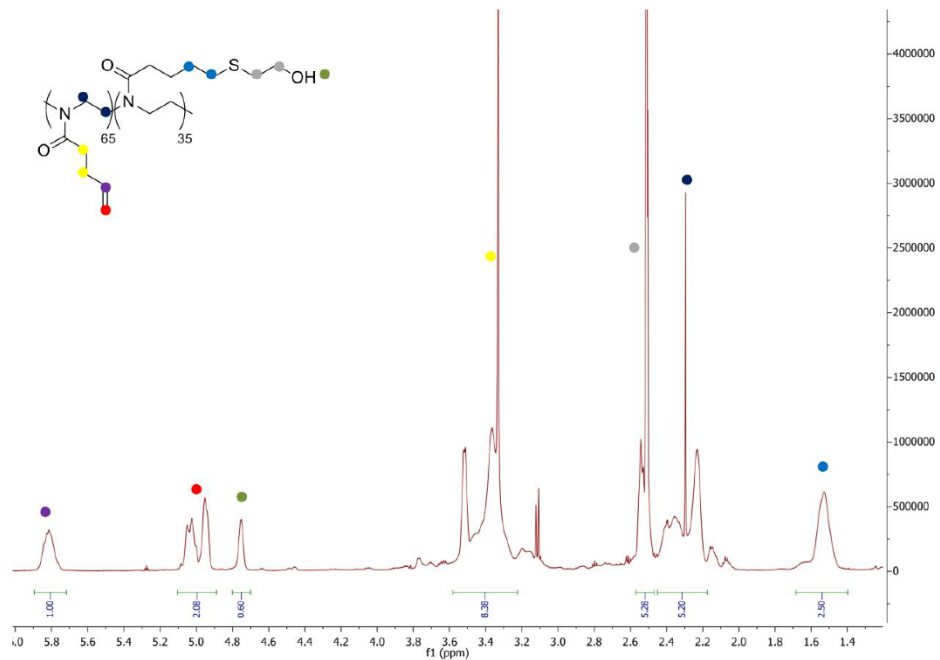


Figure S1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(ButenOx)-2ME.

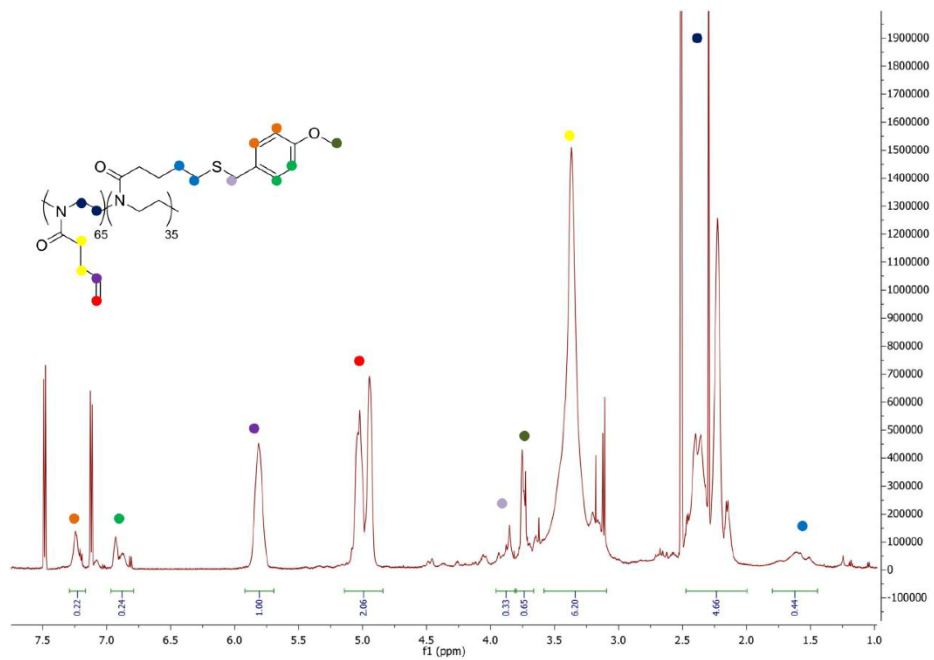


Figure S2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(ButenOx)-4MBM.

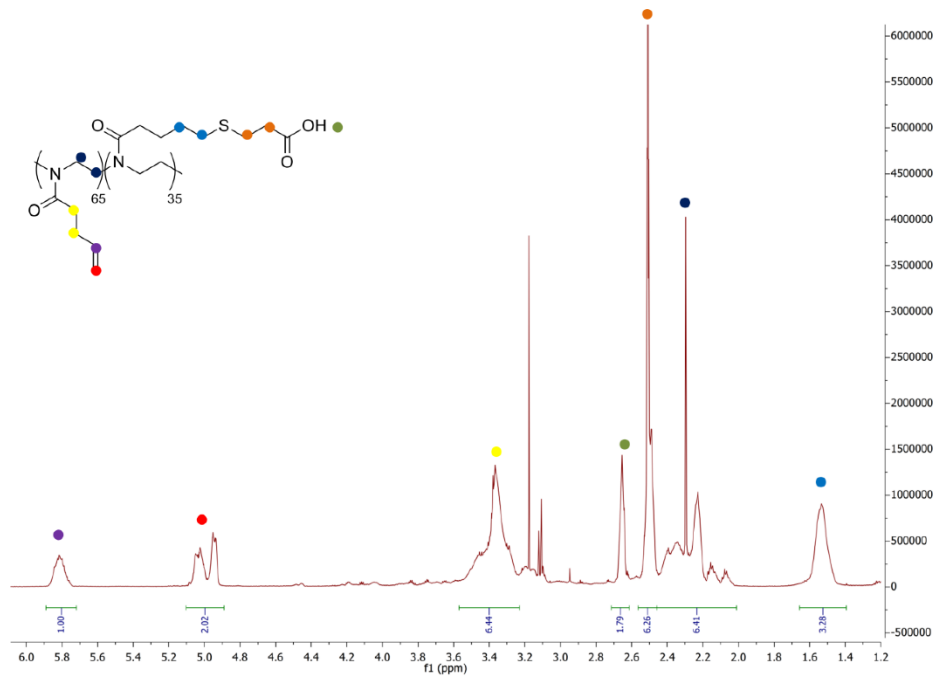


Figure S3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(ButenOx)-3MPA.

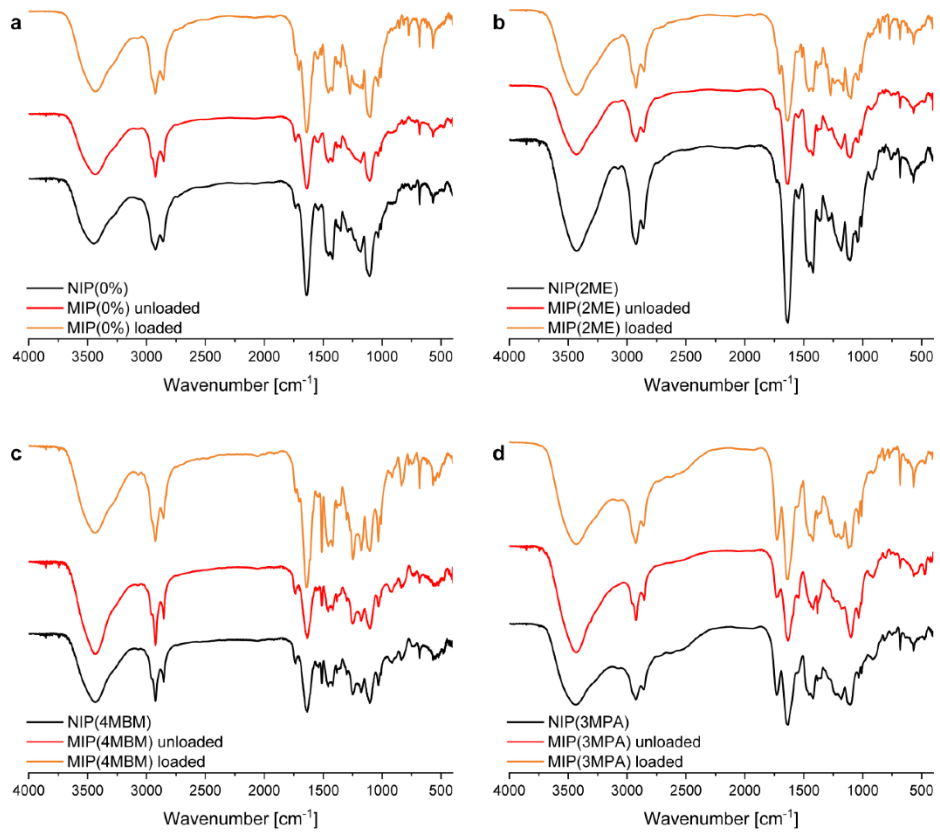


Figure S4. FT-IR spectra obtained for: (a) NIP(0%), unloaded MIP(0%), and loaded MIP(0%); (b) NIP(2ME), unloaded MIP(2ME), and loaded MIP(2ME); (c) NIP(4MBM), unloaded MIP(4MBM), and loaded MIP(4MBM); and (d) NIP(3MPA), unloaded MIP(3MPA), and loaded MIP(3MPA).

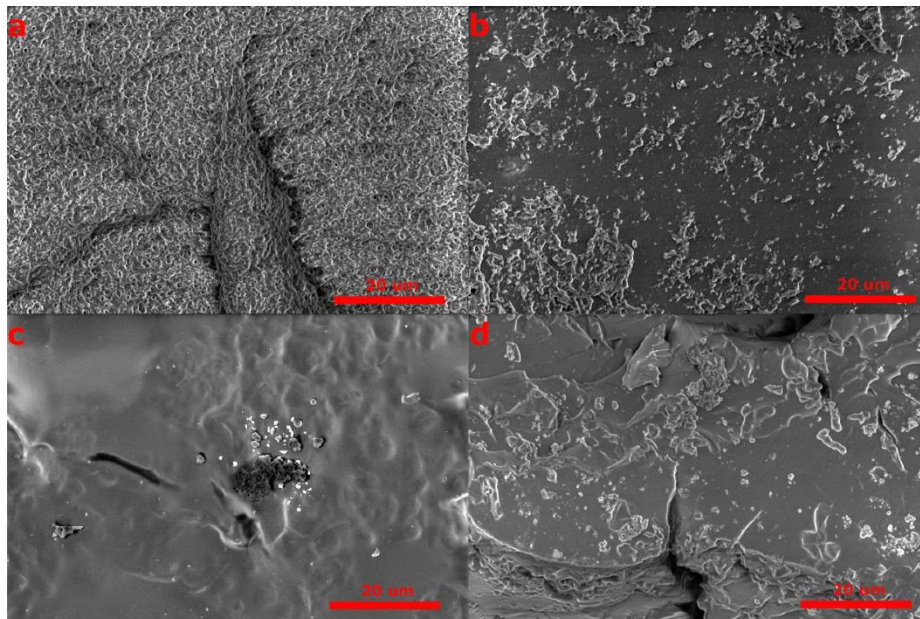


Figure S5. SEM images of: (a) MIP(0%), (b) MIP(2ME), (c) MIP(4MBM), and (d) MIP(3MPA).

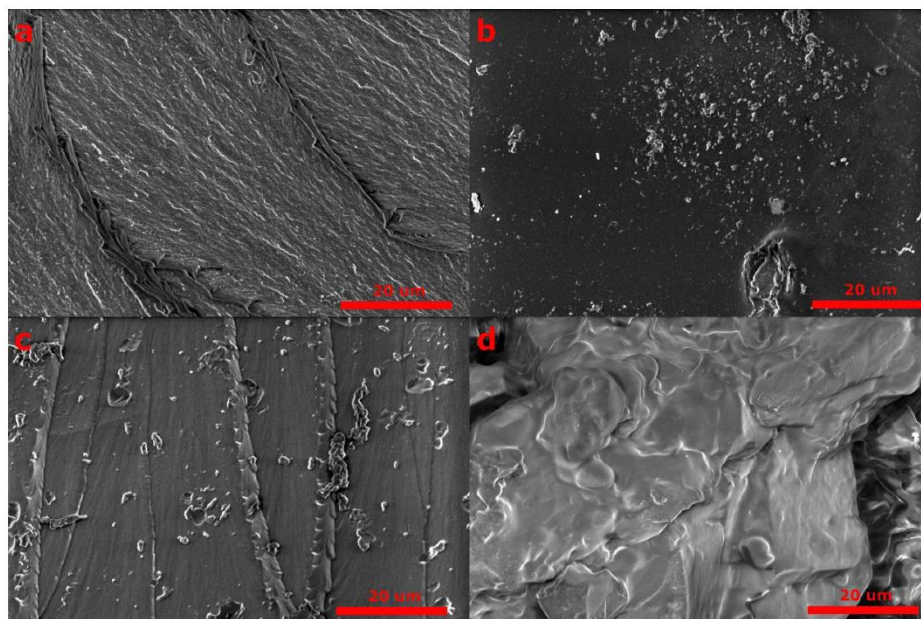


Figure S6. SEM images of: (a) NIP(0%), (b) NIP(2ME), (c) NIP(4MBM), and (d) NIP(3MPA).

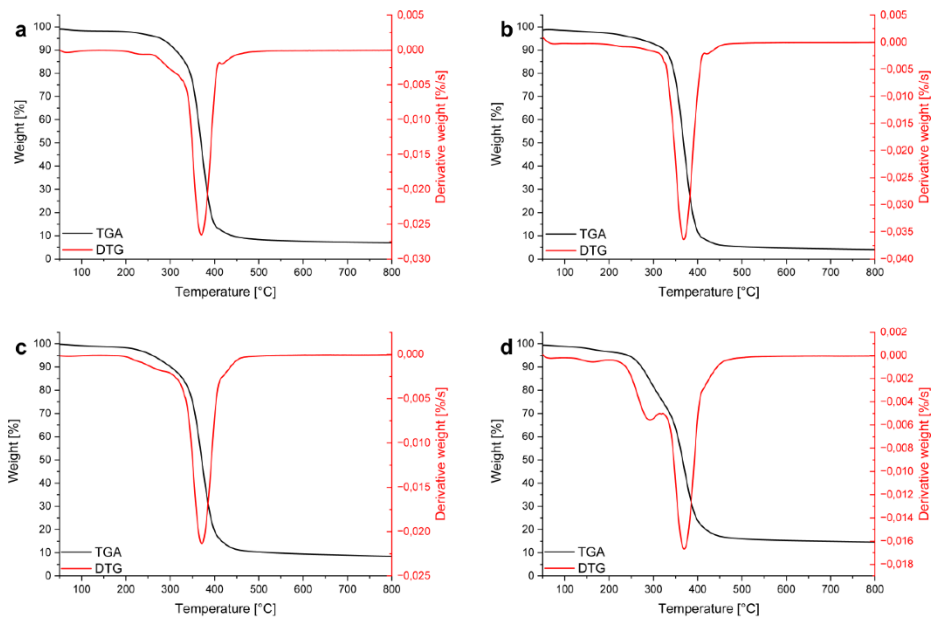


Figure S7. TGA and DTG curves obtained for: (a) MIP(0%), (b) MIP(2ME), (c) MIP(4MBM), and (d) MIP(3MA).

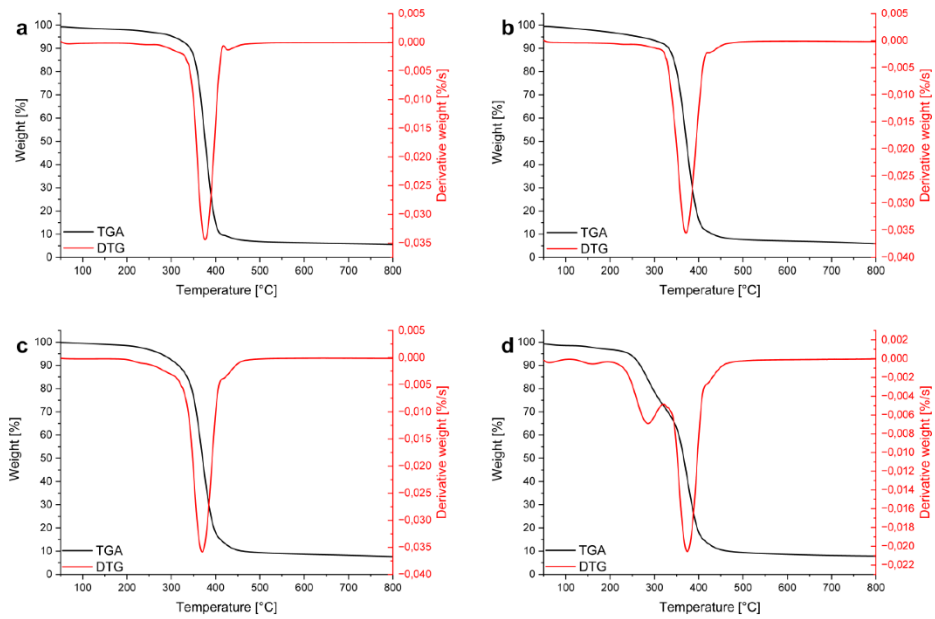


Figure S8. TGA and DTG curves obtained for: (a) NIP(0%), (b) NIP(2ME), (c) NIP(4MBM), and (d) NIP(3MA).

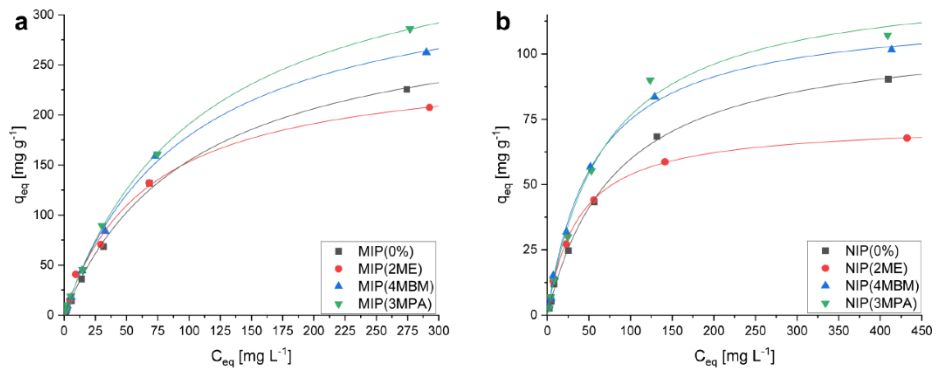


Figure S9. Adsorption isotherms of PrP adsorption from methanol solutions on (a) MIPs and (b) NIPs.

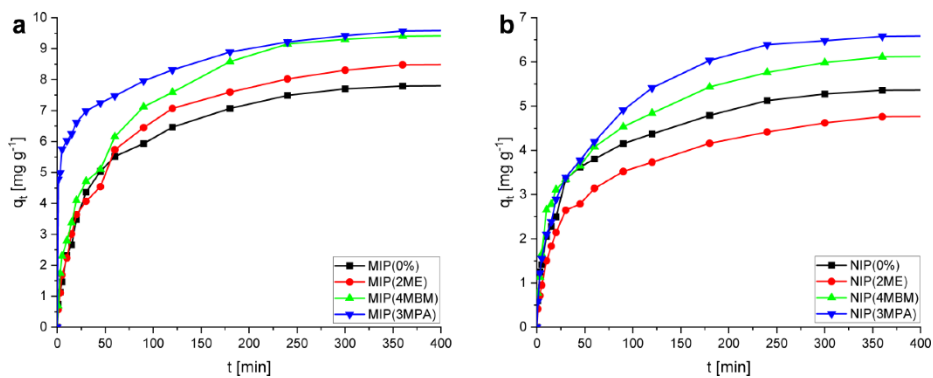


Figure S10. Kinetic plots obtained for PrP adsorption on: (a) MIPs and (b) NIPs.

Table S1. Swelling rates of MIPs and NIPs measured in deionized water.

Adsorbent	Swelling rate [%]
MIP(0%)	10.0 ± 1.5
MIP(2ME)	17.2 ± 2.3
MIP(4MBM)	12.5 ± 1.8
MIP(3MPA)	13.6 ± 2.6
NIP(0%)	12.2 ± 1.7
NIP(2ME)	14.7 ± 2.1
NIP(4MBM)	13.9 ± 2.1
NIP(3MPA)	14.8 ± 1.6

Table S2. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for PrP adsorption from methanol solutions.

Adsorbent	Langmuir		$R^2$	Freundlich		
	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$K$		$K_f$ [mg g <sup>-1</sup> (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	$1/n$	$R^2$
MIP(0%)	317 ± 22	0.00909 ± 0.00063	0.992	3.69 ± 0.25	0.792 ± 0.055	0.981
MIP(2ME)	250 ± 17	0.0162 ± 0.0011	0.991	5.50 ± 0.38	0.705 ± 0.049	0.964
MIP(4MBM)	355 ± 24	0.00989 ± 0.00069	0.997	4.57 ± 0.31	0.777 ± 0.054	0.977
MIP(3MPA)	388 ± 27	0.00991 ± 0.00069	0.993	5.15 ± 0.36	0.766 ± 0.053	0.983
NIP(0%)	109 ± 7	0.0115 ± 0.0008	0.993	2.00 ± 0.14	0.700 ± 0.049	0.946
NIP(2ME)	73.2 ± 5.1	0.0286 ± 0.0020	0.999	3.70 ± 0.25	0.545 ± 0.038	0.939
NIP(4MBM)	117 ± 8	0.0166 ± 0.0011	0.996	3.10 ± 0.21	0.653 ± 0.045	0.936
NIP(3MPA)	130 ± 9	0.0123 ± 0.00008	0.984	2.37 ± 0.16	0.714 ± 0.049	0.938

Table S3. Results of adsorption/desorption experiments.

Adsorbent	$q_{eq}$ [mg g <sup>-1</sup> ]				
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
MIP(0%)	72.6 ± 4.3	72.1 ± 4.3	70.4 ± 4.2	69.6 ± 4.1	67.5 ± 4.0
MIP(2ME)	81.4 ± 4.8	80.0 ± 4.8	79.1 ± 4.7	77.6 ± 4.6	75.3 ± 4.5
MIP(4MBM)	93.2 ± 5.5	92.5 ± 5.5	90.4 ± 5.4	87.9 ± 5.2	87.1 ± 5.2
MIP(3MPA)	95.2 ± 5.7	93.9 ± 5.6	92.0 ± 5.5	90.7 ± 5.4	89.3 ± 5.3



---

*A3. Selective sensing of perfluorooctanesulfonic acid in food samples using functionalized poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers*



# Selective Sensing of Perfluorooctanesulfonic Acid in Food Samples Using Functionalized Poly(2-oxazoline)-Based Molecularly Imprinted Polymers

Aleksandra Lusina, Somdeb Jana, Emiel Pattyn, Richard Hoogenboom,\* and Michal Ceglowski\*

Cite This: *Chem. Mater.* 2025, 37, 8688–8706

Read Online

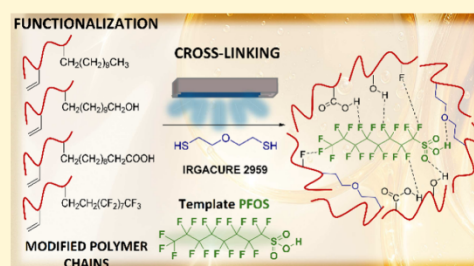
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) is a persistent organic pollutant frequently detected in food and environmental samples, posing significant health risks. This study presents an approach for the selective detection and quantification of PFOS in food samples using functionalized poly(2-oxazoline)-based molecularly imprinted polymers (MIPs) coupled with flowing atmospheric pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS). The MIPs were prepared based on a poly(2-allylamidoethyl-2-oxazoline) precursor polymer that was partially functionalized with different thiols through radical thiol-ene “click” chemistry, followed by cross-linking with bis(2-mercaptoethyl)ether in the presence of PFOS as a template. The resulting MIPs, functionalized with alkyl, hydroxyl, carboxyl, and perfluoroalkyl groups, demonstrated high selectivity and adsorption capacity for PFOS, with carboxyl- and perfluoroalkyl-functionalized MIPs showing the highest adsorption capacities of 375 and 406 mg g<sup>-1</sup>, respectively. It was demonstrated that the presence of the side-chain amide groups in poly(2-allylamidoethyl-2-oxazoline) leads to more performant MIPs compared to analogues based on poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]. The MIPs were applied to analyze PFOS in real-life food samples. The detection limits (LODs) for PFOS in these matrices were as low as 5 ppb, with excellent recovery rates. The method exhibited high precision, with relative standard deviations (RSDs) below 8.2% for intraday and interday measurements. This study demonstrates the effectiveness of poly(2-allylamidoethyl-2-oxazoline)-based MIPs for sensitive and selective PFOS detection in complex food matrices, offering a robust tool for food safety and environmental monitoring.



## 1. INTRODUCTION

Perfluoroalkyl acids (PFAAs) are defined by their strong carbon–fluorine bonds and water- and oil-repellent properties, leading to exceptional stability, as well as persistence, and bioaccumulation potential.<sup>1</sup> Their extensive use in industrial and commercial applications, including surfactants, surface protectors, lubricants, and pesticides, has raised significant environmental and health concerns. Nowadays, PFAAs are recognized as ubiquitous pollutants that are detected in natural ecosystems and living organisms.<sup>2</sup> The PFAA perfluorinated compounds (PFCs) feature a fully fluorinated hydrophobic alkyl chain with a hydrophilic end group and have been widely used for over five decades in fire-fighting foams, food packaging, textile treatments, and as surfactants.<sup>3</sup> Their persistence is evident from detection at sewage treatment plants, reinforcing their classification as emerging persistent organic pollutants. As bioaccumulative and hazardous substances, PFCs pose risks to human health and wildlife.<sup>4</sup>

Among the fluorinated surfactants, perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) are the most studied due to their widespread use and human exposure risk.<sup>5</sup>

Since the 1950s PFOS has been used extensively in cookware, textiles, cleaning agents, and firefighting foam, and despite that it is being phased out PFOS remains a persistent contaminant that is frequently detected in ecosystems and humans.<sup>6</sup> Human exposure occurs through ingestion, dermal absorption, inhalation, and contaminated drinking water, with fish and water being primary sources.<sup>7</sup> The estimated median daily intake is 1.4 ng per kilogram of body weight, while PFOS is eliminated slowly, with a half-life of ~9 years.<sup>8</sup> PFOS is rapidly absorbed after oral exposure and is primarily accumulated in the liver, kidneys, and blood, but has also found in other organs, including the central nervous system.<sup>9</sup> PFOS and PFOA have been detected in commonly consumed foods and

Received: June 20, 2025  
 Revised: October 10, 2025  
 Accepted: October 10, 2025  
 Published: October 22, 2025



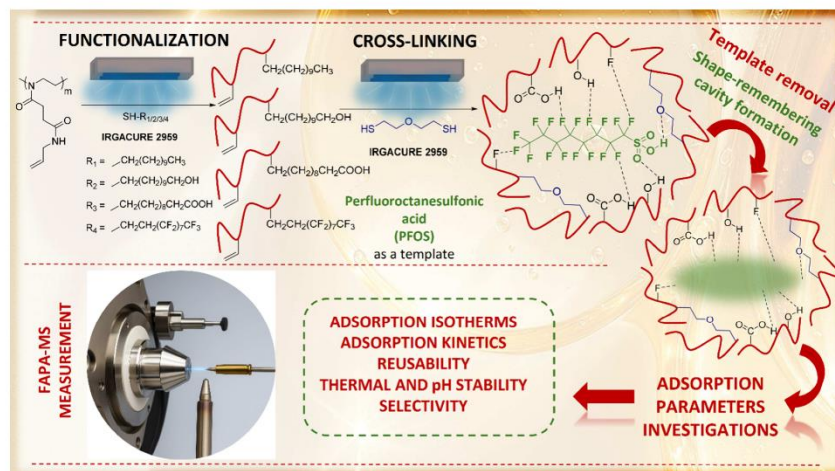


Figure 1. Graphical overview of the synthesis and application of the PFOS-imprinted MIPs.

beverages, such as fish, seafood, meat, cereals, milk, vegetables, fruits, eggs, and drinking water.<sup>10,11</sup>

Poly(2-oxazoline)s are versatile organic polymers synthesized via living cationic ring-opening polymerization (CROP) of 2-oxazoline monomers, enabling precise molecular weight control and narrow dispersity.<sup>12,13</sup> Their tunable properties through variation of the side-chain substituent make them valuable in drug delivery, biomaterials, and functional materials.<sup>14</sup> Key advantages of common poly(2-oxazoline)s, such as poly(2-methyl-2-oxazoline) and poly(2-ethyl-2-oxazoline) include their biocompatibility, stealth behavior, and easy functionalization, allowing precise tailoring for specific applications.<sup>13,15</sup> Their stability under physiological and processing conditions, nonionic nature, and broad solubility further enhance their versatility.<sup>16,17</sup> A simple and effective strategy for designing diverse poly(2-oxazoline)s involves modifying the 2-oxazoline monomer side chain or copolymerizing different monomers.<sup>15</sup> Post-polymerization modification of poly(2-oxazoline)s enables additional customization, making them an exceptional platform for advanced materials.<sup>12,13</sup>

Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) are specialized materials for selective recognition and removal of target molecules from complex matrices. Their specificity arises from template-directed imprinting, where reversible interactions create molecular cavities that selectively bind the target. This precise molecular imprinting renders MIPs ideal candidates for applications as selective sensors in analytical and environmental chemistry. Their robust synthetic nature, combined with their ability to function in diverse conditions, make them versatile tools for detecting and removing hazardous substances or valuable compounds with unparalleled accuracy and efficiency.<sup>18</sup> Nonetheless, MIPs also face challenges such as binding site heterogeneity, template bleeding, and difficulties in optimizing synthesis for specific templates.<sup>19</sup> Achieving the right balance between structural rigidity and flexibility of molecular cavities is crucial for efficient adsorption and desorption processes.<sup>20</sup> Addressing these issues requires exploring advanced synthesis techniques, such as controlled radical polymerization or alternative polymeric systems, such

as cross-linking of preformed polymers in the presence of the template through a post-polymerization modification reaction.<sup>21</sup> Given these complexities, the design and synthesis of MIPs demands careful planning and an understanding of the factors influencing this intricate process.

The development of MIPs based on poly(2-oxazoline)s is challenging via direct CROP of 2-oxazolines in the presence of a template, as the CROP is not compatible with nucleophilic groups that are present in almost all relevant template molecules. To overcome this challenge, our group has prepared MIPs by cross-linking of poly(2-oxazoline) prepolymers in the presence of a template, whereby the cross-linking reagent can serve a dual function: forming the polymer network and interacting with the template molecule to facilitate imprinting. Our previous studies focused on the preparation of poly(2-oxazoline)-based MIPs by cross-linking of the poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] (poly(ButenOx)) via radical thiol–ene chemistry<sup>17,22</sup> and poly(2-methoxycarbonylpropyl-2-oxazoline) (poly(C<sub>3</sub>MestOx)) derivatives via amidation with bisamines.<sup>23</sup> The resulting MIPs showed high selectivity for various templates and high loading capacity up to 200–400 mg g<sup>-1</sup> and were demonstrated for removal and detection of hazardous environmental contaminants. Furthermore, a poly(2-oxazoline) MIP for aqueous adsorption of ibuprofen was reported by Ricci, Masci and Gasperi by cross-linking of poly(3-aminopropyl-2-oxazoline) with hexamethylene diisocyanate in the presence of ibuprofen.<sup>24</sup>

Our recent work regarding functionalization of poly(ButenOx) have successfully established the combination of a poly(2-oxazoline) scaffold, thiol–ene functionalization, and Flowing Atmospheric Pressure Afterglow Mass Spectrometry (FAPA-MS) analysis for detecting environmental contaminants like MCPA and propylparaben.<sup>17,22</sup> While those studies validated the general methodology, they also highlighted the limitations of the poly(ButenOx) backbone, as it has a limited amount of intrinsic functional groups capable of forming strong, specific interactions (e.g., hydrogen bonds) with template molecules. The performance of those MIPs relied mostly on additional functionalities introduced during the

post-polymerization modification step. The present study introduces a significant advancement by employing a tailored and more sophisticated prepolymer, namely poly(2-allylamidoethyl-2-oxazoline) (poly(AllylamidOx)).<sup>25,26</sup> The key innovation of this work lies in the unique chemical structure of poly(AllylamidOx), which features a secondary amide group within each side chain. This was a deliberate design choice hypothesized to dramatically enhance polymer-template interactions by providing a high density of built-in hydrogen bond donor and acceptor sites along the polymer backbone. This work, therefore, moves beyond our previous reports by investigating the synergistic effect between the intrinsic functionalities of the poly(AllylamidOx) backbone and the tailored functional groups introduced via thiol-ene chemistry. We aimed to create a MIP system with superior binding strength and selectivity specifically for challenging analytes like perfluorooctanesulfonic acid (PFOS). The unique structure of PFOS, with its hydrophilic sulfonate head and hydrophobic perfluorinated tail, demands a more advanced recognition matrix. To evaluate the effectiveness of the proposed approach, this study includes a direct experimental comparison of the adsorption performance of poly(AllylamidOx)-based MIPs against their poly(ButenOx)-based analogues, confirming the critical role of the side-chain amide group in achieving enhanced performance.

MIP-based sensors are well-established for the detection of PFOS in environmental samples.<sup>27</sup> There is a growing trend toward electrochemical methods for this purpose due to their high sensitivity and practicality.<sup>28</sup> However, current MIP-based sensors for PFOS detection face several limitations, including the need for an external redox probe, susceptibility to environmental variability affecting sensor stability, and prolonged assay times, which hinder their practical field deployment.<sup>11</sup> To overcome these challenges, this study proposes a selective and rapid method based on FAPA-MS. This approach enables rapid analysis within seconds without requiring sample pretreatment. Moreover, it allows direct analysis of complex samples without analyte extraction, ensuring high selectivity while addressing key limitations such as long assay times, environmental variability, and the necessity for external probes.

In this study, we developed a poly(AllylamidOx)-based MIP sensor for the selective detection and removal of PFOS from organic samples. The overall workflow, from the synthesis to analytical application, is illustrated in Figure 1. We investigated the impact of specific functional groups on the MIP adsorption properties by partial modification of the poly(AllylamidOx) with four different functionalizing reagents through radical thiol-ene chemistry. These MIP adsorption properties are governed by interactions formed during template-matrix complexation, making it essential to assess how the presence of hydrogen bond donor groups influence PFOS recognition. A fluorinated mercaptan was also used as functionalizing agent to probe fluorine-specific interactions, as they likely affect adsorption performance. All reagents feature long alkyl chains, imparting hydrophobicity, which was hypothesized to enhance PFOS affinity via nonpolar interactions. Poly(AllylamidOx) was chosen for functionalization due to the presence of tertiary amides and secondary amides that can interact with PFOS in combination with terminal double bonds, enabling precise modifications and cross-linking via radical thiol-ene click reactions. Cross-linking was performed using bis(2-mercaptoethyl)ether in the presence of PFOS as template

molecule leading to efficient network formation. This study also presents an analytical method designed for direct PFOS quantification in food samples, specifically milk and eggs, where contamination from groundwater is a concern.<sup>29</sup> The method employs MIP particles designed for selective PFOS adsorption. Additionally, the FAPA ionization technique enables the direct analysis of vaporized samples via ambient mass spectrometry by heating the analyte-loaded material. This approach ensures rapid and efficient PFOS ionization under ambient conditions. By utilizing FAPA, the proposed methodology eliminates the need for additional sample pretreatment steps, offering a streamlined and highly sensitive strategy for PFOS quantification in food matrices. Given the potential presence of PFOS in food products due to environmental contamination, this method provides a valuable tool for ensuring food safety. Moreover, owing to their high loading capacity, the developed MIPs may also be considered for effective PFOS removal and purification applications, further expanding their practical relevance in environmental and food-related contexts.

## 2. MATERIALS AND METHODS

**2.1. Materials and Chemicals.** All the chemicals used for the polymer synthesis were applied as received: succinic anhydride (95%, TCI), sodium methoxide (NaOMe, 95%, Sigma-Aldrich), thionyl chloride (97%, Sigma-Aldrich), 2-chloroethylamine hydrochloride (>98%, TCI), triethylamine (TEA, ≥ 99.5%, TCI Europe), sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, anhydrous, > 99%, Sigma-Aldrich), magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>, anhydrous, 97%), methyl *p*-toluenesulfonate (MeOTs, 98%, Sigma-Aldrich), sodium azide (≥99.5%, Sigma-Aldrich), taurine (≥99%, Sigma-Aldrich), barium oxide (BaO, 90%), allylamine (98%, Sigma-Aldrich), sodium chloride (≥99%, Sigma-Aldrich), phosphate buffered saline (tablet, pH 7.2–7.6, Sigma-Aldrich), triazabicyclodecene (TBD, 98%, Sigma-Aldrich), 1-undecanethiol (98%, Sigma-Aldrich), 11-mercapto-1-undecanol (97%, Sigma-Aldrich), 11-mercaptoundecanoic acid (95%, Sigma-Aldrich), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptafluoro-1-decanethiol (PFC, 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanethiol, > 97%, AmBeed), 2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure 2959, 98%, Sigma-Aldrich), heptafluorooctanesulfonic acid solution (PFOS, ~ 40% in H<sub>2</sub>O (T), Sigma-Aldrich), bis(2-mercaptoethyl) ether (>95%, TCI), perfluorononanoic acid (PNA, > 95.0%, TCI). All of the other used solvents were of HPLC grade: acetonitrile (ACN, 99.9%, J.T.Baker), chloroform (CHCl<sub>3</sub>, ≥ 99.8%, Sigma-Aldrich), dichloromethane (DCM, ≥ 99.8%, Honeywell), methanol (MeOH, ≥ 99.9%, Sigma-Aldrich), *N*-dimethylformamide (DMF, 99.9%, Chem-solve), diethyl ether (Et<sub>2</sub>O, > 99%, Sigma-Aldrich).

**2.2. Instrumentation.** The <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 600 MHz spectrometer, with chemical shifts ( $\delta$  values) referenced to the residual solvent peaks of CD<sub>3</sub>OD at 3.31 ppm.

HPLC analyses were carried out utilizing a Vanquish Core high-performance liquid chromatographic system from Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA) to quantify the PFOS concentration. The system was equipped with a BetaBasic CN chromatographic column (Thermo Scientific; 5  $\mu$ m particle size) and a Corona CAD detector. The PFOS concentration was determined under the following conditions: column temperature 25 °C and flow rate 0.7 mL min<sup>-1</sup>. A mixture of 90% methanol and 10% water:methanol 10:90 (v/v) was used as the mobile phase.

FTIR measurements were conducted on a BRUKER IFS 66/s spectrometer. For the analysis, KBr pellets were prepared by thoroughly mixing about 1.2 mg of the polymer with 200 mg of KBr. The resulting mixture was examined over the spectral range of 4000–400 cm<sup>-1</sup>. Scanning electron microscopy was performed on a Quanta 250 FEG (FEI) scanning electron microscope.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a Setaram Setsys 1200 instrument. The samples were heated under a nitrogen atmosphere at a constant rate of 10 °C per minute.

Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) spectra were acquired using a Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer. Analyte solutions were introduced into the system via a syringe pump, with a flow rate of 10  $\mu$ L per minute into the ion source. Data was recorded in negative ion mode, with a detection range from 100 to 1000  $m/z$  and a capillary voltage of 4.5 kV.

Scanning electron microscopy was carried out using a Quanta 250 FEG (FEI) microscope.

Thermogravimetric analysis was performed with a Setaram Setsys 1200 instrument. The samples were heated in a nitrogen atmosphere at a rate of 10 °C per minute.

Flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS) was also performed on a Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer equipped with a NOVA011 FAPA ion source. During analysis, the temperature of the sample holder was gradually increased to 400 °C to facilitate desorption of the analytes. The FAPA source was operated with a helium flow rate of 3 L per minute to sustain plasma generation, while the capillary voltage was set at 1 kV.

**2.3. Synthesis.** **2.3.1. 2-Methoxycarbonylethyl-2-oxazoline ( $C_2$ MestOx).** Synthesis of 2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline ( $C_2$ MestOx) was conducted according to the previously published procedures.<sup>30</sup>

**2.3.2. Poly(2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline) (poly( $C_2$ MestOx)).** A solution containing  $C_2$ MestOx (40 g, 36 mL, 288.4 mmol, 1 equiv), MeOTs (2.18 mL, 14.42 mmol, 0.05 equiv), and acetonitrile (150 mL) was prepared in a 250 mL round-bottomed flask. The polymerization process was conducted overnight at 60 °C with vigorous stirring. To terminate the polymerization, sodium azide was added in a 4-fold excess (2.03 g, 57.68 mmol, 0.2 equiv) compared to the initiator, and the mixture was stirred for 1 h at 25 °C. Subsequently, the polymer was precipitated with a 10-fold excess of diethyl ether, isolated via filtration, dissolved in water, and freeze-dried, resulting in a final yield of 96% (38.4 g).

**2.3.3. Poly(AllylamidOx) Synthesis.** Poly( $C_2$ MestOx) (38.4 g, 219.3 mmol, 1 equiv) was dissolved in acetonitrile (450 mL), followed by the addition of TBD (16.8 g, 120.7 mmol, 0.5 equiv) and allylamine (82.9 g, 108.9 mL, 145.2 mmol, 6.5 equiv). The reaction mixture was stirred overnight at 70 °C under an argon atmosphere. After completion, excess allylamine was evaporated, and the resulting product was purified by twice precipitating in cold diethyl ether. The final orange, sticky residue was dissolved in water and lyophilized, yielding poly(AllylamidOx) as an orange sticky solid in 88% yield.

**2.3.4. Poly(ButenOx) Synthesis.** Poly(ButenOx) was synthesized as described previously.<sup>22</sup>

**2.3.5. Poly(AllylamidOx) Functionalization.** Poly(AllylamidOx) was functionalized using a stoichiometric approach to achieve a 20% degree of modification with 1-undecanethiol, 11-mercapto-1-undecanol, 11-mercaptoundecanoic acid, and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptafluoro-1-decanethiol. In a round-bottom flask, 1.5 g of poly(AllylamidOx) (0.41 mmol, 1 equiv) was dissolved in 45.0 mL of acetonitrile, followed by the addition of the corresponding functionalization reagent in the amount specified in Table S1. The solution was sonicated for 20 min to ensure homogeneity before introducing Irgacure 2959 (22.5 mg). The reaction mixture was stirred and irradiated with UV light (365 nm) for 5 h. After UV exposure, the solvent was evaporated, and the product was purified by precipitation in cold diethyl ether. The functionalized poly(AllylamidOx) derivatives, obtained as sticky orange materials, were dried overnight in a vacuum oven, yielding approximately 92%. The  $^1$ H NMR spectra of the obtained poly(AllylamidOx) derivatives are presented in Figures S1–S5 in the Supporting Information.

Poly(AllylamidOx)-alkyl  $^1$ H NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.88–3.74 (br, 2H, –CH<sub>2</sub>–), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.82–2.43 (br, 10H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–; –CH<sub>2</sub>–; –S-CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1.80–1.69 (br, 2H, –CH<sub>2</sub>–), 1.61–1.53 (br, 2H, –CH<sub>2</sub>–), 1.44–1.22 (br, 14H, –(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>–), 0.94–0.85 (3H, –CH<sub>3</sub>).

Poly(AllylamidOx)-OH  $^1$ H NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.88–3.74 (br, 2H, –CH<sub>2</sub>–), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.82–2.43 (br, 10H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–; –CH<sub>2</sub>–; –S-CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1.62–1.46 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1.44–1.22 (br, 14H, –(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>–).

Poly(AllylamidOx)-COOH  $^1$ H NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.88–3.74 (br, 2H, –CH<sub>2</sub>–), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.82–2.43 (br, 10H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–; –CH<sub>2</sub>–; –S-CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 1.62–1.46 (br, 2H, –CH<sub>2</sub>–), 1.44–1.22 (br, 14H, –(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>–).

Poly(AllylamidOx)-PFC  $^1$ H NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.88–3.74 (br, 2H, –CH<sub>2</sub>–), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.82–2.43 (br, 12H, –S-CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–; –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– S–; –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–).

The actual degree of functionalization in the synthesized materials was determined by comparing the intensity of the signal from the polymer backbone of poly(AOx) at 3.78–3.38 ppm to the intensity of the reference signal at 1.44–1.20 ppm, which originates from the side chain modifications. This method was applied for the functionalized materials MIP-alkyl, MIP-OH, and MIP-COOH. However, the spectra of MIP-PFC were analyzed based on changes in the signal at 2.80–2.41 ppm as the perfluorinated side chain is not visible in  $^1$ H NMR spectroscopy. The increase in this signal was examined, and by comparing it with the starting spectrum of the pure polymer before functionalization, the actual degree of modification was determined.

**2.3.6. Poly(ButenOx) Functionalization.** The functionalization of poly(ButenOx) was performed with 11-mercaptoundecanoic acid following the same procedure described for Poly(AllylamidOx) to achieve a 20% degree of modification. The structure was confirmed by  $^1$ H NMR spectroscopy (Figure S6 in the Supporting Information).

Poly(ButenOx)-COOH  $^1$ H NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta$  = 5.87–5.74 (br, 1H, =CH–), 5.10–4.89 (br, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.62–3.24 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.60–2.47 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.46–2.28 (br, 4H, –S-CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.27–2.21 (2H, –CH<sub>2</sub>–), 1.63–1.52 (br, 4H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–S–), 1.41–1.26 (br, 14H, –(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>–).

**2.3.7. MIP and NIP Synthesis.** MIPs imprinted with PFOS were synthesized using both partially functionalized poly(AllylamidOx) derivatives and nonfunctionalized poly(AllylamidOx). To prepare these materials, 1.5 g of the chosen polymer was dissolved in 15 mL of methanol. PFOS was then added in an amount equivalent to 0.1 mol equiv of the polymer. The cross-linking agent, bis(2-mercaptoethyl) ether, was introduced to ensure that both of its thiol groups would react with the double bonds present in the polymer's side chains. Specific quantities of each reagent are outlined in Table S2. The mixture underwent sonication, after which Irgacure 2959 (22.5 mg) was added. This solution was then exposed to UV light at 365 nm for 6 h, while held in an oil bath preheated to 68 °C. After UV exposure, the cross-linked polymer was placed under vacuum to eliminate any residual solvent. The resulting orange solid was ground to achieve the desired particle size and subsequently purified through washing. NIPs (nonimprinted polymers) were synthesized similarly but without adding the PFOS template.

The PFOS template molecules were removed by a two-step dialysis process: first, using a 90:10 MeOH:CH<sub>3</sub>COOH solution for 24 h, and then with pure MeOH for an additional 48 h. This produced orange solid materials, which were designated as MIP, MIP-alkyl, MIP-OH, MIP-COOH, and MIP-PFC, depending on the functional group used. The corresponding NIPs were labeled similarly, with “MIP” replaced by “NIP.”

A similar naming convention was adopted for materials synthesized using the poly(ButenOx) backbone. To distinguish these from the poly(AllylamidOx)-based series, the identifier ‘ButenOx’ was incorporated into the name. For instance, the imprinted polymer prepared from 11-mercaptoundecanoic acid functionalized poly(ButenOx) was designated as MIP<sub>ButenOx</sub>-COOH.

**2.4. Adsorption Studies.** **2.4.1. Adsorption Isotherms.** The adsorption properties of MIPs and NIPs were evaluated through batch experiments conducted at ambient temperature. Equilibrium adsorption isotherms were generated to assess the adsorption behavior. During the experiments, 10 mg of either MIPs or NIPs

were equilibrated for 48 h with 10 mL of PFOS solution with concentrations ranging from 0.005 to 0.5 mg mL<sup>-1</sup> in water. PFOS concentrations were determined using HPLC both prior to and following adsorption. The amount of PFOS adsorbed was then calculated using the following equation:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

In this equation,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] represents the amount of PFOS adsorbed,  $C_0$  is the initial concentration of the PFOS solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $C_{eq}$  is the equilibrium concentration of the PFOS solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $V$  is the volume of the PFOS solution [mL], and  $m$  is the mass of the polymer (MIPs/NIPs) [g].

**2.4.2. Adsorption Kinetics.** For the adsorption kinetics studies, 10 mg of the selected MIPs or NIPs were suspended in 10 mL of PFOS solution (0.1 mg mL<sup>-1</sup>) in water. At specific time points, aliquots were taken from the mixtures and analyzed using HPLC. These kinetics experiments were conducted for all MIPs and NIPs. The amount of PFOS adsorbed in time was determined using the following equation:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

In this equation,  $q_t$  [mg g<sup>-1</sup>] is the PFOS amount adsorbed at time  $t$  [h],  $C_0$  is the initial concentration of a PrP solution [mg mL<sup>-1</sup>],  $C_t$  is the PFOS concentration at time  $t$  [h],  $m$  is the polymer (MIPs/NIPs) mass [g], and  $V$  is the volume of a PFOS solution [mL].

**2.4.3. Adsorption Thermodynamics.** Thermodynamic adsorption experiments were performed by equilibrating the samples at various temperatures. For each experiment, 10 mg of MIPs or NIPs were combined with 10 mL of PFOS solution at an initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup> in water. The experiments were conducted at temperatures of 20 °C, 40 °C, and 60 °C. After 24 h of shaking to ensure equilibrium, the samples were analyzed using HPLC.

**2.4.4. pH Impact on the Adsorption.** To evaluate the influence of pH on the adsorption process, samples were equilibrated under varying pH conditions. Each sample, containing 10 mg of MIPs or NIPs, was combined with 10 mL of a PFOS solution at an initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup> in water. The pH of the solutions was adjusted to 2, 4, 6, 8, and 10 by adding 0.1 M HCl or 0.1 M NaOH. PFOS concentrations were measured both before and after adsorption using HPLC.

**2.4.5. Salt Concentration Impact on the Adsorption.** The effect of salt concentration on PFOS adsorption was investigated using batch experiments. For each experiment, 10 mg of MIPs were suspended in 10 mL of a salt solution (either PBS or NaCl at concentrations of 5, 10, 25, and 50 mM). Each solution contained PFOS at an initial concentration of 0.25 mmol L<sup>-1</sup>. After equilibration, the initial and final equilibrium concentrations of PFOS in the supernatant were determined by HPLC.

**2.4.6. Selectivity.** Selectivity studies were performed to assess the affinity of the synthesized MIPs toward their target molecules. Perfluorononanoic acid (PNA) and taurine were employed as a structurally similar analog to PFOS. For this evaluation, 10 mg of either MIPs or NIPs were immersed in 10 mL of a solution containing equimolar concentrations of two analytes (PFOS and PNA or PFOS and taurine), with each analyte having a final concentration of 0.1 mM in water (0.050 mg mL<sup>-1</sup> for PFOS, 0.046 mg mL<sup>-1</sup> for PNA, and 0.0125 mg mL<sup>-1</sup> for taurine). After 24 h of equilibrium, analyte concentrations were measured using HPLC before and after adsorption.

**2.4.7. Reusability.** Reusability tests were performed through multiple adsorption/desorption cycles. For these tests, 10 mg of either MIPs or NIPs were exposed to 10 mL of PFOS solution at an initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup> in water. Adsorption and desorption cycles were conducted at 24-h intervals. After each adsorption phase, the solid phase was washed sequentially with 0.01 M HCl solution followed by a solvent wash and drying. The reusability of the materials was evaluated over five consecutive adsorption/desorption cycles using the same samples.

**2.4.8. FAPA-MS and Real-Life Sample Experiments.** MIPs and NIPs were analyzed using the FAPA-MS technique, following the methodology previously developed by our research group.<sup>17,31</sup> To assess the linearity and limit of detection (LOD) of the FAPA-MS technique, 10 mg of each polymer was equilibrated with 10 mL of PFOS solutions at concentrations ranging from 1 nM (0.2 ng mL<sup>-1</sup>) to 100 μM (20 μg mL<sup>-1</sup>) in water. After 24 h, the polymers were analyzed using the FAPA-MS setup, which took about 5 min for the total analysis. For the analysis of pure PFOS solutions, 20 μL of each concentration was introduced into the sample holder.

To perform FAPA-MS analysis of food samples, milk, egg white, and fish oil were spiked with various concentrations of PFOS and diluted using specific solvent mixtures to ensure proper dissolution. Milk samples were prepared by mixing 50 mL of milk with 50 mL of water and 200 mL of methanol. Egg white samples consisted of 20 mL of egg white combined with 180 mL of water and 200 mL of methanol. Fish oil samples were diluted by mixing 50 mL of fish oil with 250 mL of an acetonitrile:chloroform (1:1) mixture. PFOS concentrations ranging from 1 nM (0.2 ng mL<sup>-1</sup>) to 1 μM (0.2 μg mL<sup>-1</sup>) were used to evaluate the LOD for the studied food samples. After adsorption, MIPs immersed in the respective food sample solutions were analyzed using FAPA-MS to determine the LOD for PFOS in these food matrices.

To verify the accuracy of the analytical procedure and assess the influence of matrix effects, recovery studies were conducted using the same set of food samples. PFOS solutions with concentrations of 0.0001 mg mL<sup>-1</sup> (0.1 ppm), 0.001 mg mL<sup>-1</sup> (1 ppm), and 0.01 mg mL<sup>-1</sup> (10 ppm) were prepared in the following solvent mixtures: milk (50 mL of milk +50 mL of water +200 mL of methanol), egg white (20 mL of egg white +180 mL of water +200 mL of methanol), and fish oil (50 mL of fish oil +250 mL of an acetonitrile:chloroform (1:1) mixture). For each solution, 10 mg of MIP material was added to 10 mL of the prepared solution. After reaching equilibrium, the MIPs were analyzed using FAPA-MS on the same day and on different days, enabling the determination of intraday and interday recovery values along with relative standard deviation (RSD) parameters. Control experiments, consisting of solutions prepared without PFOS, were conducted as blanks.

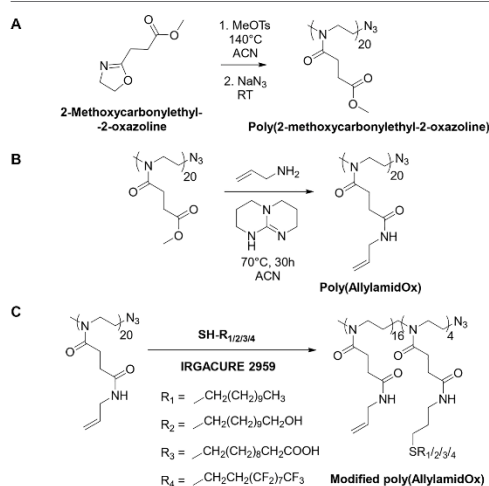
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Materials Synthesis and Characterization.** Poly-(AllylamidOx) was selected as the starting polymer for the synthesis of MIPs due to its multiple functionality: the presence of double bonds at the side chain end for cross-linking in combination with hydrogen bond donor and acceptor groups within its structure. The double bonds enable efficient functionalization and cross-linking through thiol–ene click chemistry, a method thoroughly explored in our previous research<sup>17</sup> and widely reported in the literature for polymer modification.<sup>32</sup> The proposed thiol–ene click reaction offers significant advantages for polymer functionalization and cross-linking due to its high efficiency, rapid reaction rates, and lack of byproduct formation. As a free-radical process, it can be conveniently initiated by light, making it particularly suitable for MIP synthesis. The mild reaction conditions preserve the integrity of the template molecule, ensuring its structure remains unaffected during the process.<sup>33</sup> Additionally, the hydrogen bond donor groups in the polymer side chains of poly(AllylamidOx) are anticipated to contribute to the specific interactions within the MIP cavities, complementing the functionalities introduced during the functionalization step. We hypothesize that the synergy between these intrinsic hydrogen bond donor groups and the introduced functional groups will enhance the polymer–template interactions, ultimately improving the performance of the synthesized MIPs with regard to binding strength and selectivity. The use

of the homopolymer enables a high density of functional groups and cross-links, which are essential for the effective synthesis of MIPs. Moreover, this approach ensures better control over the distribution of functionalities within the polymer matrix, enhancing the specificity and stability of the imprinted cavities.

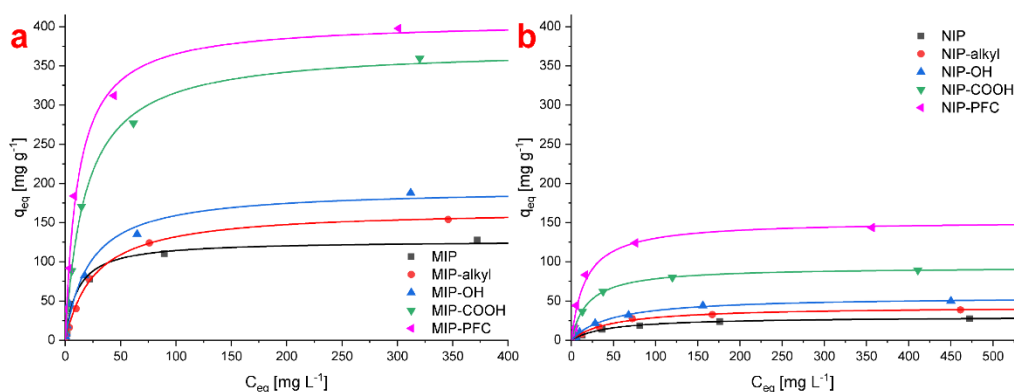
In this study, a short poly(AllylamidOx) precursor was synthesized with a targeted degree of polymerization (DP) of 20. The monomer-to-initiator ratio was carefully controlled during the synthesis of the poly(2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline) to achieve this specific DP. This polymer was subsequently reacted with allylamine yielding the poly(AllylamidOx) through amidation. The resulting short polymer chains offer several advantages, including low solution viscosity and improved accessibility of terminal double bonds at the side chain, as they are less prone to chain entanglements. This ensures more efficient functionalization and cross-linking during the subsequent steps with monofunctional thiol compounds. The functionalization degree was set at 20%, as previous studies have demonstrated that excessive functionalization can reduce the number of cross-links, which are critical for forming well-defined molecular cavities.<sup>23b</sup> This balanced approach ensures the presence of sufficient functional groups for specific interactions with the template while maintaining the structural integrity of the cross-linked MIP network.<sup>34</sup> The polymers were functionalized using four distinct thiol compounds, each introducing a different functional group, namely 1-decanethiol, 11-mercaptoundecanol, 11-mercaptoundecanoic acid, and 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluoro-1-decanethiol, that were selected to evaluate how various functional groups influence the recognition ability of the resulting MIPs. To estimate the actual degree of functionalization, the <sup>1</sup>H NMR spectra of the functionalized materials were analyzed. A relative integration approach was applied to materials that were modified using nonfluorinated reagents. The distinct signal observed at approximately 3.6 ppm corresponding to the polymer main chain, which remained unchanged throughout the reaction, was selected as a reference signal. The newly formed signals were then quantified relative to this stable reference signal at 3.6 ppm. Based on this approach, signals appearing at approximately 1.3 ppm were selected for further analysis, as they were attributed to the presence of long hydrocarbon chains introduced during the functionalization process. These signals were normalized by dividing the integrated area by the number of protons contributing to each signal. The resulting values were then referenced to the 3.6 ppm signal to determine the degree of functionalization. In the case of the fluorinated reagent, a separate quantification strategy was required. Here, changes within the broad region between 2.4 and 2.8 ppm were examined. After functionalization, this region contained overlapping contributions from both the polymer side chain and the functionalizing reagent. The spectrum of the functionalized material was first compared with that of the unmodified polymer, allowing the determination of a correction factor used to adjust the integration values. Subsequently, the contribution from the polymer itself was subtracted from the total integration in the 2.4–2.8 ppm region, yielding a value corresponding to the functional group introduced during modification. This value was then divided by the number of protons associated with the functional moiety to calculate the degree of functionalization. The cross-linking reaction was carried out with or without the PFOS

template using bis(2-mercaptoethyl) ether as the cross-linker, resulting in the formation of MIPs or NIPs, respectively. The inclusion of an oxygen atom within the bis(2-mercaptoethyl) ether structure introduces the potential for additional interactions with the PFOS molecule, further enhancing the specificity of the imprinted cavities. Both the functionalization and cross-linking steps were performed using the radical thiol–ene click reaction, activated under UV radiation and initiated with catalytic amounts of Irgacure 2959 as photoinitiator. Such mild synthesis conditions are particularly advantageous for preserving the integrity of more complex or sensitive templates, ensuring high fidelity in the molecular imprinting process. The general overview of the materials synthesis is presented in Figure 2.



**Figure 2.** (A) General synthesis route for the preparation of poly(2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline). (B) Amidation of the methyl ester side chains with allylamine resulting in poly(AllylamidOx). (C) Partial modification of poly(AllylamidOx) (20%) using the thiol–ene “click” reaction.

The core component of each material is poly(AllylamidOx), ensuring that the primary structural characteristics remain consistent across all MIPs and NIPs. Consequently, the IR spectra (Figures S7–S11) generally display the same characteristic absorption bands, including a broad N–H stretch between 3500 and 3100 cm<sup>-1</sup>, an asymmetric C–H stretch at 2927 cm<sup>-1</sup>, a symmetric C–H stretch at 2860 cm<sup>-1</sup>, a sharp C=O stretch at 1740 cm<sup>-1</sup>, a strong N–C=O stretch at 1641 cm<sup>-1</sup>, a C–H deformation at 1421 cm<sup>-1</sup>, and a C–N stretch at 1229 cm<sup>-1</sup>. Despite the variations in the functionalizing reagents, all materials exhibit noticeable changes in their IR spectra upon adsorption of the PFOS template. In the FTIR spectra of all loaded materials containing PFOS molecules within the MIP cavities, characteristic bands associated with PFOS are observed. Notably, bands between 1200 and 1350 cm<sup>-1</sup> correspond to the vibrations of the –CF<sub>3</sub> and –CF<sub>2</sub>– groups, serving as indicators of organic fluorine presence.<sup>35</sup> Additionally, other significant bands appear between 1150 and 1250 cm<sup>-1</sup>, 1000 and 1075 cm<sup>-1</sup>, and 600 and 700 cm<sup>-1</sup>, which are attributed to the vibrations of the organic sulfonate



**Figure 3.** Adsorption isotherms for PFOS on (a) MIPs and (b) NIPs, obtained in aqueous solution.

group ( $-\text{SO}_3^-$ ).<sup>36</sup> These features can be used to confirm the successful loading of PFOS in the materials. In general, the differences between the functionalized materials are reflected in the appearance of additional signals in the IR spectra, which are characteristic of specific chemical groups. These shifts indicate the presence of functional groups such as alcohols, carboxylic acids or fluorinated molecules. For materials functionalized with 1-undecanethiol, the IR spectra exhibit an extended signal below  $1500\text{ cm}^{-1}$ , indicating the presence of vibration bands related to single-bond stretching, such as C–C bonds. For materials functionalized with 11-mercapto-1-undecanethiol, a band appears at  $3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  O–H), with slight variations in its intensity and shape. Similarly, for materials functionalized with 11-mercapto-undecanoic acid, peaks characteristic of carboxylic groups emerges, notably at  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C = O) and  $3250\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  O–H). Additionally, for materials treated with heptafluoro-1-decane-thiol, extra signals corresponding to the  $-\text{CF}_2$  and  $-\text{CF}_3$  groups are detected, specifically in the range of  $1200$ – $1350\text{ cm}^{-1}$ . These spectral shifts clearly reflect the specific functional groups confirming the successful synthesis through the various functionalization processes.

The surface morphology and particle structure of the synthesized polymers, which are critical factors influencing analyte accessibility and binding kinetics, were characterized by SEM. The SEM images for all MIPs and NIPs are presented in Figures S12 and S13, respectively. A detailed analysis revealed that while the imprinting process itself (i.e., the presence of the template) did not induce significant morphological changes between a MIP and its corresponding NIP, the choice of functional monomer had a profound impact on the final structure. The unmodified (MIP, NIP) and alkyl-functionalized (MIP-alkyl, NIP-alkyl) polymers exhibit a classic morphology for highly cross-linked bulk polymers. They consist of large, dense, and irregularly shaped particles with relatively smooth surfaces. This structure suggests a low surface area-to-volume ratio, which may limit the diffusion of the target analyte and result in slower binding kinetics as many recognition sites could be buried within the bulk polymer matrix rather than being readily accessible on the surface. A striking morphological shift is observed for the hydroxy- (MIP–OH, NIP–OH) and carboxy-functionalized (MIP–COOH, NIP–COOH) materials. These polymers are com-

posed of significantly smaller, more aggregated primary particles, creating a more granular and highly irregular surface texture. This fine-particulate nature is expected to dramatically increase the specific surface area of the material. A higher surface area is directly correlated with a greater number of exposed binding sites, which can lead to enhanced binding capacity and more favorable, rapid adsorption kinetics. The increased irregularities and potential for interstitial voids between the aggregated particles could also improve analyte diffusion into the polymer structure. The perfluoroalkyl-functionalized polymers (MIP–PFC, NIP–PFC) display a notable, highly wrinkled and layered, or “flaky”, surface morphology. This structure is distinct from all other synthesized materials. Such a corrugated surface provides a vast microscopic area for interaction with the analyte. The numerous folds and channels may act as conduits, facilitating rapid mass transfer from the bulk solution to the binding sites within the polymer. This morphology is particularly advantageous as it could promote efficient capture of the target molecule, even at low concentrations. The SEM analysis demonstrates that the polymer morphology can be effectively tuned via precursor polymer functionalization. Specifically, the introduction of hydroxyl, carboxyl, and perfluoroalkyl groups leads to structures with potentially higher surface areas and improved accessibility compared to the base polymer. Crucially, the consistent morphological similarities between each MIP and its NIP control are a key finding. This suggests that the superior binding affinity and selectivity of the MIPs do not originate from nonspecific surface effects or differences in surface area. Instead, it strongly supports the conclusion that the enhanced performance of the MIPs is a direct result of the high-fidelity, template-generated recognition cavities created during the molecular imprinting process. This linkage of morphology to function directly addresses the formation of materials optimized for molecular recognition.

The thermogravimetric analysis (TGA) performed for MIP, MIP-alkyl, MIP–OH, MIP–COOH, and MIP–PFC, as well as their corresponding NIPs, is presented in Figure S14 in the Supporting Information. The TGA curves for all materials exhibit similar patterns, revealing three main decomposition stages. The first stage occurs between approximately  $100$  and  $220\text{ }^\circ\text{C}$  and is primarily associated with the complete removal of solvent from the adsorbent structures. For both MIPs and

Table 1. Langmuir and Freundlich Adsorption Parameters Obtained for PFOS

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$K$	$R^2$	$K_f$ [mg g <sup>-1</sup> (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	$1/n$	$R^2$
MIP	132 ± 7	0.0638 ± 0.0038	0.997	10.8 ± 0.6	0.496 ± 0.029	0.808
MIP-alkyl	166 ± 9	0.0364 ± 0.0021	0.999	7.69 ± 0.46	0.601 ± 0.036	0.930
MIP-OH	197 ± 11	0.0544 ± 0.0032	0.996	12.8 ± 0.7	0.543 ± 0.032	0.929
MIP-COOH	375 ± 22	0.0638 ± 0.0038	0.998	26.6 ± 1.5	0.533 ± 0.031	0.937
MIP-PFC	406 ± 24	0.133 ± 0.007	0.997	48.7 ± 2.9	0.441 ± 0.026	0.940
NIP	30.1 ± 1.8	0.0225 ± 0.0013	0.999	1.56 ± 0.09	0.520 ± 0.031	0.947
NIP-alkyl	43.7 ± 2.6	0.0173 ± 0.0010	0.994	1.35 ± 0.08	0.619 ± 0.037	0.908
NIP-OH	57.0 ± 3.4	0.0171 ± 0.0010	0.991	1.64 ± 0.09	0.638 ± 0.038	0.896
NIP-COOH	93.2 ± 5.5	0.0536 ± 0.0032	0.999	6.99 ± 0.41	0.499 ± 0.029	0.905
NIP-PFC	154 ± 9.2	0.0405 ± 0.0024	0.995	7.66 ± 0.45	0.603 ± 0.036	0.846

NIPs, this stage appears nearly identical, with a marginal mass loss not exceeding 10% of the initial sample mass. The second stage takes place between approximately 240 and 480 °C and corresponds to the near-complete pyrolysis of the organic components. During this stage, the majority of the sample mass is lost, leaving around 20% of the initial mass. A notable difference is observed between MIPs and their corresponding NIPs: at approximately 420 °C, the decomposition rate of MIPs slows down compared to NIPs. This behavior is likely due to the presence of the PFOS template within the MIP structures, which exhibits significantly higher thermal stability than the conventional hydrocarbons forming the polymer matrix. As the temperature increases, PFOS begins to degrade alongside the polymer network, but at a slower rate due to its enhanced thermal resistance. This results in a reduced decomposition rate in the TGA profiles of MIPs compared to NIPs, which lack PFOS in their structure. The final decomposition stage occurs immediately after the second stage and continues until the maximum measurement temperature (800 °C). This phase involves the gradual and slow degradation of residual structures, with only minor mass loss observed for both MIPs and NIPs.

**3.2. Adsorption Isotherms.** Adsorption isotherms were obtained by measuring the adsorption capacity of the material at various analyte concentrations after the system reached equilibrium. The resulting data were plotted to generate adsorption isotherms for both the MIPs and NIPs (Figure 3). These isotherms were characterized using Langmuir, Freundlich, and Sips (Langmuir–Freundlich) adsorption models by fitting the experimental data with the respective equations. This approach enables a better understanding of adsorbent–adsorbate interactions and allows for the calculation of parameters that characterize the adsorption process, facilitating comparison of the properties of different adsorbents.

The Langmuir adsorption isotherm equation is expressed as follows:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \quad (3)$$

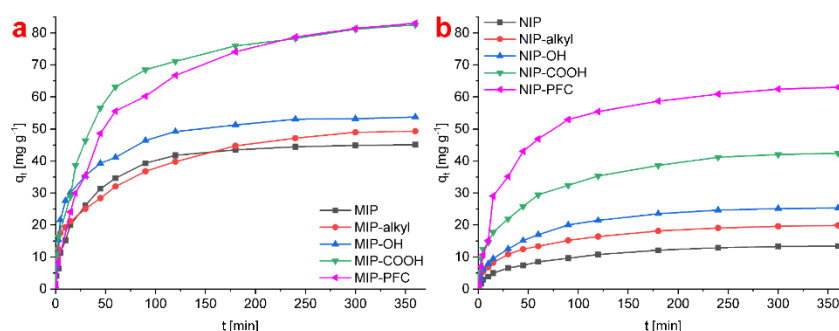
where  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] represents the amount of PFOS adsorbed at a given equilibrium concentration,  $C_{eq}$  [mg L<sup>-1</sup>] is the equilibrium concentration of PFOS,  $q_m$  [mg g<sup>-1</sup>] denotes the calculated maximum adsorption capacity of adsorbent, and  $K$  [L mg<sup>-1</sup>] is the Langmuir binding equilibrium constant.

The values calculated using the Langmuir isotherm, specifically  $q_m$ ,  $K$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table 1. The  $R^2$  values indicate a strong fit

between the experimental data and the Langmuir adsorption model, with all investigated MIPs and NIPs exhibiting  $R^2$  values above 0.99. This confirms that adsorption on both nonselective surfaces (in MIPs and NIPs) and selective adsorption within the molecular cavities of MIPs aligns with the Langmuir model. Consequently, the adsorption is monolayer-based, with minimal interaction between adsorbate molecules, in line with theoretical expectations for MIPs and NIPs.

A clear trend in maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) is observed in relation to the functionalization of both MIPs and NIPs. Nonfunctionalized MIPs and NIPs show the lowest  $q_m$  values. Higher  $q_m$  values are observed with alkyl-functionalized materials, followed by even greater increases with hydroxyl-functionalized MIPs and NIPs. While these three functionalization types show moderate increases in  $q_m$ , the carboxyl functionalization yields a substantial increase, especially in MIPs. This suggests that carboxyl groups facilitate hydrogen bonding with PFOS molecules, significantly enhancing the adsorption capacities of both MIPs and NIPs. The incorporation of perfluoroalkyl (PFC) chains in MIPs further increases  $q_m$  slightly beyond that of carboxyl-functionalized MIPs, indicating that the PFC chains enhance interactions with PFOS molecules more effectively than carboxyl groups. In the NIPs, the addition of PFC chains leads to a substantial increase in  $q_m$  compared to carboxyl-functionalized NIPs, suggesting that nonselective adsorption is markedly enhanced by the presence of PFC units, likely due to structural similarities between PFC and PFOS chains. Additionally, the  $q_m$  values for MIP, MIP-alkyl, MIP-OH, and MIP-COOH are approximately four times higher than those for the corresponding NIPs. However, for MIP-PFC, the  $q_m$  value is only about three times higher than that of NIP-PFC, further indicating that the addition of PFC chains significantly enhances nonselective adsorption in both MIPs and NIPs.

The Langmuir adsorption model parameter  $K$  is often referred to as the binding equilibrium constant, representing the adsorbent's affinity.<sup>37</sup> The highest  $K$  value was recorded for the MIP-PFC material, aligning with its highest observed adsorption capacity. Notably, the  $K$  value for this material is double that of materials with the next highest values. Interestingly, the second-highest  $K$  values among MIPs were observed for both MIP and MIP-COOH, indicating that the affinity of a material does not necessarily correlate with its maximum adsorption capacity, as the latter is related to the number of active adsorption sites available. In the case of NIPs, a different trend is apparent. The highest  $K$  value was observed for NIP-COOH, suggesting that carboxylic groups contribute



**Figure 4.** Kinetic plots for PFOS adsorption on (a) MIPs and (b) NIPs, conducted in aqueous solution at an initial PFOS concentration of  $0.1 \text{ mg mL}^{-1}$ .

to a stronger affinity for PFOS molecules in nonselective adsorption. The next highest  $K_f$  value was found for NIP-PFC, further confirming the strong adsorption properties of this material for PFOS.

The maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) values obtained for the synthesized MIPs, particularly for MIP-PFC, which exhibited the highest  $q_m$  among the MIPs studied, significantly surpass those reported for PFOS adsorption using other materials. Specifically, the  $q_m$  values ( $406 \text{ mg g}^{-1}$ ) observed here exceed those reported for PFOS adsorption on microscale zerovalent magnesium ( $467 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ),<sup>38</sup> coagulation with four metal coagulants (Zr, Zn, Fe, and Al) ( $61.476 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ),<sup>39</sup> magnetic cetyltrimethylammonium bromide-modified pine bark ( $69 \text{ mg g}^{-1}$ ),<sup>40</sup> and cationic pillar[n]arenes magnetic nanoparticles ( $29 \text{ mg g}^{-1}$ ).<sup>41</sup> Additionally, the  $q_m$  value for MIP-PFC is comparable to that obtained with molecularly imprinted resin modified with ionic liquid ( $490 \text{ mg g}^{-1}$ ).<sup>42</sup>

The Freundlich adsorption isotherm equation is expressed as follows:

$$\log q_{\text{eq}} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (4)$$

where  $q_{\text{eq}}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] represents the amount of PFOS adsorbed at a given equilibrium concentration,  $C_{\text{eq}}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] is the equilibrium concentration of PFOS, and  $K_f$  and  $1/n$  are Freundlich adsorption parameters.

The Freundlich adsorption parameters, determined using the Freundlich model – namely  $K_f$ ,  $1/n$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ) – are presented in Table 1. Generally, the  $R^2$  values obtained from the Freundlich model are significantly lower than those from the Langmuir model, ranging from 0.808 to 0.947. By contrast, the Langmuir model yields  $R^2$  values above 0.99, suggesting that PFOS adsorption does not adhere closely to the Freundlich model. Therefore, the adsorption parameters derived from the Freundlich model should be interpreted cautiously.

In the Freundlich model, the  $1/n$  parameter indicates adsorption intensity. Specifically, values of  $1/n$  less than one correspond to a normal Langmuir isotherm, while values greater than one suggest cooperative adsorption.<sup>43</sup> For all MIPs and NIPs, the  $1/n$  values fall below one, in the range of 0.441 to 0.638. This supports previous findings that the Langmuir model is more suitable for describing PFOS adsorption on MIPs and NIPs.

The Freundlich constant  $K_f$  may serve as a partition coefficient; however, comparing  $K_f$  values across different adsorbates should be avoided if their  $1/n$  values differ.<sup>44</sup> As expected, the  $K_f$  values for MIPs are generally higher than those for NIPs. Furthermore, for both MIPs and NIPs, the highest  $K_f$  values were observed for PFC-functionalized materials. This aligns with data from the Langmuir model, where the highest  $q_m$  values were also observed for these materials. Moreover, for MIP-PFC, the Langmuir constant  $K$  was highest among all functionalized MIPs.

The Sips adsorption isotherm equation is expressed as follows:

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_m K_s C_{\text{eq}}^{1/n}}{1 + K_s C_{\text{eq}}^{1/n}} \quad (5)$$

where  $q_{\text{eq}}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] represents the amount of PFOS adsorbed at a specific equilibrium concentration,  $C_{\text{eq}}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] denotes the equilibrium concentration of PFOS,  $q_m$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the maximum adsorption capacity, and  $K_s$  is the Sips constant associated with the adsorption energy.

The Sips adsorption parameters, specifically  $q_m$ ,  $K_s$ ,  $1/n$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are summarized in Table S3 in the Supporting Information. The Sips model, as a combination of the Langmuir and Freundlich models, provides parameter values that can be directly compared to those obtained individually from the Langmuir and Freundlich models. The behavior of the Sips adsorption isotherm varies with adsorbate concentration; at different concentrations, it may more closely resemble either the Langmuir or the Freundlich model.<sup>45</sup> The high  $R^2$  values achieved for the Sips model, all above 0.99 across adsorbents, indicate a strong fit to the experimental data.

The calculated  $q_m$  values closely match those derived from the Langmuir model, suggesting that the Sips model aligns well with the Langmuir fitting. However, notable differences in the  $1/n$  parameter are observed between the Sips and Freundlich models. In particular, the Sips-derived values of  $1/n$  are often higher than those from the Freundlich model and, for some adsorbents, exceed one, which may imply cooperative adsorption. This discrepancy likely arises because the Sips model fitting tends to follow the Langmuir model, which itself aligns well with the experimental data. Consequently, the alignment with the Freundlich model is weaker, resulting in

lower reliability of parameters associated with the Freundlich component.

**3.3. Adsorption Kinetics.** In a next step, the adsorption kinetics were investigated by monitoring the changes in PFOS concentration from the start of the process until the system reached equilibrium. The experimental data were used to construct kinetic plots (Figure 4), which were further analyzed using various kinetic models. Specifically, the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were applied to evaluate the adsorption behavior.

The pseudo-first-order kinetic model is described by the following equation:

$$\log(q_{\text{eq}} - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

where  $q_{\text{eq}}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the amount of PFOS adsorbed at equilibrium,  $q_t$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the amount of PFOS adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_1$  [ $\text{h}^{-1}$ ] is the pseudo-first-order rate constant.

The pseudo-second-order kinetic model is expressed as

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\text{eq}}^2} - \frac{1}{q_{\text{eq}}} t \quad (7)$$

where  $q_{\text{eq}}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] represents the amount of PFOS adsorbed at equilibrium,  $q_t$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the amount of PFOS adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_2$  [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] is the pseudo-second-order rate constant.

Both the calculated kinetic rate constants, particularly  $k_1$  and  $k_2$ , as well as the correlation coefficients ( $R^2$ ) obtained for both kinetic models, are presented in Table 2. The  $R^2$  values for the

**Table 2. Kinetic Parameters Obtained for PFOS Adsorption on MIPs and NIPs**

Adsorbent	Pseudo-first-order model		Pseudo-second-order model	
	$k_1$ [ $\text{h}^{-1}$ ]	$R^2$	$k_2$ [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]	$R^2$
MIP	$0.771 \pm 0.046$	0.961	$0.0827 \pm 0.0049$	0.999
MIP-alkyl	$0.954 \pm 0.057$	0.952	$0.0609 \pm 0.0036$	0.999
MIP-OH	$0.651 \pm 0.039$	0.955	$0.0877 \pm 0.0052$	0.999
MIP-COOH	$0.774 \pm 0.046$	0.964	$0.0389 \pm 0.0023$	0.999
MIP-PFC	$0.605 \pm 0.0036$	0.989	$0.0187 \pm 0.0011$	0.999
NIP	$0.548 \pm 0.032$	0.982	$0.143 \pm 0.008$	0.999
NIP-alkyl	$0.756 \pm 0.045$	0.991	$0.144 \pm 0.008$	0.999
NIP-OH	$0.566 \pm 0.033$	0.969	$0.0888 \pm 0.0053$	0.999
NIP-COOH	$0.567 \pm 0.034$	0.983	$0.0600 \pm 0.0036$	0.999
NIP-PFC	$1.02 \pm 0.06$	0.940	$0.0429 \pm 0.0025$	0.999

pseudo-first-order kinetic model are generally low, ranging from 0.940 to 0.991, while the pseudo-second-order kinetic model exhibits exceptionally high  $R^2$  values, all equal to 0.999. These comparatively low  $R^2$  values for the pseudo-first-order model suggest that it is not suitable for accurately characterizing the adsorption kinetics of PFOS on both MIPs and NIPs.

The consistently high  $R^2$  values for the pseudo-second-order model indicate that the  $k_2$  parameter derived from this model should be the primary metric for comparing the adsorption kinetics of the studied adsorbents. Notably, for all NIPs, the  $k_2$  values are higher than those observed for the corresponding MIPs, demonstrating that nonselective surface adsorption occurs more rapidly than the selective adsorption characteristic of MIP cavities. However, no clear trend was observed between the functionalization type and the adsorption kinetics, although some general observations were made. For the MIPs,

the highest  $k_2$  values were observed for materials with hydroxy-functionalization and the nonfunctionalized MIP, while for NIPs, the highest  $k_2$  values were observed for alkyl-functionalized and nonfunctionalized NIPs. Interestingly, the lowest  $k_2$  values for both MIPs and NIPs were associated with PFC-functionalized materials, suggesting that PFC chains require more time to form interactions, consistent with expectations regarding their length and the time needed for the chains to unfold and interact.

It is important to note that the adsorption kinetics do not correlate with the maximum adsorption capacity of the materials, implying that the time required to reach maximum adsorption capacity varies among the studied materials, a factor that must be considered when designing preconcentration procedures for analyzing real-life samples.

**3.4. Adsorption Thermodynamics.** The thermodynamic parameters of adsorption can be determined by conducting experiments at different temperatures. By calculating the distribution coefficients ( $K_d$ ), which represent the relationship between the amount of PFOS adsorbed and its remaining concentration in the solution, the changes in enthalpy ( $\Delta H$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]), entropy ( $\Delta S$  [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]), and Gibbs free energy ( $\Delta G$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]) can be derived using the following equations:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

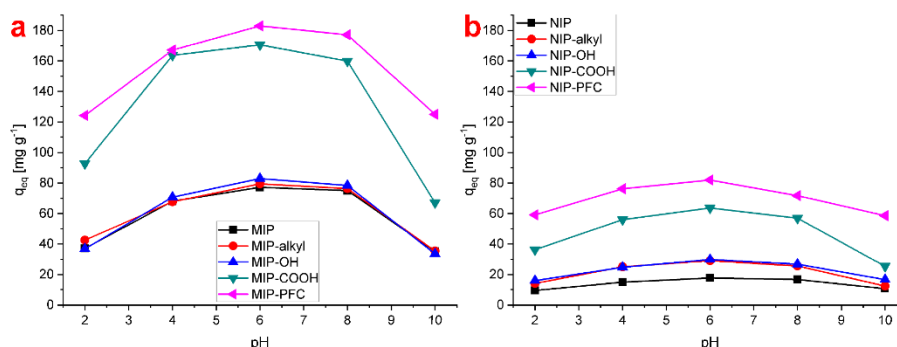
$$K_d = \frac{C_{\text{Ac}}}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (10)$$

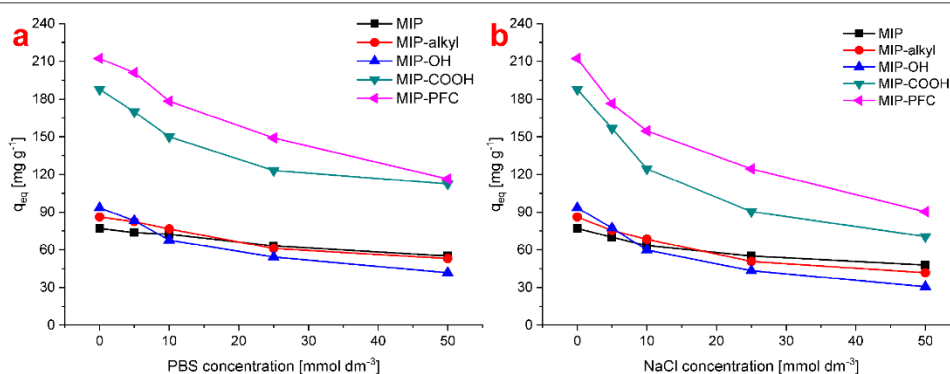
Here,  $K_d$  is the distribution coefficient,  $C_{\text{Ac}}$  [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] is the amount of PFOS adsorbed at equilibrium, and  $C_e$  [ $\text{mmol mL}^{-1}$ ] is the equilibrium concentration of PFOS in the solution.  $R$  represents the universal gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), and  $T$  [K] is the absolute temperature of the adsorption process. The values of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were determined by plotting a linear regression of  $\ln(K_d)$  against  $1/T$ . In contrast,  $\Delta G$  was calculated for each experimental temperature using eq 10. The derived thermodynamic parameters are summarized in Table S4 in the Supporting Information.

The  $\Delta H$  values for all investigated MIPs and NIPs are negative, clearly indicating that PFOS adsorption on both types of materials is an exothermic process. Interestingly, the  $\Delta H$  values for MIPs and their corresponding NIPs with the same type of functionalization are very similar. This indicates that both MIPs and NIPs follow a consistent trend: the highest exothermic effect is observed for PFC-functionalized materials, followed by a lower (and nearly identical) effect for alkyl- and carboxyl-functionalized adsorbents. Next are the hydroxyl-functionalized materials, with the lowest exothermic effect recorded for nonfunctionalized MIPs and NIPs.

In contrast, the  $\Delta S$  values for all MIPs and NIPs are positive indicating an increase in entropy upon binding, likely due to release of bound water from the MIPs and NIPs. These  $\Delta S$  values show an entirely opposite trend. For both MIPs and NIPs, the lowest  $\Delta S$  values are observed for PFC-functionalized materials, while the highest values are recorded for nonfunctionalized materials. Moreover, significant differences are evident between MIPs and NIPs, as the  $\Delta S$  values for MIPs are approximately 1.5 to 2 times higher than those for the corresponding NIPs.



**Figure 5.** Influence of pH on PFOS adsorption by (a) MIPs, (b) NIPs, conducted in aqueous solution at an initial PFOS concentration of  $0.1 \text{ mg mL}^{-1}$ .



**Figure 6.** Influence of salt concentration on PFOS adsorption by (a) MIPs, (b) NIPs, conducted in aqueous solution at an initial PFOS concentration of  $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$ .

The  $\Delta G$  values for all adsorbents are negative, signifying that the adsorption process is spontaneous. Additionally, these  $\Delta G$  values become more negative with increasing temperature, indicating that adsorption is more spontaneous at elevated temperatures. Interestingly, the  $\Delta G$  values roughly correlate with the  $q_m$  values derived from the Langmuir isotherm. The least negative  $\Delta G$  values are observed for nonfunctionalized materials, while the most negative values correspond to PFC-functionalized MIPs and NIPs.

**3.5. pH Influence.** The application of adsorbents for the analysis of real-life samples requires compatibility with water over a wide pH range. Furthermore, the PFOS analyte, is an acidic molecule whose structure varies with the pH of the solution in which it is present. Therefore, it is essential to investigate how the pH of the solution influences the adsorption properties of the adsorbents. This study was conducted in the pH range of 2 to 10, as hydrolysis of the adsorbents was observed at pH values outside this range, which are also uncommon in real-life water samples. The results, depicted in Figure 5, illustrate the relationship between the calculated equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$ ) and the investigated pH values.

The highest adsorption capacities for all MIPs and NIPs were observed at pH 6, with relatively small differences in  $q_{eq}$

values when the pH was adjusted to 4 or 8. In contrast, a significant decrease in  $q_{eq}$  values was observed when the pH was reduced to 2 or increased to 10 for all adsorbents. This behavior is likely related to the substantial changes in the ionic forms of PFOS present in the water samples.

Notably, this effect was particularly pronounced for carboxyl-functionalized MIPs, supporting the hypothesis that hydrogen bonding plays a predominant role in forming stable interactions between PFOS and the molecular cavities of MIPs. For NIP-COOH, the decrease in adsorption capacity was less pronounced at pH 10, suggesting that the nonselective interactions responsible for PFOS surface adsorption in NIPs are less affected by acidic conditions compared to the selective interactions formed by MIPs.

**3.6. Influence of the Salt Concentration.** To evaluate the performance of the MIPs under varying environmental conditions, their adsorption properties were investigated at several salt concentrations (5, 10, 25, and 50 mM) using two different media: water with NaCl and phosphate-buffered saline (PBS). The results, presented in Figure 6, illustrate the relationship between salt concentration and the equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$ ) for each MIP.

A general trend was observed indicating a more pronounced decrease in adsorption capacity for all MIPs in NaCl solutions

compared to PBS. This may be attributed to the stronger “salting-out” effect of NaCl. While NaCl primarily increases the solution’s ionic strength, thereby reducing the solubility of the adsorbate, PBS is a buffer system containing phosphate and other ions that can participate in more complex interactions. Consequently, the reduction in adsorption capacity is more significant in the simpler NaCl electrolyte solution.

Furthermore, the individual MIPs exhibited distinct responses to the presence of salt. The MIP, which lacks additional functional groups, showed the lowest dependency on salt concentration, suggesting its binding mechanism is less influenced by ionic strength. Similarly, MIP-alkyl, featuring aliphatic chains, displayed relatively low sensitivity to changes in salt concentration. In contrast, MIP-OH demonstrated a much higher dependency, likely because its hydroxyl groups can readily interact with ions in the solution. Interestingly, the behavior of MIP-COOH was contingent on the type of salt used. The decrease in its adsorption capacity was significantly less pronounced in PBS than in NaCl, where the “salting-out” effect appeared to be particularly strong. A considerable dependency on ionic strength was also noted for MIP-PFC, possibly because changes in ionic strength affect the conformation of the entangled perfluorinated carbon (PFC) chains within the polymer structure.

These findings differ from those reported for the adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) on MIPs synthesized from 4-vinylpyridine and ethylene glycol dimethacrylate.<sup>46</sup> In that study, the authors observed an increase in adsorption with rising salt concentration, a phenomenon that can be attributed to the hydrophobic nature of their polymers. We propose that the opposite effect observed in our work is due to the predominantly hydrophilic character of our synthesized MIPs, which behave differently from hydrophobic adsorbents in high ionic strength environments.

**3.7. Selectivity.** The selectivity studies in this work were conducted by adding MIPs and NIPs to equimolar mixtures of PFOS with one of two competing analytes: perfluorononanoic acid (PNA) or taurine. After allowing the mixtures to reach equilibrium, both analytes were quantified, and their adsorption capacities ( $q_{eq}$ ) were calculated in  $\text{mmol g}^{-1}$ . The selectivity factors, presented in Table 3, were obtained by dividing the  $q_{eq}$  value of PFOS by that of the competing analyte.

**Table 3. Selectivity Factors for PFOS in Competitive Adsorption with PNA and Taurine<sup>a</sup>**

Adsorbent	Selectivity factor	
	PFOS/PNA	PFOS/taurine
MIP	3.23	3.75
MIP-alkyl	2.64	4.28
MIP-OH	3.47	3.95
MIP-COOH	4.42	4.56
MIP-PFC	3.34	5.46
NIP	0.759	1.17
NIP-alkyl	0.738	1.34
NIP-OH	0.685	1.24
NIP-COOH	0.644	1.46
NIP-PFC	1.20	2.11

<sup>a</sup>The selectivity factor is calculated as the ratio of the equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$  in  $\text{mmol g}^{-1}$ ) of PFOS to that of the competing analyte (PNA or taurine).

The choice of competing compounds was strategic. PFOS and PNA were selected due to their identical fluorinated chain lengths, making PNA an ideal representative competitive compound to study the influence of the acidic headgroup; PFOS contains a sulfonic acid group, while PNA has a carboxylic acid group. On the other hand, PFOS and taurine were chosen because taurine is a common compound in food matrices and shares the same sulfonic acid group as PFOS, allowing for an assessment of selectivity based on the molecular backbone.

The results demonstrate that, as expected, the MIPs generally exhibit significantly higher selectivity factors than the NIPs, which can be attributed to the presence of molecular cavities in MIPs that enhance selective binding.

For the PFOS/PNA adsorption pair, the carboxyl-functionalized materials (MIP-COOH) achieved the highest selectivity factor among the MIPs. This confirms that carboxylic groups can form strong hydrogen bonds with the sulfonic acid group of PFOS, enabling better differentiation between PFOS and PNA. Conversely, the alkyl-functionalized variant (MIP-alkyl) exhibited the lowest selectivity factor. This finding aligns with the hypothesis that long alkyl chains form weaker, less specific interactions, thereby reducing the material’s ability to differentiate PFOS from PNA. Interestingly, similar selectivity factors were observed for the unmodified MIP and MIP-OH, suggesting that hydroxyl groups do not significantly influence the strength of these interactions. Furthermore, the introduction of PFC chains (MIP-PFC) did not notably enhance selectivity compared to the unmodified MIP. This outcome is likely due to the structural similarity of the perfluoroalkyl chains in both PFOS and PNA, which leads to nonselective “fluorous-fluorous” interactions.

For the NIPs, most variants (except NIP-PFC) displayed a preference for PNA over PFOS, as evidenced by selectivity factors below one. Similar selectivity factors were obtained for NIP and NIP-alkyl, indicating that alkyl groups do not significantly affect selectivity in nonimprinted materials. The introduction of hydroxyl and carboxyl groups slightly reduced the selectivity factors, suggesting a stronger nonspecific preference for PNA over PFOS. In contrast, NIP-PFC exhibited a selectivity factor slightly above one, indicating a slight preference for PFOS, an observation opposite to the trend seen for other NIPs. The underlying reasons for this specific behavior remain unclear.

When tested against taurine, the selectivity trends provided new insights. For the MIPs, the lowest selectivity was observed for MIP and MIP-OH, again suggesting that hydroxyl functionalization does not play a key role in the selective interaction with PFOS. In contrast, a much higher selectivity was observed for MIP-alkyl, which corresponds well to the strong hydrophobic interactions between the polymer’s alkyl groups and the long perfluoroalkyl chain of PFOS, a feature absent in the small taurine molecule. An even higher selectivity was achieved with MIP-COOH. This result is interesting, as both PFOS and taurine possess sulfonic groups. However, taurine primarily exists as a zwitterion in solution, which explains its lower affinity for the carboxyl-functionalized MIPs compared to the strongly anionic PFOS. The highest selectivity factor by a significant margin was observed for MIP-PFC, demonstrating that the “fluorous-fluorous” interaction between the PFC chains and PFOS is the dominant mechanism for selectivity when the competitor lacks a fluorinated chain.

**Table 4. Langmuir and Freundlich Adsorption Isotherm Parameters for MIPs and NIPs Based on Unfunctionalized and Functionalized Poly(ButenOx)**

Adsorbent	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$K$	$R^2$	$K_f$ [mg g <sup>-1</sup> (L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	$1/n$	$R^2$
MIP <sub>ButenOx</sub>	80.2 ± 4.8	0.0265 ± 0.0015	0.997	4.22 ± 0.25	0.533 ± 0.031	0.882
MIP <sub>ButenOx-COOH</sub>	266 ± 16	0.0566 ± 0.0033	0.995	19.5 ± 1.1	0.521 ± 0.031	0.766
NIP <sub>ButenOx</sub>	17.3 ± 1.0	0.00987 ± 0.00059	0.996	0.329 ± 0.019	0.667 ± 0.040	0.959
NIP <sub>ButenOx-COOH</sub>	62.1 ± 3.7	0.0239 ± 0.0014	0.994	2.75 ± 0.16	0.566 ± 0.033	0.872

For the NIPs, the selectivity trends for the PFOS/taurine pair were remarkably similar to those observed for the MIPs. For instance, the presence of alkyl and PFC groups on the NIPs still promotes the preferential adsorption of the long-chain, fluorinated PFOS over the small, nonfluorinated taurine molecule through general hydrophobic and fluorophilic interactions, respectively. Likewise, the different electrostatic profiles of the fully anionic PFOS and the zwitterionic taurine lead to differential binding affinities even on nonimprinted surfaces.

Finally, it is worth noting that for both MIPs and NIPs, the selectivity factors were generally much higher for the PFOS/taurine pair than for the PFOS/PNA pair. This is attributable to the fact that the structural and physicochemical differences between PFOS and taurine (e.g., chain length, fluorination, zwitterionic character) are far more pronounced than the subtle difference between PFOS and PNA. These greater distinctions make selective recognition and binding a less challenging task for the adsorbent materials.

**3.8. Adsorption/Desorption Studies.** For the studied MIPs, five consecutive cycles of adsorption followed by desorption were performed to evaluate their reusability. The adsorption capacity ( $q_{eq}$ ) of each material was measured after each adsorption cycle, with the results summarized in Table S5 in the Supporting Information. The data revealed an overall decrease in adsorption capacity of approximately 11% after completing all five cycles. This relatively minor reduction highlights the excellent stability and robustness of the studied MIPs, demonstrating their strong potential for repeated use in cyclic operational processes.

These findings are particularly significant for practical applications. While the primary focus of this study was on the quantification of PFOS using these MIPs, the observed durability and consistent performance under repetitive cycles suggest that these materials are also well-suited for environmental remediation. Specifically, their ability to maintain high adsorption efficiency across multiple cycles underscores their suitability for removing PFOS from aqueous solutions, thereby contributing to water purification efforts. Such dual functionality – quantification and removal – further enhances the value of these MIPs for addressing water contamination challenges.

**3.9. Effect of Side-Chain Amide Groups on MIP Performance.** The use of poly(AllylamidOx) for MIP synthesis was based on the hypothesis that the amide groups in its side chains would form additional hydrogen bonds with the template molecule, leading to improved adsorption capacities. To test this hypothesis, we synthesized a set of materials using poly(ButenOx), a structural analogue that lacks this side-chain amide group, as a control polymer. While our initial screening involved several functionalization types, we selected 11-mercaptoundecanoic acid and PFC for this comparative study, as they had yielded the highest adsorption

capacities. Accordingly, MIPs and NIPs were prepared from both unfunctionalized poly(ButenOx) and poly(ButenOx) functionalized with 11-mercaptoundecanoic acid.

Notably, attempts to functionalize poly(ButenOx) with PFC were unsuccessful. The polymer precipitated early in the reaction, halting the functionalization process due to solubility issues. This contrasts sharply with the successful functionalization of poly(AllylamidOx), highlighting the latter's superior processability and versatility.

The Langmuir and Freundlich adsorption parameters for the poly(ButenOx)-based materials are presented in Table 4. A clear trend emerged: the maximum adsorption capacities ( $q_m$ ) for the poly(ButenOx) materials were significantly lower than those of their poly(AllylamidOx) counterparts. This substantial drop in performance was consistent across both MIPs and NIPs, for unfunctionalized and functionalized adsorbents alike. These findings strongly confirm that the presence of the side-chain amide groups in poly(AllylamidOx) is directly responsible for the enhanced adsorption, affirming their crucial role in forming hydrogen bonds with the template. Other adsorption parameters derived from the Langmuir and Freundlich models were comparable between the two polymer systems, showing no significant deviations.

**3.10. FAPA-MS Measurements.** Subsequently, we explored the use of the MIPs and NIPs as adsorbents for PFOS analysis by FAPA-MS. The FAPA-MS analysis was conducted by placing the adsorbents in an electric heater situated below the FAPA plasma stream. Prior to analysis, the adsorbents were immersed in a series of solutions with varying PFOS concentrations. During the analysis, the adsorbent sample was heated, causing the PFOS analyte to be released as vapor from the material. Upon vaporization, the PFOS molecules entered the FAPA plasma stream, where they were ionized and directed into the mass spectrometer to detect PFOS-derived ions for quantification. An example of the mass spectra obtained is provided in Figure S15. Quantification was performed based on extracted ion chromatograms (EIC) corresponding to PFOS molecules at  $m/z$  498.8. By integrating the EIC, a calibration curve was generated, showing the dependence of EIC intensity on the PFOS concentration used during adsorption.

To determine the limit of detection (LOD) for the method, a blank experiment was conducted in which no PFOS was present during the adsorption process. This allowed the integration of the background EIC for ions at  $m/z$  498.8, providing the baseline intensity when no PFOS was in the sample. These blank measurements were repeated multiple times for each adsorbent to calculate the mean blank value and its standard deviation. The LOD threshold was defined as the mean blank value plus three times the standard deviation. The lowest PFOS concentration that produced an EIC exceeding this threshold was considered the LOD for the method for each adsorbent. The calculated LODs, along with linearity

Table 5. Results Obtained for Ambient MS Analysis

Adsorbent	LODs [ppb]	Linearity [ppm]	Regression equation	R <sup>2</sup>
PFOS solution	5000	5–50	$y = 2.80x + 1.45 \times 10^3$	0.995
MIP	25	0.25–50	$y = 9.20 \times 10^2x + 3.94 \times 10^5$	0.991
MIP-alkyl	25	0.25–50	$y = 7.86 \times 10^2x + 4.57 \times 10^5$	0.994
MIP-OH	25	0.25–50	$y = 7.98 \times 10^2x + 5.77 \times 10^5$	0.993
MIP-COOH	5	0.005–50	$y = 1.40 \times 10^2x + 4.95 \times 10^5$	0.994
MIP-PFC	5	0.005–50	$y = 1.40 \times 10^2x + 4.20 \times 10^5$	0.997
NIP	500	0.5–50	$y = 1.59 \times 10^1x + 5.22 \times 10^4$	0.991
NIP-alkyl	500	0.5–50	$y = 1.69 \times 10^1x + 4.34 \times 10^4$	0.993
NIP-OH	500	0.5–50	$y = 1.61 \times 10^1x + 4.26 \times 10^4$	0.996
NIP-COOH	250	0.25–50	$y = 2.5 \times 10^1x + 7.28 \times 10^1$	0.996
NIP-PFC	50	0.05–50	$y = 2.84 \times 10^1x + 1.00 \times 10^5$	0.995

results, regression equations, and correlation coefficients ( $R^2$ ), are summarized in Table 5. For comparison, the same measurements were performed using a pure PFOS solution without any adsorbent. In this case, the PFOS solution was directly placed in the electric heater and analyzed under identical conditions.

The obtained LOD values clearly demonstrate that the application of both the MIP and NIP adsorbents significantly enhanced the detection limits compared to the pure PFOS solutions. Specifically, the use of NIPs with the lowest maximum adsorption capacities ( $q_m$ ), as determined by the Langmuir model, resulted in a 10-fold improvement in LOD. For NIPs with higher  $q_m$  values, such as NIP-COOH and NIP-PFC, the LODs were improved 20-fold and 100-fold, respectively. MIPs, characterized by even higher  $q_m$  values than the NIPs, exhibited an even larger LOD improvement. For MIPs with relatively low  $q_m$  values (compared to other MIPs), the LODs improved by 200-fold, reaching 25 ppb. Notably, MIPs with the highest  $q_m$  values achieved an enhancement in LOD by 3 orders of magnitude down to 5 ppb, underscoring their exceptional potential for PFOS preconcentration and validating the high applicability of the proposed analytical method. According to Commission Regulation (EU) 2022/2388, maximum permissible concentrations of various PFAAs, including PFOS, have been established for food products. For fishery products, the PFOS limit in most fish muscle meat is 2.0 ppb, while significantly higher limits of 7.0 ppb or even 35 ppb, are set for species known to accumulate PFOS (e.g., eel, char, anchovy). As such, the developed analytical method is well suited for rapid screening to determine whether PFOS concentrations in fish products exceed regulatory thresholds.

These findings highlight the critical importance of designing MIP adsorbents with high adsorption capacities for analytical purposes. Such design optimizations enable significant improvements in key analytical parameters, including LODs, thus enhancing the sensitivity and efficacy of the method.

The investigation of linear sensing regime demonstrates the applicability of the method across a wide range of concentrations (Figures S16 and S17 in the Supporting Information). The linear sensing regime for PFOS quantification was evaluated under three conditions: adsorption on MIPs, adsorption on NIPs, and using a pure PFOS solution. For all tested samples, the lower limit of the linear sensing regime corresponds to the LOD specific to each method. These results indicate that once the LOD is reached, the EIC integration exhibits a linear relationship with the analyte concentration. Furthermore, the upper limit of the linear

sensing regime is consistent across all investigated samples, at 50 ppm. This upper limit is determined by equipment constraints, specifically the saturation of the ion trap, which leads to significant deviations from linearity at higher concentrations.

These obtained LODs (5 ppb,  $0.01 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) are better than those reported for photoelectrochemical sensors fabricated by a surface modification of MIPs on highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays ( $0.172 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ),<sup>47</sup> multisegment injection-nonaqueous capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry (MSI-NACE-MS/MS) ( $0.025 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ),<sup>48</sup> and solid-phase extraction using WAX cartridges followed by in-port derivatization and gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) ( $0.029 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ).<sup>49</sup> The LODs achieved in this study are comparable to those of a fluorescence sensor based on MIP-anchored SiO<sub>2</sub> surfaces ( $0.0111 \mu\text{mol dm}^{-3}$ )<sup>50</sup> and a direct-injection method using a Finnigan LCQ Duo mass spectrometer ( $0.01 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ).<sup>51</sup> However, the LODs of the present method are slightly higher than those obtained with electrochemical impedance spectroscopy employing MIP-functionalized electrode surfaces ( $0.0034 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ).<sup>52</sup>

**3.11. Analysis of Real-Life Samples.** The developed FAPA-MS analytical method, combined with solid-phase extraction using MIPs, was employed to quantify PFOS in three real-life food samples: egg protein, milk, and whale oil. These samples represent diverse matrices for analysis, as they differ significantly in composition and contain various organic compounds, salts, microorganisms, and other constituents that can influence PFOS adsorption on MIPs and subsequent quantification via FAPA-MS. The food samples were obtained from a local grocery store and spiked with varying PFOS concentrations depending on the type of measurements performed. For all food matrices, the LODs were established following the same procedure as for laboratory stock solutions. However, in this case, the LOD threshold was determined by measuring blank food samples corresponding to each matrix. The LODs were assessed using the same PFOS concentration range as for the stock solutions. Additionally, intraday and interday recovery values, along with relative standard deviations (RSDs), were determined. To conduct these measurements, the food samples were spiked with PFOS at concentrations of 10, 1, and 0.1 ppm. The quantification using the FAPA-MS method was performed identically to the procedure used for laboratory stock solutions. The obtained quantification parameters, including LODs, intraday and interday recovery results, and RSDs, are presented in Tables S6–S8 in the Supporting Information.

Analysis of PFOS-spiked egg protein samples revealed that for MIP-COOH and MIP-PFC, the LODs were identical to those obtained for PFOS stock solutions, whereas for MIP, MIP-alkyl, and MIP-OH, the LODs were higher. This effect may be attributed to the hydrophobic nature of egg proteins, which can readily adsorb onto MIP and MIP-alkyl, thereby reducing PFOS adsorption. Additionally, egg proteins, such as albumin, contain amino acids with hydroxyl groups that may increase interactions with MIP-OH, further diminishing its PFOS adsorption properties. In contrast, MIP-COOH and MIP-PFC likely form strong interactions with PFOS through hydrogen bonding or fluoroalkyl chain compatibility, making these materials less susceptible to protein interference. The intraday and interday recovery values demonstrated good performance, ranging from 95.8% to 106.6%, confirming the accuracy of the method, with deviations from the true value within 6.6%. The method also exhibited good precision, particularly at higher PFOS concentrations (10 and 1 ppm), where RSDs did not exceed 4.4%. For the lowest concentration (0.1 ppm), RSD values were slightly higher but remained below 6.6%, confirming the method's reliability across all tested concentrations.

For PFOS-spiked milk samples, the results showed that LODs were identical to those obtained for laboratory stock solutions for all MIPs except MIP-COOH. This may be due to the lower presence of interfering compounds in milk compared to egg protein and whale oil, as milk consists of approximately 90% water. In the case of MIP-COOH, a noticeably higher LOD was observed, possibly due to the adsorption of calcium and other ions onto the MIP-COOH surface, negatively affecting PFOS quantification. The intraday and interday recovery values for milk were slightly lower than those obtained for egg protein, ranging from 93.7% to 107.6%, yet still within an acceptable range. Consequently, the method demonstrated good accuracy, with deviations within 7.6% of the true value. For all tested concentrations, the method exhibited strong precision, as intraday and interday RSD values did not exceed 5.6%, confirming its reliability for PFOS quantification in milk samples.

For whale oil samples, the LODs obtained for all MIPs were significantly higher than those for laboratory stock solutions, in some cases by an order of magnitude. This effect is likely due to the predominantly triglyceride-based composition of whale oil, which differs substantially from aqueous solutions and may hinder or compete with PFOS adsorption. The intraday and interday recovery values were the lowest among the tested food matrices, ranging from 93.6% to 108.4%. Despite this, the method still demonstrated acceptable accuracy. Notably, for the lowest tested concentration (0.1 ppm), recovery results for MIP-alkyl were not determined, as the corresponding LOD (0.25 ppm) exceeded this concentration. The RSD values for intraday and interday measurements did not exceed 8.2%, indicating that the method maintains adequate precision.

In summary, the obtained results demonstrate that the FAPA-MS method, in combination with selective adsorption on MIPs, can be effectively applied for PFOS quantification in food samples of varying composition. The complexity of the food matrix significantly influences the analytical performance of the method, affecting LODs, accuracy, and precision.

#### 4. CONCLUSIONS

In this study, we successfully developed and evaluated functionalized poly(2-oxazoline)-based MIPs for the selective

detection and quantification of PFOS in complex food matrices. The MIPs, functionalized with alkyl, hydroxyl, carboxyl, and perfluoroalkyl groups, demonstrated high selectivity and adsorption capacity for PFOS, with carboxyl- and perfluoroalkyl-functionalized MIPs showing the highest performance. The adsorption capacities of these MIPs were significantly higher than those of analogous NIPs, highlighting the importance of molecular imprinting in enhancing selectivity and binding efficiency.

The adsorption studies revealed that the carboxyl- and perfluoroalkyl-functionalized MIPs exhibited the highest adsorption capacities, with values of 375 mg g<sup>-1</sup> and 406 mg g<sup>-1</sup>, respectively. These results were consistent with the Langmuir adsorption model, indicating monolayer adsorption with minimal interaction between adsorbate molecules. The adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model, suggesting that the adsorption process was governed by chemisorption. Thermodynamic studies confirmed that the adsorption of PFOS onto the MIPs was an exothermic and spontaneous process, with the highest exothermic effect observed for perfluoroalkyl-functionalized materials.

The selectivity studies demonstrated that the MIPs exhibited significantly higher selectivity for PFOS over PNA, a structurally similar compound. Carboxyl-functionalized MIPs showed the highest selectivity, likely due to the formation of strong hydrogen bonds with PFOS. The reusability tests indicated that the MIPs maintained their adsorption efficiency over five consecutive adsorption/desorption cycles, with only an 11% decrease in capacity, underscoring their robustness and potential for repeated use in environmental and food safety applications.

The developed FAPA-MS method, combined with MIP-based solid-phase extraction, proved to be a highly sensitive and rapid technique for PFOS quantification in food samples. The method achieved low LODs in milk, egg protein, and fish oil, with excellent recovery rates ranging from 93.6% to 108.4%. The precision of the method was also demonstrated, with RSDs below 8.2% for intraday and interday measurements.

In summary, this study presents an effective and tailored approach for the selective detection and quantification of PFOS in food samples using functionalized poly(2-oxazoline)-based MIPs coupled with FAPA-MS. The high selectivity, adsorption capacity, and reusability of the MIPs, combined with the rapid and sensitive FAPA-MS method, make this approach a valuable tool for monitoring PFOS contamination in food and environmental samples. The findings highlight the potential of MIPs for both analytical quantification and environmental remediation, offering a dual functionality that addresses the growing concerns over PFOS contamination in food safety and environmental health. Notably, given their high adsorption capacity, these MIPs may also serve as promising candidates for PFOS purification and removal applications, further extending their utility beyond quantification toward effective contaminant mitigation strategies.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5c01581>.

(Figure S1) <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(AllylamidOx) measured in CD<sub>3</sub>OD; (Figure S2) <sup>1</sup>H NMR spectrum of

poly(AllylamidOx)-alkyl measured in CD<sub>3</sub>OD; (Figure S3) <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(AllylamidOx)-OH measured in CD<sub>3</sub>OD; (Figure S4) <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(AllylamidOx)-COOH measured in CD<sub>3</sub>OD; (Figure S5) <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(AllylamidOx)-PFC measured in CD<sub>3</sub>OD; (Figure S6) <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(ButenOx)-COOH measured in CD<sub>3</sub>OD; (Figure S7) FT-IR spectra of NIP, MIP (PFOS unloaded), and MIP (PFOS loaded); (Figure S8) FT-IR spectra of NIP-alkyl, MIP-alkyl (PFOS unloaded), and MIP-alkyl (PFOS loaded); (Figure S9) FT-IR spectra of NIP-OH, MIP-OH (PFOS unloaded), and MIP-OH (PFOS loaded); (Figure S10) FT-IR spectra of NIP-COOH, MIP-COOH (PFOS unloaded), and MIP-COOH (PFOS loaded); (Figure S11) FT-IR spectra of NIP-PFC, MIP-PFC (PFOS unloaded), and MIP-PFC (PFOS loaded); (Figure S12) SEM images of MIP, MIP-alkyl, MIP-OH, MIP-COOH, and MIP-PFC after grinding; (Figure S13) SEM images of NIP, NIP-alkyl, NIP-OH, NIP-COOH, and NIP-PFC after grinding; (Figure S14) thermogravimetric analysis results for MIP and NIP, MIP-alkyl and NIP-alkyl, MIP-OH and NIP-OH, MIP-COOH and NIP-COOH, and MIP-PFC and NIP-PFC; (Figure S15) FAPA-MS mass spectra of PFOS following extraction by MIP-PFC from solutions containing 50 and 0.005 ppm of the analyte; (Figure S16) linearity plots for PFOS quantification using pure PFOS solution, MIP, MIP-alkyl, MIP-OH, MIP-COOH, and MIP-PFC; (Figure S17) linearity plots for PFOS quantification using NIP, NIP-alkyl, NIP-OH, NIP-COOH, and NIP-PFC; (Table S1) functionalization agent quantities and calculated degrees; (Table S2) experimental quantities used for MIPs synthesis; (Table S3) sips adsorption parameters for PFOS adsorption; (Table S4) thermodynamic parameters of PFOS adsorption on MIPs and NIPs; (Table S5) results of adsorption/desorption studies for PFOS adsorption; (Table S6) results obtained for analysis of real-life egg protein samples spiked with PFOS; (Table S7) results obtained for analysis of real-life milk samples spiked with PFOS; and (Table S8) results obtained for analysis of real-life whale oil samples spiked with PFOS (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

**Richard Hoogenboom** – *Supramolecular Chemistry Group, Centre of Macromolecular Chemistry (CMaC), Department of Organic and Macromolecular Chemistry, Ghent University, Ghent B-9000, Belgium*; [orcid.org/0000-0001-7398-2058](https://orcid.org/0000-0001-7398-2058); Email: [richard.hoogenboom@ugent.be](mailto:richard.hoogenboom@ugent.be)

**Michał Ceglowski** – *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Poznań 61-614, Poland*; [orcid.org/0000-0002-8257-642X](https://orcid.org/0000-0002-8257-642X); Email: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl)

### Authors

**Aleksandra Lusina** – *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Poznań 61-614, Poland*

**Somdeb Jana** – *Supramolecular Chemistry Group, Centre of Macromolecular Chemistry (CMaC), Department of Organic and Macromolecular Chemistry, Ghent University, Ghent B-9000, Belgium*

**Emiel Pattyn** – *Supramolecular Chemistry Group, Centre of Macromolecular Chemistry (CMaC), Department of Organic and Macromolecular Chemistry, Ghent University, Ghent B-9000, Belgium*

Complete contact information is available at:  
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.chemmater.5c01581>

### Author Contributions

Aleksandra Lusina: writing—original draft, methodology, investigation, formal analysis. Somdeb Jana: investigation. Emiel Pattyn: investigation. Richard Hoogenboom: writing—review and editing, funding acquisition, conceptualization. Michał Ceglowski: writing—review and editing, supervision, project administration, funding acquisition, conceptualization.

### Notes

The authors declare the following competing financial interest(s): R.H. is listed as inventor on patent WO2013103297A1 that covers the amidated poly(2-oxazoline)s reported in this work and on patent WO2022084351A1 that covers allylamidated PAOx hydrogel networks. RH is one of the founders of Avroxa BVBA that commercializes poly(2oxazoline)s as Ultra. The other authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Science Centre, Poland, under grant number 2020/37/B/ST5/01938. The authors would like to thank the European Commission and The National Centre for Research and Development, Poland for funding in the frame of the collaborative international consortium WATER-BIOFIL financed under the 2022 Joint call of the European Partnership 101060874 - Water4All (WATER4ALL/1/54/WATER-BIOFIL/24). Aleksandra Lusina is a scholarship recipient of the Adam Mickiewicz University Foundation for the 2024/2025 academic year.

### REFERENCES

- Zhang, W.; Pang, S.; Lin, Z.; Mishra, S.; Bhatt, P.; Chen, S. Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives. *Environ. Pollut.* **2021**, *272*, No. 115908.
- Liu, Z.; Lu, Y.; Wang, P.; Wang, T.; Liu, S.; Johnson, A. C.; Sweetman, A. J.; Baninla, Y. Pollution pathways and release estimation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in central and eastern China. *Sci. Total Environ.* **2017**, *580*, 1247–1256.
- Arvaniti, O. S.; Stasinakis, A. S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* **2015**, *524*, 81–92. de Voogt, P.; Sáez, M. Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2006**, *25* (4), 326–342. Ahrens, L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of Environmental Monitoring* **2011**, *13* (1), 20–31.
- Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (1), 32–44.
- DeWitt, J. C.; Peden-Adams, M. M.; Keller, J. M.; Germolec, D. R.; et al. *Toxicologic pathology* **2012**, *40* (2), 300–311. Cennamo, N.; D'Agostino, G.; Porto, G.; Biasiolo, A.; Perri, C.; Arcadio, F.; Zeni, L. A molecularly imprinted polymer on a plasmonic plastic optical fiber to detect perfluorinated compounds in water. *Sensors* **2018**, *18* (6), 1836.

- (6) Paul, A. G.; Jones, K. C.; Sweetman, A. J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43* (2), 386–392.
- Sunderland, E. M.; Hu, X. C.; Dassuncao, C.; Tokranov, A. K.; Wagner, C. C.; Allen, J. G. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *Journal of exposure science & environmental epidemiology* **2019**, *29* (2), 131–147.
- Hu, X. C.; Andrews, D. Q.; Lindstrom, A. B.; Bruton, T. A.; Schaidler, L. A.; Grandjean, P.; Lohmann, R.; Carignan, C. C.; Blum, A.; Balan, S. A. Detection of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in US drinking water linked to industrial sites, military fire training areas, and wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2016**, *3* (10), 344–350.
- Calafat, A. M.; Wong, L.-Y.; Kuklenyik, Z.; Reidy, J. A.; Needham, L. L. Polyfluoroalkyl chemicals in the US population: data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003–2004 and comparisons with NHANES 1999–2000. *Environ. Health Perspect.* **2007**, *115* (11), 1596–1602.
- (7) Saikat, S.; Kreis, I.; Davies, B.; Bridgman, S.; Kamanyire, R. The impact of PFOS on health in the general population: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts* **2013**, *15* (2), 329–335.
- European Food Safety Authority (EFSA). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *EFSA J.* **2008**, *6*, 653.
- (8) Sungur, Ş. Dietary exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS): a review of recent literature. *Toxin Reviews* **2018**, *37* (2), 106–116.
- (9) Larsen, P.; Giovalle, E. *Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOA: Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water, soil and ground water*; Danish Environmental Protection Agency: Copenhagen, Denmark, 2015.
- (10) Vassiliadou, I.; Costopoulou, D.; Kalogeropoulos, N.; Karavoltos, S.; Sakellari, A.; Zafeiraki, E.; Dassenakis, M.; Leondiadis, L. Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish. *Chemosphere* **2015**, *127*, 117–126.
- Bhavsar, S. P.; Zhang, X.; Guo, R.; Brackeveld, E.; Petro, S.; Gandhi, N.; Reiner, E. J.; Lee, H.; Bronson, R.; Tittlemier, S. A. Cooking fish is not effective in reducing exposure to perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. *Environ. Int.* **2014**, *66*, 107–114.
- Domingo, J. L.; Ericson-Jogsten, I.; Perello, G.; Nadal, M.; Van Bavel, B.; Karrman, A. Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: contribution of drinking water and fish and shellfish. *Journal of agricultural and food chemistry* **2012**, *60* (17), 4408–4415.
- Pérez, F.; Llorca, M.; Köck-Schulmeyer, M.; Škrbić, B.; Oliveira, L. S.; da Boit Martinello, K.; Al-Dhabi, N. A.; Antić, I.; Farré, M.; Barceló, D. Assessment of perfluoroalkyl substances in food items at global scale. *Environmental research* **2014**, *135*, 181–189.
- Hlouskova, V.; Hradkova, P.; Poustka, J.; Brambilla, G.; De Filippis, S. P.; D'Hollander, W.; Bervoets, L.; Herzke, D.; Huber, S.; de Voogt, P. Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in various food items of animal origin collected in four European countries. *Food Addit. Contam., Part A* **2013**, *30* (11), 1918–1932.
- D'Hollander, W.; Herzke, D.; Huber, S.; Hajslova, J.; Pulkrabova, J.; Brambilla, G.; De Filippis, S. P.; Bervoets, L.; de Voogt, P. Occurrence of perfluorinated alkylated substances in cereals, salt, sweets and fruit items collected in four European countries. *Chemosphere* **2015**, *129*, 179–185.
- Barbarossa, A.; Gazzotti, T.; Zironi, E.; Serraino, A. Short communication: Monitoring the presence of perfluoroalkyl substances in Italian cow milk. *J. Dairy Sci.* **2014**, *97* (6), 3339–3343.
- Ren, J.; Lu, Y.; Han, Y.; Qiao, F.; Yan, H. Novel molecularly imprinted phenolic resin—dispersive filter extraction for rapid determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in milk. *Food Chemistry* **2023**, *400*, No. 134062.
- Lechner, M.; Knapp, H. Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis*
- Sativus*). *Journal of agricultural and food chemistry* **2011**, *59* (20), 11011–11018.
- Lal, M. S.; Megharaj, M.; Naidu, R.; Bahar, M. M. Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by common home-grown vegetable plants and potential risks to human health. *Environmental technology & innovation* **2020**, *19*, No. 100863.
- Lopez-Antia, A.; Dauwe, T.; Meyer, J.; Maes, K.; Bervoets, L.; Eens, M. High levels of PFOS in eggs of three bird species in the neighbourhood of a fluoro-chemical plant. *Ecotoxicology and environmental safety* **2017**, *139*, 165–171.
- Flores, C.; Ventura, F.; Martin-Alonso, J.; Caixach, J. Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in NE Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines. *Science of the Total Environment* **2013**, *461*, 618–626.
- (11) Lu, D.; Zhu, D. Z.; Gan, H.; Yao, Z.; Luo, J.; Yu, S.; Kurup, P. An ultra-sensitive molecularly imprinted polymer (MIP) and gold nanostars (AuNS) modified voltammetric sensor for facile detection of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in drinking water. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2022**, *352*, No. 131055.
- (12) Verbraken, B.; Monnery, B. D.; Lava, K.; Hoogenboom, R. The chemistry of poly(2-oxazoline)s. *Eur. Polym. J.* **2017**, *88*, 451–469.
- (13) Hoogenboom, R. Poly(2-oxazoline)s: a polymer class with numerous potential applications. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48* (43), 7978–7994.
- (14) Sedlacek, O.; Hoogenboom, R. Drug Delivery Systems Based on Poly(2-oxazoline)s and Poly(2-oxazine)s. *Adv. Ther.* **2020**, *3* (1), No. 1900168.
- Sedlacek, O.; Monnery, B. D.; Mattova, J.; Kucka, J.; Panek, J.; Janouskova, O.; Hocherl, A.; Verbraken, B.; Vergaelen, M.; Zadinova, M.; et al. Poly(2-ethyl-2-oxazoline) conjugates with doxorubicin for cancer therapy: In vitro and in vivo evaluation and direct comparison to poly[N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide] analogues. *Biomaterials* **2017**, *146*, 1–12.
- Lorson, T.; Luebtow, M. M.; Wegener, E.; Haider, M. S.; Borova, S.; Nahm, D.; Jordan, R.; Sokolski-Papkov, M.; Kabanov, A. V.; Luxenhofer, R. Poly(2-oxazoline)s based biomaterials: A comprehensive and critical update. *Biomaterials* **2018**, *178*, 204–280.
- Lusina, A.; Nazim, T.; Ceglowski, M. Poly(2-oxazoline)s as Stimuli-Responsive Materials for Biomedical Applications: Recent Developments of Polish Scientists. *Polymers* **2022**, *14* (19), 4176.
- Lava, K.; Verbraken, B.; Hoogenboom, R. Poly(2-oxazoline)s and click chemistry: A versatile toolbox toward multi-functional polymers. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 98–111.
- Jana, S.; Uchman, M. Poly(2-oxazoline)-based stimulus-responsive (Co) polymers: An overview of their design, solution properties, surface-chemistries and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *106*, No. 101252.
- (15) Glassner, M.; Vergaelen, M.; Hoogenboom, R. Poly(2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties. *Polym. Int.* **2018**, *67* (1), 32–45.
- (16) Kempe, K.; Lobert, M.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. Synthesis and characterization of a series of diverse poly(2-oxazoline)s. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47* (15), 3829–3838.
- (17) Lusina, A.; Ceglowski, M. Determination of MCPA in environmental samples using an analytical on-line system based on imprinted poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline] and ambient ionization mass spectrometry. *Sens. Actuators, B* **2024**, *403*, No. 135140.
- (18) Ceglowski, M.; Hoogenboom, R. Molecularly imprinted poly(2-oxazoline) based on cross-linking by direct amidation of methyl ester side chains. *Macromolecules* **2018**, *51* (16), 6468–6475.
- (19) Mostafa, A. M.; Barton, S. J.; Wren, S. P.; Barker, J. Review on molecularly imprinted polymers with a focus on their application to the analysis of protein biomarkers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2021**, *144*, No. 116431.
- (20) Lok, C. M.; Son, R. Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis—a perspective. *Int. Food Res. J.* **2009**, *16* (2), 127–140.
- (21) Chen, L.; Wang, X.; Lu, W.; Wu, X.; Li, J. Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (8), 2137–2211.

- (22) Lusina, A.; Ceglowski, M. Poly (ButenOx)-derived molecularly imprinted polymers for rapid quantification of propylparaben: Enhancing selectivity and sensitivity with thiol-ene chemistry. *Eur. Polym. J.* **2025**, *228*, No. 113785.
- (23) (a) Ceglowski, M.; Otlowski, T.; Gierczyk, B.; Smeets, S.; Lusina, A.; Hoogenboom, R. Explosives removal and quantification using porous adsorbents based on poly (2-oxazoline)s with various degree of functionalization. *Chemosphere* **2023**, *340*, No. 139807. (b) Ceglowski, M.; Marien, Y. W.; Smeets, S.; De Smet, L.; D'hooge, D. R.; Schroeder, G.; Hoogenboom, R. Molecularly Imprinted Polymers with Enhanced Selectivity Based on 4-(Aminomethyl)-pyridine-Functionalized Poly(2-oxazoline)s for Detecting Hazardous Herbicide Contaminants. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (1), 84–96. (c) Ceglowski, M.; Lusina, A.; Nazim, T.; Otlowski, T.; Gierczyk, B.; Hoogenboom, R. Enhanced detection of explosives: A novel approach using poly (2-oxazoline)s-based molecularly imprinted polymers combined with ambient mass spectrometry. *Eur. Polym. J.* **2025**, *224*, No. 113704.
- (24) Ricci, A.; Stefanuto, L.; Del Galdo, S.; Fardelli, E.; Pepi, S.; Casciardi, S.; Capone, B.; Rossi, C.; Tofani, D.; Capellini, G.; et al. Molecularly Imprinted Poly(2-(3-(amino)propyl)-2-oxazoline) for the Selective Removal of Ibuprofen from Aqueous Solutions. *ACS Applied Polymer Materials* **2025**, *7* (1), 42–53.
- (25) Mees, M. A.; Hoogenboom, R. Functional Poly(2-oxazoline)s by Direct Amidation of Methyl Ester Side Chains. *Macromolecules* **2015**, *48* (11), 3531–3538.
- (26) Dargaville, T. R.; Harkin, D. G.; Park, J.-R.; Cavalcanti, A.; Bolle, E. C. L.; Savi, F. M.; Farrugia, B. L.; Monnery, B. D.; Bernhard, Y.; Van Guyse, J. F. R.; et al. Poly(2-allylamidopropyl-2-oxazoline)-Based Hydrogels: From Accelerated Gelation Kinetics to In Vivo Compatibility in a Murine Subdermal Implant Model. *Biomacromolecules* **2021**, *22* (4), 1590–1599. Povevyn, A.; Van Vlierberghe, S.; Dubruel, P.; Hoogenboom, R. Design and Synthesis of Hybrid Thermo-Responsive Hydrogels Based on Poly(2-oxazoline) and Gelatin Derivatives. *Gels* **2022**, *8* (2), 64.
- (27) Kazemi, R.; Potts, E. I.; Dick, J. E. Quantifying Interferent Effects on Molecularly Imprinted Polymer Sensors for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Anal. Chem.* **2020**, *92* (15), 10597–10605.
- (28) Amin, N.; Chen, J.; Nguyen, N. S.; He, Q.; Schwartz, J.; Wu, J. J. Rapid and Ultrasensitive Sensor for Point-of-Use Detection of Perfluorooctanoic Acid Based on Molecular Imprinted Polymer and AC Electrothermal Effect. *Micromachines* **2025**, *16* (3), 283.
- (29) Domingo, J. L.; Nadal, M. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in food and human dietary intake: a review of the recent scientific literature. *Journal of agricultural and food chemistry* **2017**, *65* (3), 533–543.
- (30) Van Guyse, J. F. R.; Xu, X.; Hoogenboom, R. Acyl guanidine functional poly(2-oxazoline)s as reactive intermediates and stimuli-responsive materials. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57* (24), 2616–2624. Bouten, P. J.; Hertsens, D.; Vergaelen, M.; Monnery, B. D.; Boerman, M. A.; Goossens, H.; Catak, S.; van Hest, J. C.; Van Speybroeck, V.; Hoogenboom, R. Accelerated living cationic ring-opening polymerization of a methyl ester functionalized 2-oxazoline monomer. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (4), 514–518.
- (31) Bogdanowicz, N.; Lusina, A.; Nazim, T.; Ceglowski, M. Rapid quantification of 2, 4-dichlorophenol in river water samples using molecularly imprinted polymers coupled to ambient plasma mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **2023**, *450*, No. 131068. Nazim, T.; Kubiak, A.; Ceglowski, M. Quantification of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental samples using imprinted polyethyleneimine with enhanced selectivity as a selective adsorbent in ambient plasma mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **2024**, *467*, No. 133661.
- (32) Kazybayeva, D. S.; Irmukhametova, G. S.; Khutoryanskiy, V. V. Thiol-ene “click reactions” as a promising approach to polymer materials. *Polymer Science, Series B* **2022**, *64* (1), 1–16. Xue, J.; Yang, X.; Ke, Y.; Yan, Z.; Dong, X.; Luo, Y.; Zhang, C. Novel eugenol-based allyl-terminated precursors and their bio-based polymer networks through thiol-ene click reaction. *Industrial Crops and Products* **2021**, *171*, No. 113956. Fastow, E.; Chethalen, R. J.; Coughlin, E. B.; Winey, K. I. Thiol-ene click chemistry incorporates carboxylic acid-terminated alkane pendants on polycyclooctene to tune properties. *Giant* **2024**, *17*, No. 100231.
- (33) Tiwari, V. K.; Jaiswal, M. K.; Rajkhowa, S.; Singh, S. K. Thiol-ene ‘Click Chemistry’: Discovery to Applications. In *Click Chemistry*; Springer: 2024; pp 205–238. Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49* (9), 1540–1573.
- (34) Zhang, Z.; Li, H.; Liao, H.; Nie, L.; Yao, S. Influence of cross-linkers’ amount on the performance of the piezoelectric sensor modified with molecularly imprinted polymers. *Sens. Actuators. B-Chem.* **2005**, *105* (2), 176–182.
- (35) Kim, Y.-H.; Hwang, M. S.; Kim, H. J.; Kim, J. Y.; Lee, Y. Infrared spectroscopy study of low-dielectric-constant fluorine-incorporated and carbon-incorporated silicon oxide films. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (7), 3367–3370.
- (36) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*; Elsevier: 1991. Zhang, K.; Huang, J.; Yu, G.; Zhang, Q.; Deng, S.; Wang, B. Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (12), 6471–6477.
- (37) Ghosal, P. S.; Gupta, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *J. Mol. Liq.* **2017**, *225*, 137–146.
- (38) Chen, X.; Han, L.; Li, J.; Huang, Y.; Gong, Z.; Dong, S.; Wu, W.; Yang, L.; Chen, M. Removal mechanism and effects of aqueous chemistry on rapid adsorption of perfluorooctanoic and perfluorooctanesulfonic acids by microscale zero valent magnesium. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, *357*, No. 130009.
- (39) Wang, P.; An, G.; Carra, I.; Hassard, F.; Campo Moreno, P.; Sakar, H.; Jodkowska, M.; Wang, D.; Jefferson, B.; Chu, W.; et al. Removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) by coagulation: Influence of coagulant and dosing conditions. *Sep. Purif. Technol.* **2025**, *355*, No. 129562.
- (40) Zhang, R.; Ren, Z.; Bergmann, U.; Uwayezu, J. N.; Carabante, I.; Kumpiene, J.; Lejon, T.; Levakov, I.; Rytwo, G.; Leiviskä, T. Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water using magnetic cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-modified pine bark. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2024**, *12* (5), No. 114006.
- (41) Liu, T.; Ma, C.; Hu, Z.; Huang, Y.; Wang, X. Novel pillar[n]arenes magnetic nanoparticles: Preparation and application in quantitative analysis of trace perfluorinated compounds from aqueous samples. *Anal. Chim. Acta* **2024**, *1323*, No. 343067.
- (42) Lu, Y.; Yan, H.; Li, P.; Han, Y.; Shen, S. Molecularly imprinted resin modified with ionic liquid for dispersive filter extraction and determination of perfluoroalkyl acids in eggs. *Food Chem.* **2024**, *453*, No. 139677.
- (43) Fytianos, K.; Voudrias, E.; Kokkalis, E. Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments. *Chemosphere* **2000**, *40* (1), 3–6.
- (44) Kozerski, G. E.; Xu, S.; Miller, J.; Durham, J. Determination of soil-water sorption coefficients of volatile methylsiloxanes. *Environ. Toxicol. Chem.* **2014**, *33* (9), 1937–1945.
- (45) Pérez-Marín, A. B.; Zapata, V. M.; Ortuño, J. F.; Aguilar, M.; Sáez, J.; Lloréns, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139* (1), 122–131.
- (46) Deng, S.; Shuai, D.; Yu, Q.; Huang, J.; Yu, G. Selective sorption of perfluorooctane sulfonate on molecularly imprinted polymer adsorbents. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* **2009**, *3* (2), 171–177.
- (47) Tran, T. T.; Li, J.; Feng, H.; Cai, J.; Yuan, L.; Wang, N.; Cai, Q. Molecularly imprinted polymer modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photoelectrochemical determination of perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Sens. Actuators, B* **2014**, *190*, 745–751.

(48) Azab, S.; Hum, R.; Britz-McKibbin, P. Rapid biomonitoring of perfluoroalkyl substance exposures in serum by multisegment injection-nonaqueous capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry. *Analytical Science Advances* **2020**, *1* (3), 173–182.

(49) Chu, S.; Letcher, R. J. Linear and Branched Perfluorooctane Sulfonate Isomers in Technical Product and Environmental Samples by In-Port Derivatization-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (11), 4256–4262.

(50) Feng, H.; Wang, N.; Tran, T.; Yuan, L.; Li, J.; Cai, Q. Surface molecular imprinting on dye-(NH<sub>2</sub>)-SiO<sub>2</sub> NPs for specific recognition and direct fluorescent quantification of perfluorooctane sulfonate. *Sens. Actuators, B* **2014**, *195*, 266–273.

(51) Hebert, G. N.; Odom, M. A.; Craig, P. S.; Dick, D. L.; Strauss, S. H. Method for the determination of sub-ppm concentrations of perfluoroalkylsulfonate anions in water. *J. Environ. Monit.* **2002**, *4* (1), 90–95.

(52) Clark, R. B.; Dick, J. E. Electrochemical Sensing of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) Using Ambient Oxygen in River Water. *ACS Sensors* **2020**, *5* (11), 3591–3598.



---

## *A3. Supporting Information*



---

# Supporting Information

## **Selective Sensing of Perfluorooctanesulfonic Acid in Food Samples Using Functionalized Poly(2-oxazoline)-Based Molecularly Imprinted Polymers**

Aleksandra Lusina<sup>a</sup>, Somdeb Jana<sup>b</sup>, Emiel Pattyn<sup>b</sup>, Richard Hoogenboom<sup>b,\*</sup> and Michał Cegłowski<sup>a,\*</sup>

*<sup>a</sup>Adam Mickiewicz University in Poznan, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland*

*<sup>b</sup>Supramolecular Chemistry Group, Centre of Macromolecular Chemistry (CMaC), Department of Organic and Macromolecular Chemistry, Ghent University, Krijgslaan 281 S4, B-9000 Ghent, Belgium*

### **Corresponding Author**

\*Richard Hoogenboom, e-mail: richard.hoogenboom@ugent.be

\*Michał Cegłowski, e-mail: michal.ceglowski@amu.edu.pl

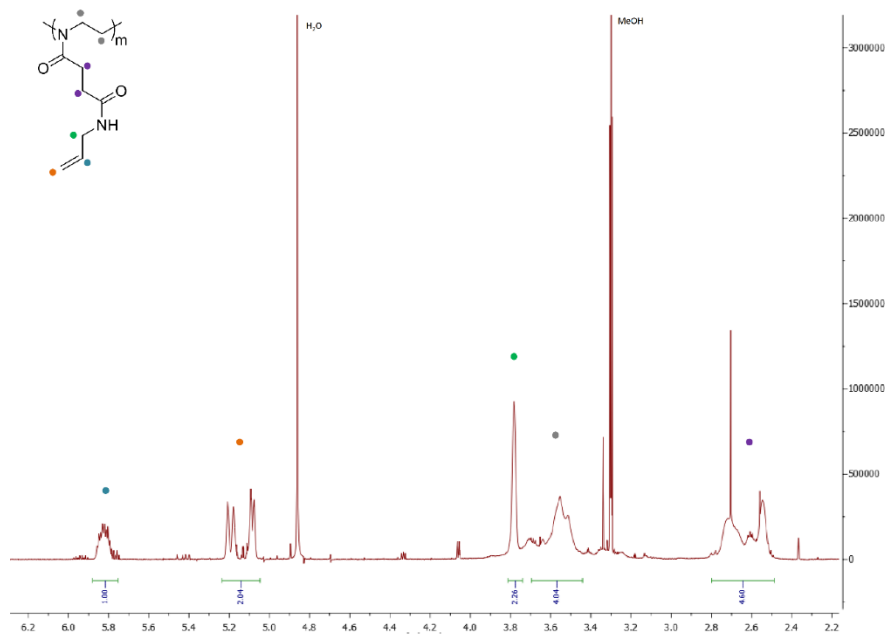


Figure S1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(AllylamidOx) measured in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

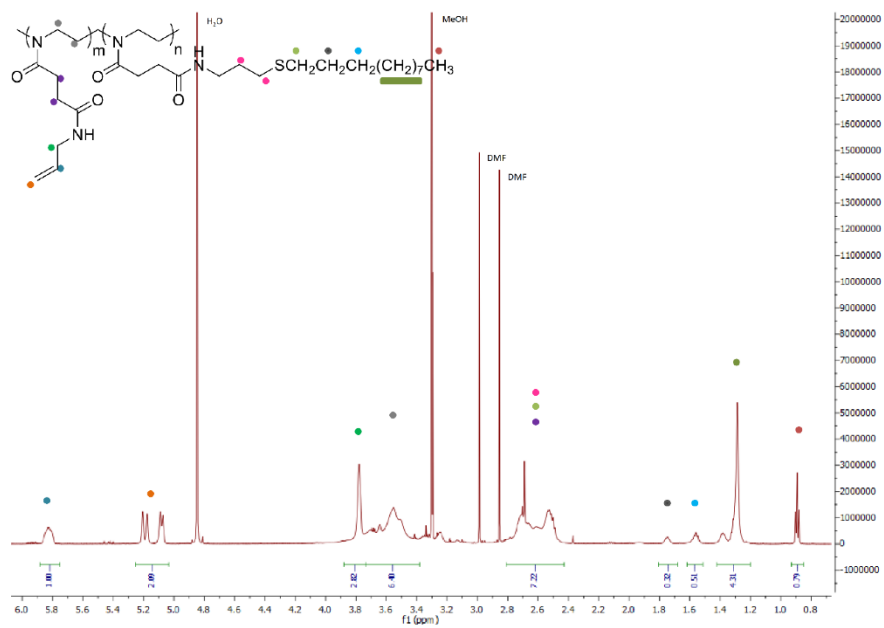


Figure S2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(AllylamidOx)-alkyl measured in CD<sub>3</sub>OD.

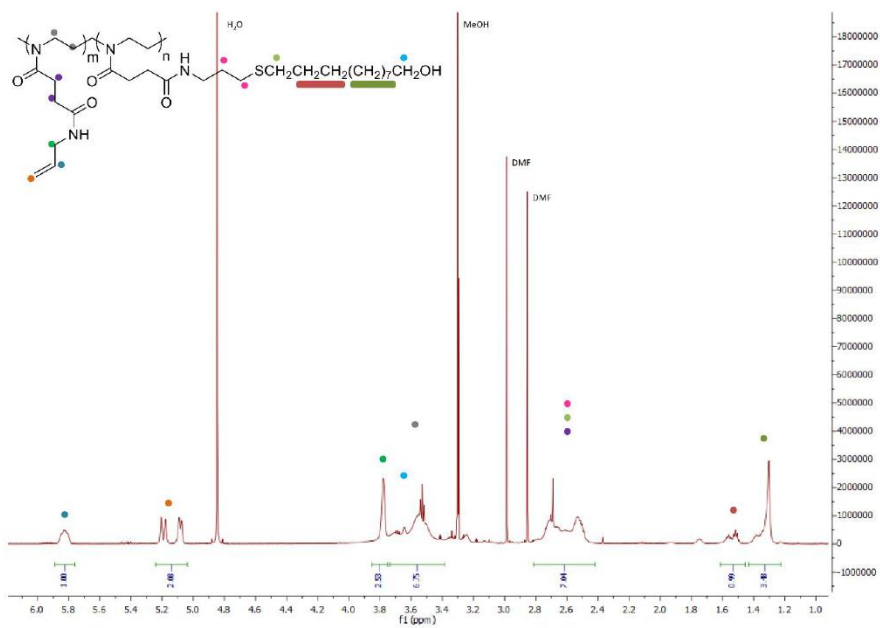


Figure S3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(AllylamidOx)-OH measured in CD<sub>3</sub>OD.

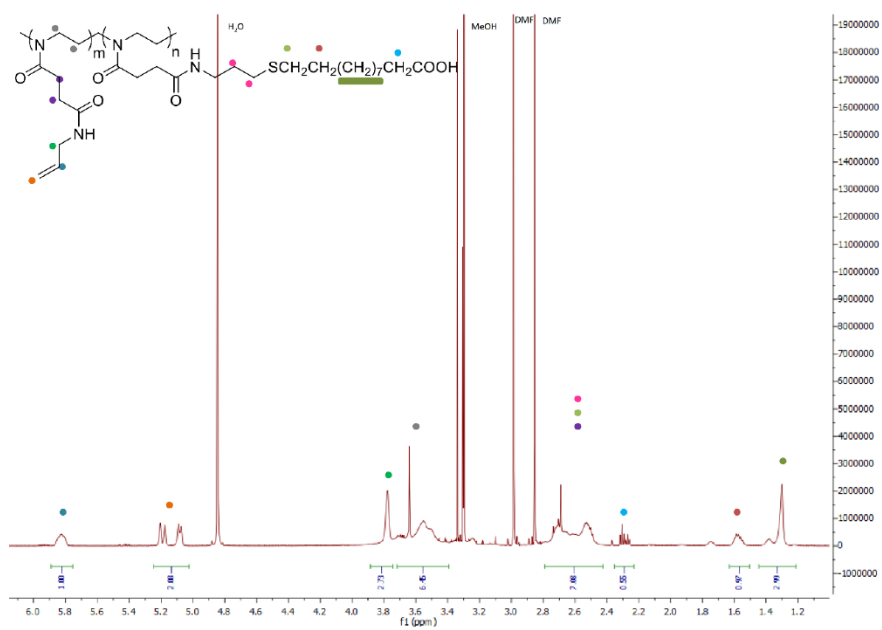


Figure S4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(AllylamidOx)-COOH measured in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

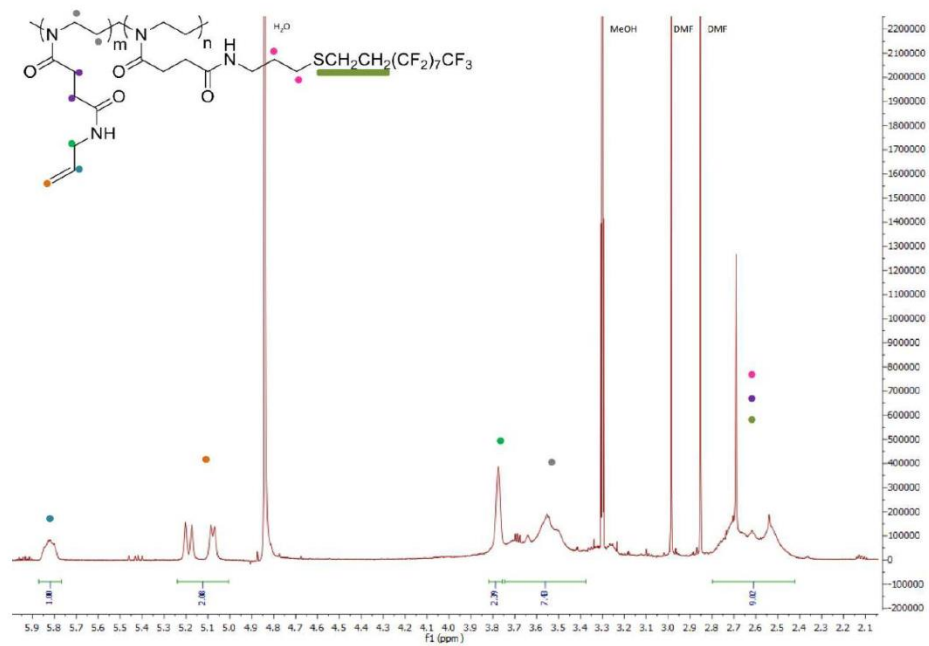


Figure S5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(AllylamidOx)-PFC measured in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

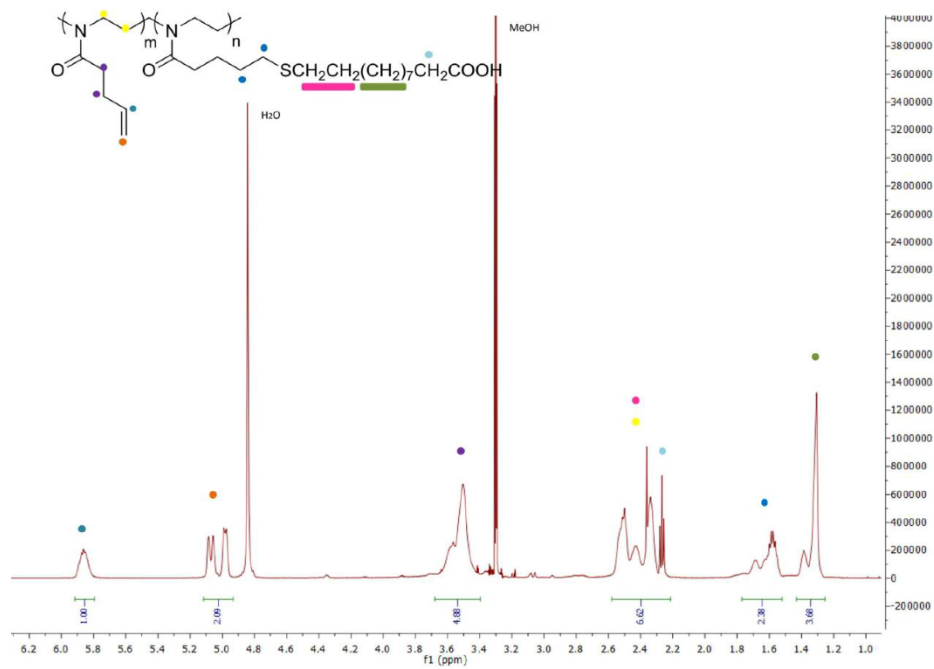


Figure S6.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(ButenOx)-COOH measured in  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

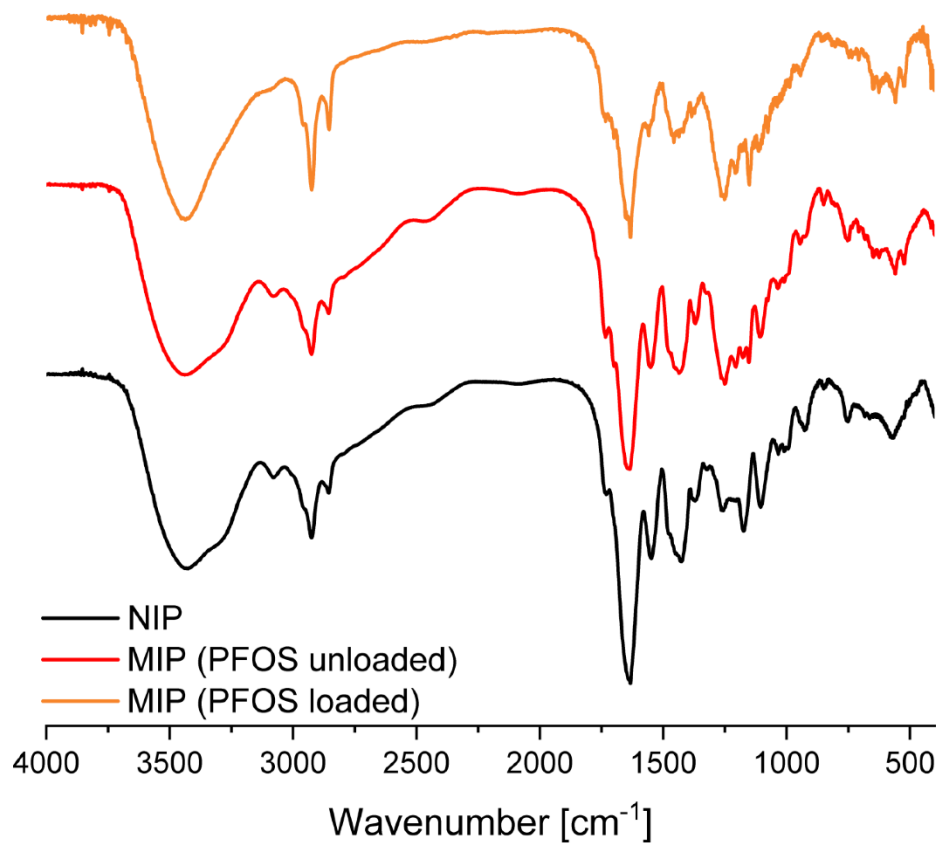


Figure S7. FT-IR spectrum of NIP, MIP (PFOS unloaded), and MIP (PFOS loaded).

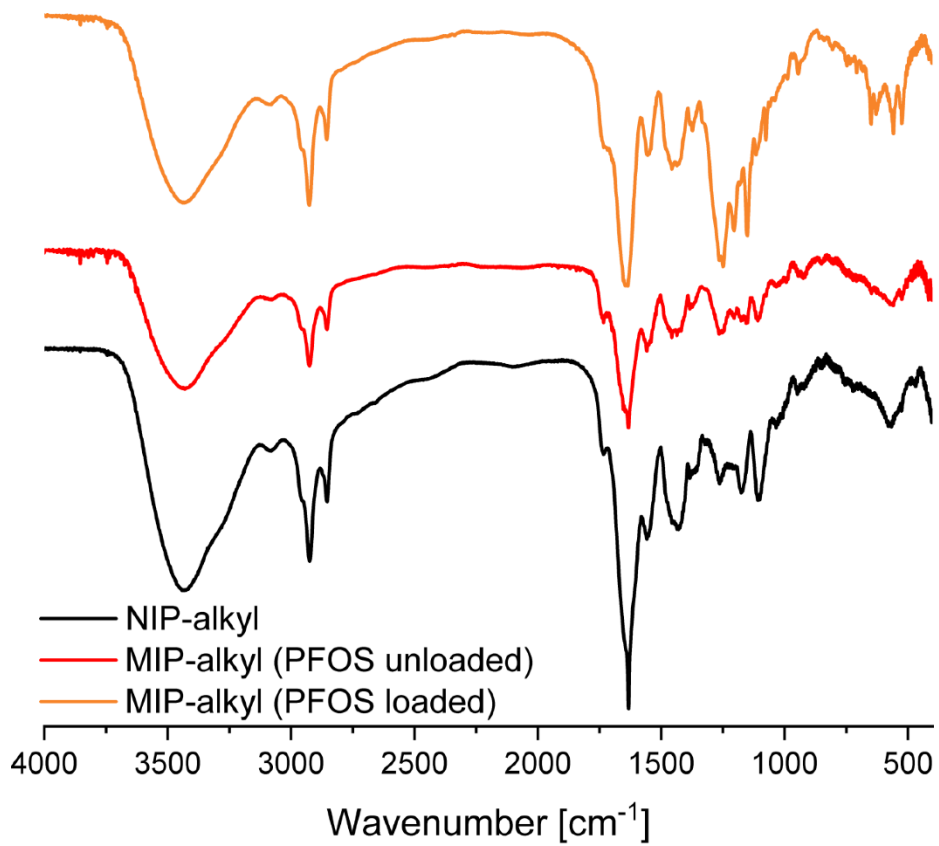


Figure S8. FT-IR spectrum of NIP-alkyl, MIP-alkyl (PFOS unloaded), and MIP-alkyl (PFOS loaded).

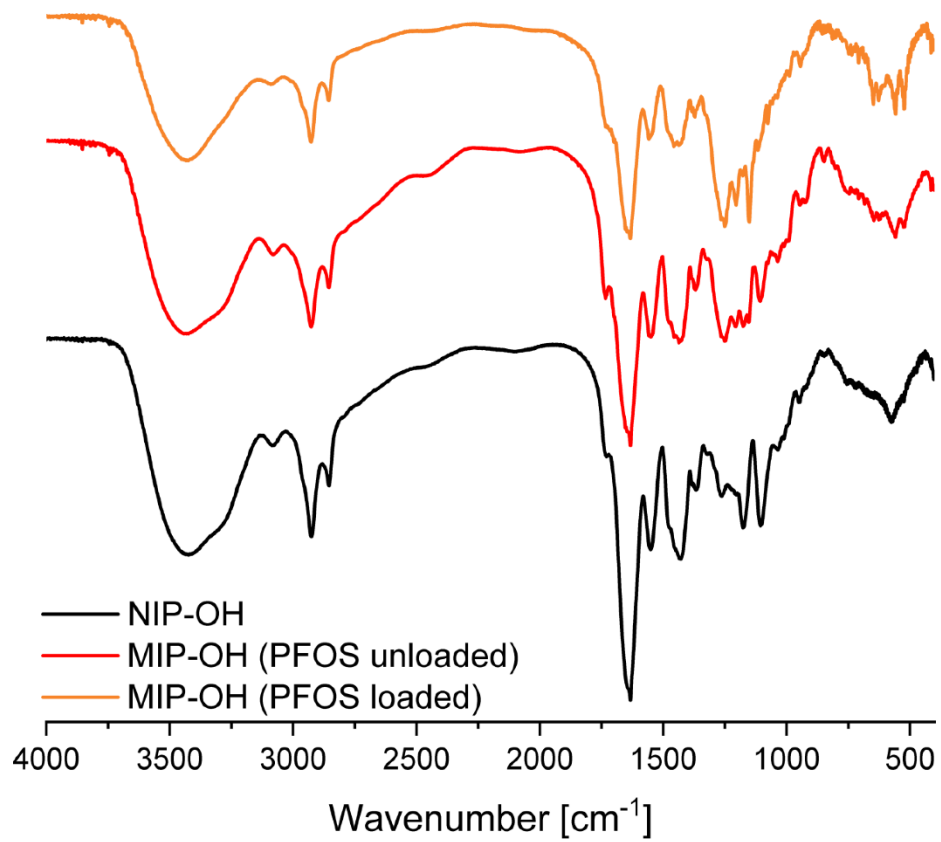


Figure S9. FT-IR spectrum of NIP-OH, MIP-OH (PFOS unloaded), and MIP-OH (PFOS loaded).

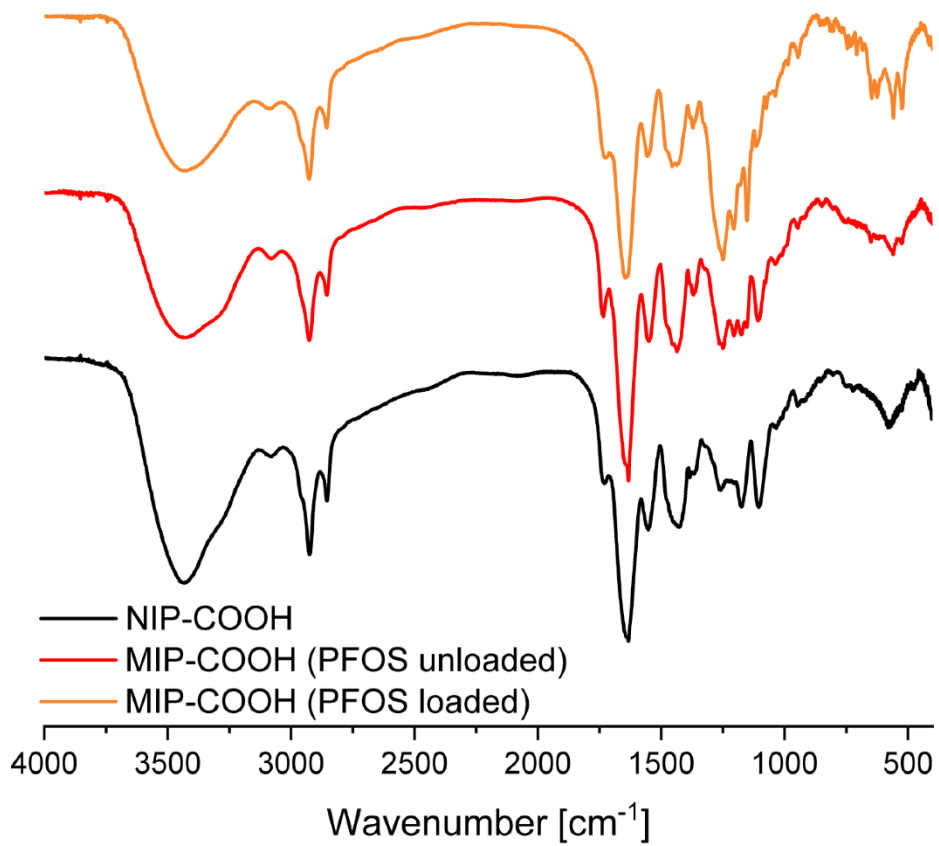


Figure S10. FT-IR spectrum of NIP-COOH, MIP-COOH (PFOS unloaded), and MIP-COOH (PFOS loaded).

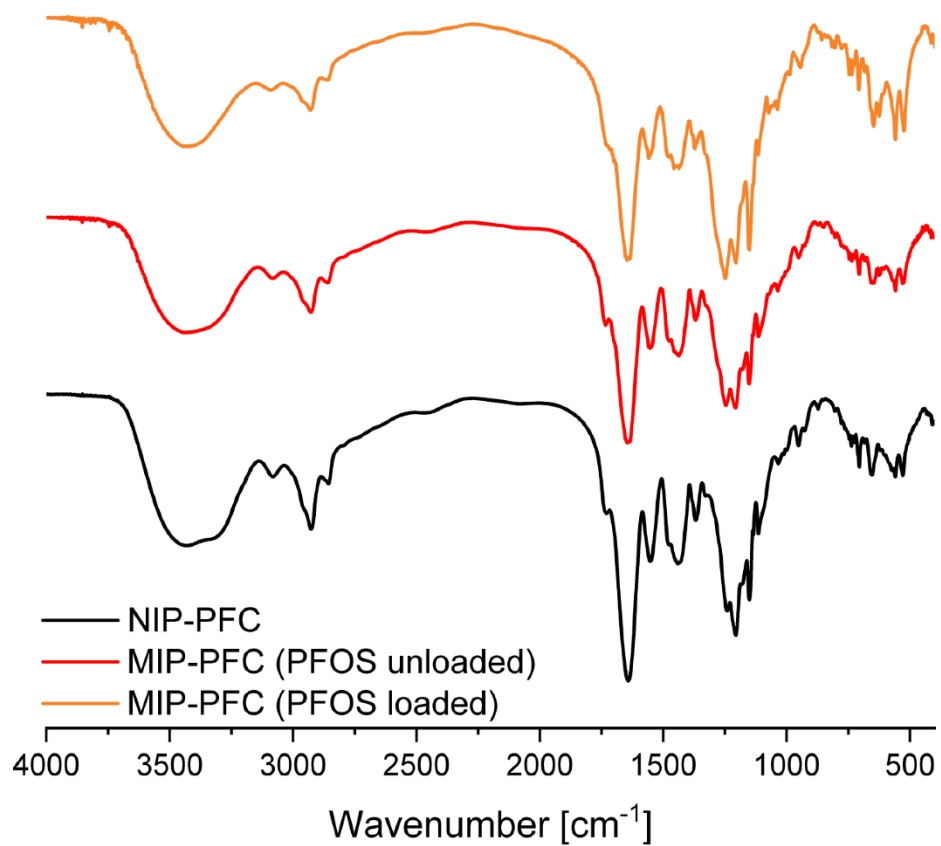


Figure S11. FT-IR spectrum of NIP-PFC, MIP-PFC (PFOS unloaded), and MIP-PFC (PFOS loaded).

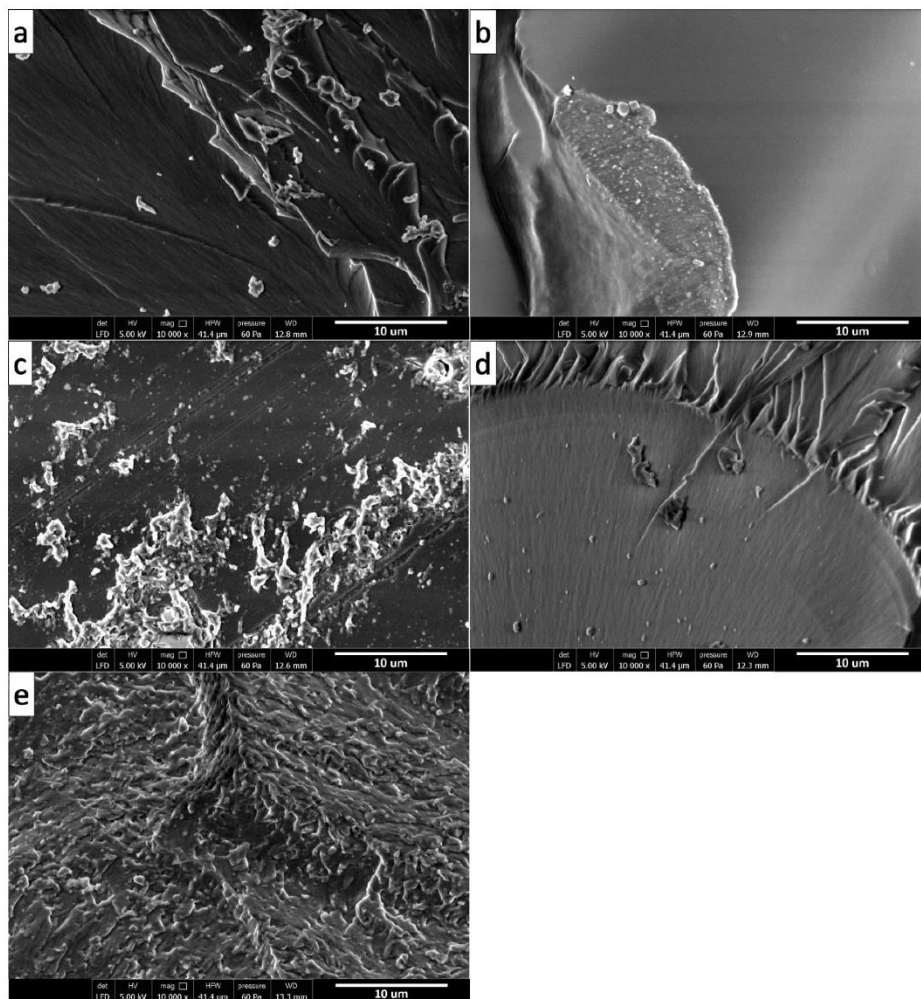


Figure S12. SEM images of (a) MIP, (b) MIP-alkyl, (c) MIP-OH, (d) MIP-COOH, and (e) MIP-PFC after grinding.

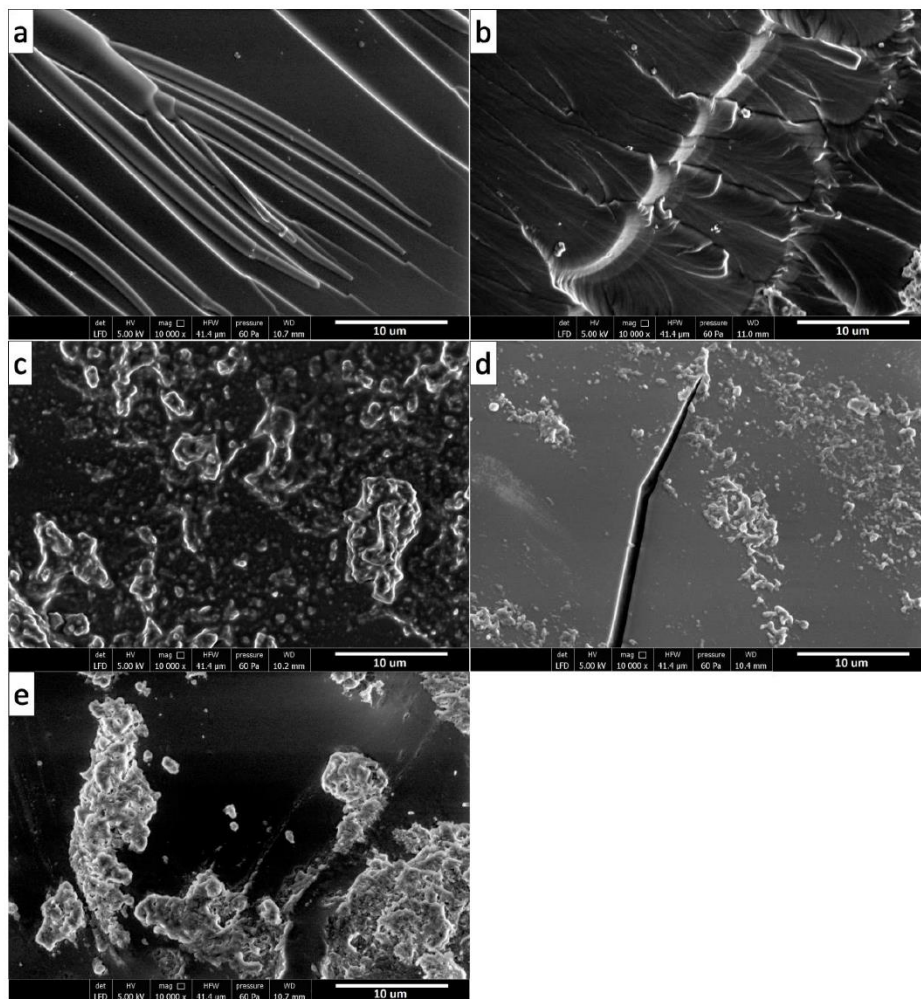


Figure S13. SEM images of (a) NIP, (b) NIP-alkyl, (c) NIP-OH, (d) NIP-COOH, and (e) NIP-PFC after grinding.

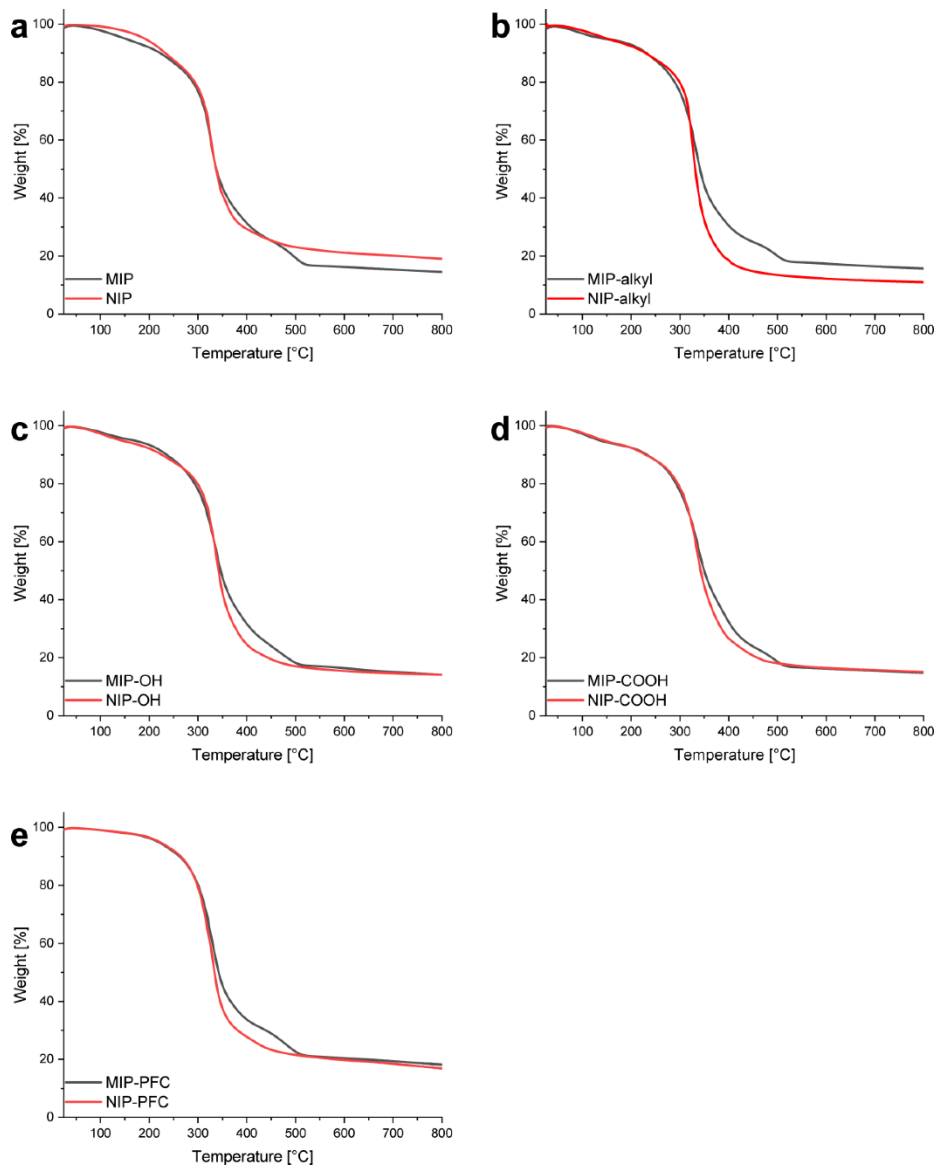


Figure S14. Thermogravimetric analysis results for (a) MIP and NIP, (b) MIP-alkyl and NIP-alkyl, (c) MIP-OH and NIP-OH, (d) MIP-COOH and NIP-COOH, and (e) MIP-PFC and NIP-PFC.

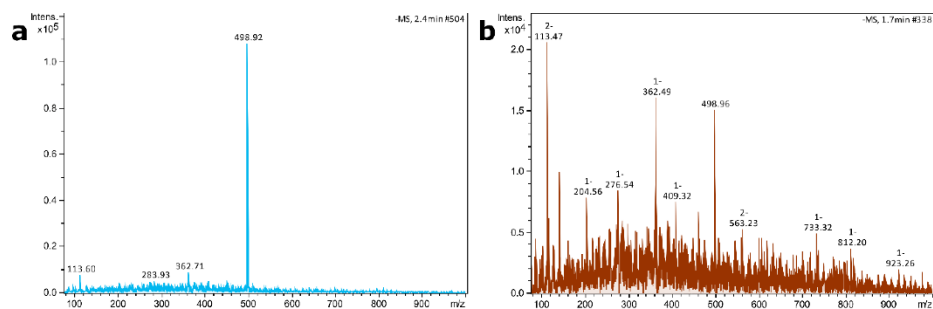


Figure S15. FAPA-MS mass spectra of PFOS following extraction by MIP-PFC from solutions containing (a) 50 ppm and (b) 0.005 ppm of the analyte.

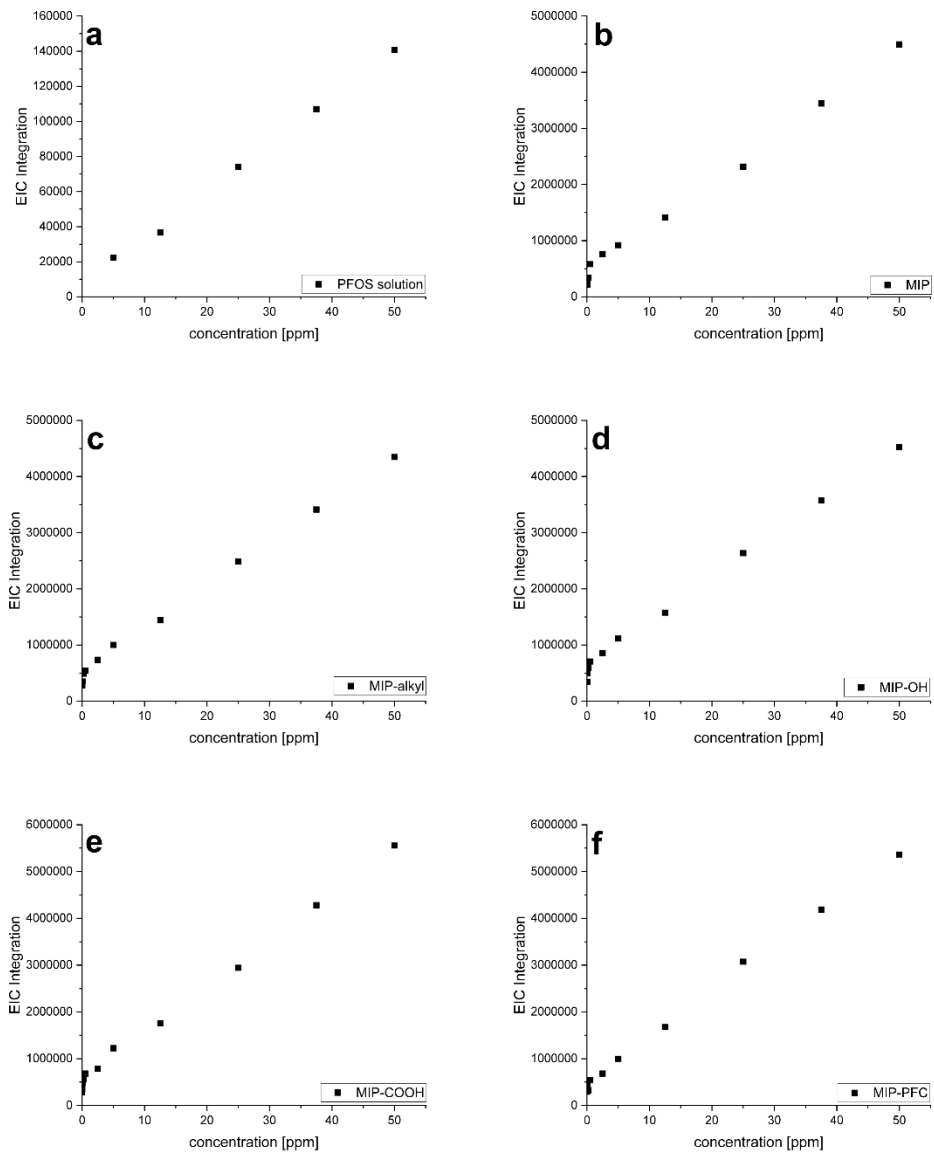


Figure S16. Linearity plots for PFOS quantification using: (a) pure PFOS solution, (b) MIP, (c) MIP-alkyl, (d) MIP-OH, (e) MIP-COOH, and (f) MIP-PFC.

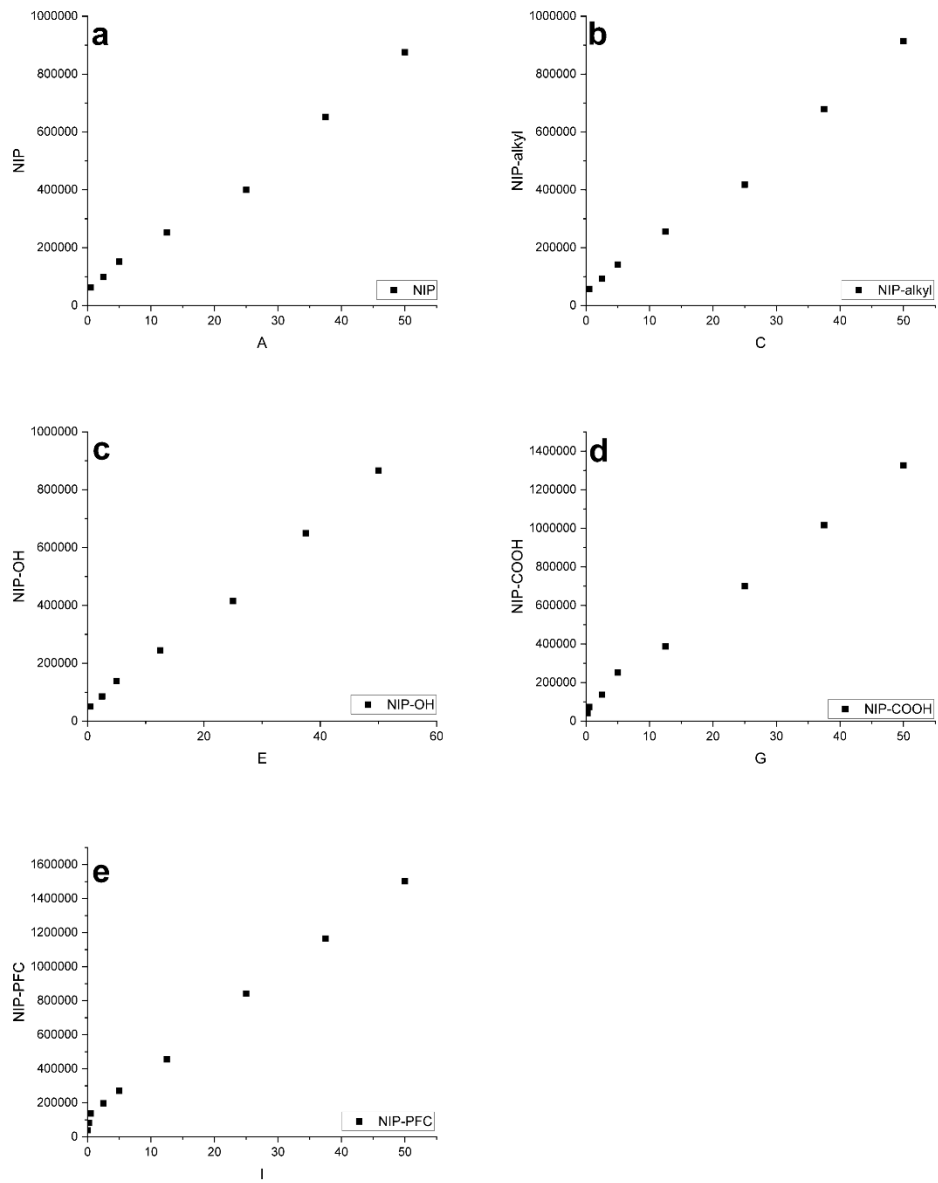


Figure S17. Linearity plots for PFOS quantification using: (a) NIP, (b) NIP-alkyl, (c) NIP-OH, (d) NIP-COOH, and (e) NIP-PFC.

Table S1. Functionalization agent quantities and calculated degrees.

Polymer	Reagent	Reagent amount	Functionalization degree ( <sup>1</sup> H NMR)
poly(AllylamidOx)-alkyl	1-undecanethiol	364 μL	23.8%
poly(AllylamidOx)-OH	11-mercapto-1-undecanol	332 mg	20.3%
poly(AllylamidOx)-COOH	11-mercaptoundecanoic acid	354 mg	17.5%
poly(AllylamidOx)-PFC	<i>1H,1H,2H,2H</i> -perfluoro-1-decanethiol	464 μL	18.8%

Table S2. Experimental quantities used for MIPs synthesis.

Material abbreviation	Template amount [μL]	Cross-linker amount [μL]
MIP	812	504
MIP-alkyl	810	384
MIP-OH	810	400
MIP-COOH	831	426
MIP-PFC	714	360

Table S3. Sips adsorption parameters for PFOS adsorption.

Adsorbent	Sips			
	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$K_s$	$l/n$	R <sup>2</sup>
MIP	133 ± 7	0.106 ± 0.006	0.858 ± 0.051	0.999
MIP-alkyl	161 ± 9	0.0293 ± 0.0017	1.11 ± 0.06	0.998
MIP-OH	229 ± 13	0.0754 ± 0.0045	0.709 ± 0.042	0.997
MIP-COOH	394 ± 23	0.0712 ± 0.00042	0.856 ± 0.051	0.999
MIP-PFC	435 ± 26	0.119 ± 0.007	0.797 ± 0.047	0.993
NIP	30.8 ± 1.8	0.0241 ± 0.0014	0.957 ± 0.057	0.999
NIP-alkyl	40.5 ± 2.4	0.0125 ± 0.0007	1.16 ± 0.06	0.999
NIP-OH	54.1 ± 3.2	0.0172 ± 0.0010	1.07 ± 0.06	0.998
NIP-COOH	94.2 ± 5.6	0.0560 ± 0.0033	0.964 ± 0.057	0.998
NIP-PFC	142 ± 8	0.0356 ± 0.0021	1.28 ± 0.07	0.999

Table S4. Thermodynamic parameters of PFOS adsorption on MIPs and NIPs.

Adsorbent	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]		
			293 [K]	313 [K]	333 [K]
MIP	-5.32 ± 0.31	41.5 ± 2.4	-17.4 ± 1.0	-18.3 ± 1.0	-19.1 ± 1.1
MIP-alkyl	-10.0 ± 0.6	26.4 ± 1.5	-17.8 ± 1.0	-18.3 ± 1.0	-18.9 ± 1.1
MIP-OH	-7.49 ± 0.44	36.2 ± 2.1	-18.1 ± 1.0	-18.8 ± 1.1	-19.5 ± 1.1
MIP-COOH	-10.0 ± 0.6	36.5 ± 2.1	-20.7 ± 1.2	-21.6 ± 1.2	-22.2 ± 1.3
MIP-PFC	-15.5 ± 0.9	20.6 ± 1.2	-21.4 ± 1.2	-22.1 ± 1.3	-22.3 ± 1.3
NIP	-4.96 ± 0.29	29.2 ± 1.7	-13.5 ± 0.8	-14.1 ± 0.8	-14.6 ± 0.8
NIP-alkyl	-10.6 ± 0.6	14.4 ± 0.8	-14.8 ± 0.8	-15.2 ± 0.9	-15.3 ± 0.9
NIP-OH	-8.33 ± 0.49	24.0 ± 1.4	-15.3 ± 0.9	-15.9 ± 0.9	-16.3 ± 0.9
NIP-COOH	-10.1 ± 0.60	20.5 ± 1.2	-16.1 ± 0.9	-16.6 ± 0.9	-16.9 ± 1.0
NIP-PFC	-14.3 ± 0.8	13.8 ± 0.8	-18.3 ± 1.0	-18.7 ± 1.1	-18.8 ± 1.1

Table S5. Results of adsorption/desorption studies for PFOS adsorption.

Adsorbent	$q_{eq}$ [mg g <sup>-1</sup> ]				
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 5
MIP	76.5 ± 6.1	74.8 ± 5.9	71.9 ± 5.7	70.9 ± 5.6	67.9 ± 5.4
MIP-alkyl	77.6 ± 6.2	75.3 ± 6.0	72.1 ± 5.7	71.2 ± 5.7	68.0 ± 5.4
MIP-OH	81.4 ± 6.5	80.0 ± 6.4	76.8 ± 6.1	74.9 ± 5.9	71.1 ± 5.6
MIP-COOH	167 ± 13	162 ± 12	158 ± 12	153 ± 12	147 ± 11
MIP-PFC	182 ± 14	177 ± 14	169 ± 13	166 ± 13	162 ± 12

Table S6. Results obtained for analysis of real-life egg protein samples spiked with PFOS.

Adsorbent	LODs [ppm]	Recovery (RSD) [%]					
		10 ppm		1 ppm		0.1 ppm	
		Intra-day	Inter-day	Intra-day	Inter-day	Intra-day	Inter-day
MIP	0.05	95.9 (2.5)	96.3 (3.3)	103.4 (2.9)	103.9 (3.2)	105.0 (4.2)	103.8 (6.6)
MIP-alkyl	0.05	98.7 (1.7)	97.3 (3.3)	95.8 (3.3)	96.0 (3.5)	106.3 (3.6)	106.4 (4.6)
MIP-OH	0.05	98.0 (1.0)	98.3 (1.6)	103.7 (2.7)	102.1 (4.2)	104.8 (3.5)	106.1 (4.5)
MIP-COOH	0.005	98.7 (1.1)	98.1 (2.6)	97.2 (2.9)	97.7 (3.3)	106.2 (4.9)	106.6 (5.1)
MIP-PFC	0.005	98.5 (2.4)	99.5 (2.9)	106.6 (2.2)	103.1 (4.4)	96.4 (5.1)	96.0 (5.8)

Table S7. Results obtained for analysis of real-life milk samples spiked with PFOS.

Adsorbent	LODs [ppm]	Recovery (RSD) [%]					
		10 ppm		1 ppm		0.1 ppm	
		Intra-day	Inter-day	Intra-day	Inter-day	Intra-day	Inter-day
MIP	0.025	99.3 (1.3)	100.3 (2.4)	103.4 (1.7)	103.0 (4.4)	94.2 (3.9)	93.7 (4.5)
MIP-alkyl	0.025	101.5 (1.5)	103.5 (1.5)	97.3 (2.0)	98.9 (4.0)	95.3 (2.9)	95.0 (4.6)
MIP-OH	0.025	98.0 (1.7)	98.3 (2.6)	97.9 (1.8)	96.3 (3.3)	104.9 (3.8)	107.6 (5.4)
MIP-COOH	0.025	100.7 (2.1)	100.3 (2.2)	103.8 (3.2)	102.5 (3.6)	95.1 (4.4)	94.4 (5.6)
MIP-PFC	0.005	98.6 (1.9)	98.4 (3.3)	102.6 (2.8)	104.0 (4.3)	94.4 (3.6)	93.7 (5.1)

Table S8. Results obtained for analysis of real-life whale oil samples spiked with PFOS.

Adsorbent	LODs [ppm]	Recovery (RSD) [%]					
		10 ppm		1 ppm		0.1 ppm	
		Intra-day	Inter-day	Intra-day	Inter-day	Intra-day	Inter-day
MIP	0.05	98.1 (1.9)	97.3 (3.9)	96.3 (3.6)	95.1 (4.5)	106.8 (3.7)	107.1 (5.3)
MIP-alkyl	0.25	98.3 (2.8)	96.0 (3.5)	104.8 (3.2)	104.1 (5.3)	-	-
MIP-OH	0.05	102.8 (1.9)	101.9 (4.1)	95.9 (2.7)	95.1 (5.8)	93.6 (5.6)	94.6 (7.6)
MIP-COOH	0.05	98.1 (2.0)	99.5 (2.8)	103.9 (2.8)	104.6 (4.3)	94.4 (3.8)	95.2 (8.2)
MIP-PFC	0.025	102.4 (2.6)	99.9 (4.4)	95.9 (4.4)	95.2 (6.1)	106.9 (4.6)	108.4 (7.4)