

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
Wydział Chemii

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**mgr inż. Tomasz Nazim**

**Polimery z odciskiem molekularnym na bazie liniowej  
polietylenoiminy w oznaczaniu śladowych ilości  
szkodliwych związków organicznych.**

**Molecularly imprinted polymers based on linear  
polyethyleneimine for the determination of trace amounts  
of harmful organic compounds**

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych  
w czasopismach naukowych

Promotor: Dr hab. Michał Cegłowski, prof. UAM

Poznań 2026

---

---

*Szczególne podziękowania pragnę złożyć mojemu Promotorowi, prof. Michałowi Cegłowskiemu, za merytoryczne przewodnictwo, cenne rady oraz wyrozumiałość podczas realizacji badań i pisania niniejszej pracy.*

*Dziękuję również całemu Zakładowi Chemii Supramolekularnej za codzienną pomoc, konstruktywne uwagi oraz wspaniałą atmosferę, która towarzyszyła mi podczas pracy w laboratorium.*

---

---



NARODOWE CENTRUM NAUKI

*Pragnę serdecznie podziękować Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie badań, które posłużyły do napisania niniejszej rozprawy. Wsparcie to zostało przyznane w ramach konkursu OPUS 19 na realizację projektu 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

|  |     |
|--|-----|
| ŻYCIORYS NAUKOWY .....   | 9   |
| LISTA PUBLIKACJI NAUKOWYCH ORAZ MONOGRAFII W CZASOPISMACH NAUKOWYCH .....                      | 10  |
| WYKAZ SKRÓTÓW .....  | 13  |
| WSTĘP .....  | 16  |
| CZEŚĆ LITERATUROWA .....   | 18  |
| 1. Polimery z odciskiem molekularnym (MIPy).....   | 18  |
| 1.1. Wprowadzenie .....  | 18  |
| 1.2. Historia MIPów .....  | 20  |
| 1.3. Otrzymywanie MIPów .....  | 22  |
| 1.3.1. Ogólne założenia syntezy MIPów .....  | 22  |
| 1.3.2. Podział strategii syntezy MIPów ze względu na charakter oddziaływania .....             | 25  |
| 1.3.3. Podział strategii syntezy MIPów ze względu na mechanizm polimeryzacji .....             | 27  |
| 1.4. Zastosowania MIPów .....  | 31  |
| 2. Polietylenoimina .....  | 33  |
| 2.1. Otrzymywanie polietylenoiminy .....   | 34  |
| 2.1.1. Otrzymywanie rozgałęzionej polietylenoiminy .....                                       | 34  |
| 2.1.2. Otrzymywanie liniowej polietylenoiminy .....  | 34  |
| 2.2. Właściwości fizykochemiczne PEI .....   | 35  |
| 2.3. Zastosowanie PEI w polimerach z odciskiem molekularnym .....                              | 38  |
| 3. Spektrometria mas z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym (FAPA-MS).....                  | 39  |
| 3.1. Wprowadzenie .....  | 39  |
| 3.2. Zasada działania metody FAPA-MS .....   | 40  |
| 3.3. Zastosowania analityczne, zalety i ograniczenia metody FAPA-MS .....                      | 44  |
| CZEŚĆ BADAWCZA .....   | 47  |
| 4. Metodologia badawcza.....   | 47  |
| 4.1. Otrzymywanie PEI .....  | 47  |
| 4.2. Metodologia otrzymywania MIPów .....  | 50  |
| 4.3. Charakterystyka MIPów .....   | 52  |
| 5. Badania wstępne.....  | 64  |
| 6. Podsumowanie prac i wnioski .....   | 66  |
| 6.1 Podsumowanie pracy P1 .....  | 67  |
| 6.2. Podsumowanie pracy P2 .....   | 75  |
| 6.3. Podsumowanie pracy P3 .....   | 80  |
| 7. Najważniejsze wnioski i osiągnięcia pracy doktorskiej.....                                  | 88  |
| STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU POLSKIM .....  | 93  |
| STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU ANGIELSKIM .....   | 96  |
| BIBLIOGRAFIA.....  | 99  |
| ZAŁĄCZONE PRACE WCHODZĄCE W SKŁAD PRACY DOKTORSKIEJ<br>WRAZ Z MATERIAŁAMI UZUPEŁNIAJĄCYMI..... | 105 |
| P1 .....   | 106 |
| P2 .....   | 147 |
| P3 .....   | 179 |



## ŻYCIORYS NAUKOWY

W 2011 roku ukończyłem edukację na poziomie średnim w III Liceum Ogólnokształcącym z Oddziałami Dwujęzycznymi w Zabrze. W tym samym roku rozpocząłem studia na kierunku Nanotechnologia i Technologie Procesów Materiałowych na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. W 2015 roku uzyskałem tytuł inżyniera broniąc pracę dotyczącą badań za pomocą spektroskopii FTIR i Raman warstw metaloftalocyjanin-PTCDA stosowanych w fotowoltaice. Kontynuowałem kształcenie na studiach magisterskich na kierunku technologia chemiczna ze specjalnością polimery i tworzywa sztuczne. W trakcie studiów, w 2015 roku, odbyłem staż w dziale jakości firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. Pracę magisterską, obronioną 20 września 2016 roku, realizowałem w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze pod nadzorem dr hab. inż. Bożeny Jarzabek, prof. CMPW PAN oraz prof. dr. hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego. Badania dotyczyły otrzymywania cienkich warstw polimerów przewodzących na bazie polizaometin funkcjonalizowanych grupami tiofenowymi. W 2021 roku rozpocząłem studia doktoranckie w Szkole Nauk Ścisłych na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Moja działalność naukowa w ramach szkoły doktorskiej koncentrowała się na wytwarzaniu polimerów z odciskiem molekularnym na bazie liniowej polietylenoiminy pod opieką naukową dr. hab. Michała Cegłowskiego, prof. UAM. Od 2021 roku byłem również wykonawcą w projekcie NCN OPUS-19 (2020/37/B/ST5/01938), dotyczącym zastosowania polimerów z odciskiem molekularnym na bazie poli(2-oksazolin) do selektywnego usuwania szkodliwych związków organicznych. Swoje kompetencje naukowe podnosiłem podczas trzymiesięcznego stażu zagranicznego w 2023 roku w zespole profesora Richarda Hoogenbooma w Gandawie (Belgia), gdzie pracowałem nad udoskonaleniem procesu syntezy oraz funkcjonalizacji polietylenoiminy. Od 2024 roku pełnię funkcję kierownika projektu NCN PRELUDIUM (2023/49/N/ST4/02019), „Unikalne materiały hybrydowe na bazie tlenku grafenu i polietylenoiminy z odciskiem molekularnym jako detektory bakterii patogennych”. W 2026 zostałem laureatem konkursu na najlepszą oryginalną pracę twórczą doktoranta, opublikowaną w 2025 w obszarze nauk ścisłych i nauk o Ziemi organizowanym przez PAN w Poznaniu. Jestem współautorem 10 publikacji naukowych z listy filadelfijskiej oraz jednej monografii. Wyniki swoich badań prezentowałem dotychczas na trzech konferencjach międzynarodowych oraz dwóch krajowych w formie wystąpień ustnych i posterów.

## LISTA PUBLIKACJI NAUKOWYCH ORAZ MONOGRAFII W CZASOPISMACH NAUKOWYCH

### PUBLIKACJE WCHODZĄCE W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

- P1.** **Tomasz Nazim**, Adam Kubiak, Michał Cegłowski, *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, Volume 467, 2024, 133661, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133661>.
- P2.** **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Functionalized PEI-based MIPs: Unlocking sub-ppm detection of 2,4,5-T via direct FAPA-MS analysis*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 429, 2025, 137302, ISSN 0925-4005, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137302>
- P3.** **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Dual-functional molecularly imprinted polymers for the selective removal and Ultrasensitive FAPA-MS detection of picloram and diclofenac in environmental waters*, Talanta, Volume 304, Volume 304, 2026, 129528, ISSN 0039-9140, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.129528>

### POZOSTAŁE PUBLIKACJE

- P4.** Michał Cegłowski, Joanna Kurczewska, Aleksandra Lusina, **Tomasz Nazim**, and Piotr Ruszkowski. 2022. "EGDMA- and TRIM-Based Microparticles Imprinted with 5-Fluorouracil for Prolonged Drug Delivery" Polymers 14, no. 5: 1027. <https://doi.org/10.3390/polym14051027>
- P5.** **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Polimery funkcjonalne jako unikalne materiały stosowane w selektywnej adsorpcji*, Wiadomości Chemiczne, 2022, 76, 7-8. 10.53584/wiadchem.2022.7.2
- P6.** Aleksandra Lusina, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski. 2022. "Poly(2-oxazoline)s as Stimuli-Responsive Materials for Biomedical Applications: Recent Developments of Polish Scientists" Polymers 14, no. 19: 4176. <https://doi.org/10.3390/polym14194176>
- P7.** Natalia Bogdanowicz, Aleksandra Lusina, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Rapid quantification of 2,4-dichlorophenol in river water samples using molecularly imprinted polymers coupled to ambient plasma mass spectrometry*, Journal of Hazardous Materials, Volume 450, 2023, 131068, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131068>
- P8.** **Tomasz Nazim**, Aleksandra Lusina, Michał Cegłowski. 2023. "Recent Developments in the Detection of Organic Contaminants Using Molecularly Imprinted Polymers Combined with Various Analytical Techniques," Polymers 15, no. 19: 3868. <https://doi.org/10.3390/polym15193868>

- P9.** Adam Kubiak, Marta Jaruga, Aleksandra Lusina, **Tomasz Nazim**, Kamila Sobańska, Piotr Pietrzyk, Michał Cegłowski, *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, Volume 69, 2025, 106894, ISSN 2214-7144, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106894>
- P10.** Michał Cegłowski, Aleksandra Lusina, **Tomasz Nazim**, Tomasz Otlowski, Błażej Gierczyk, Richard Hoogenboom, *Enhanced detection of explosives: A novel approach using poly(2-oxazoline)s-based molecularly imprinted polymers combined with ambient mass spectrometry*, European Polymer Journal, Volume 224, 2025, 113704, ISSN 0014-3057, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113704>

## ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH

- P11.** Aleksandra Lusina, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski (2024). *Synthesis and Characterization of MIPs*. In: Patra, S., Shukla, S.K., Sillanpää, M. (eds) *Molecularly Imprinted Polymers: Path to Artificial Antibodies*. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-97-4379-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-981-97-4379-7_2)

## KONFERENCJE NAUKOWE

1. 28.08 - 31.08.2023, Montpellier, Francja, konferencja zagraniczna: “2nd FRENCH-POLISH CHEMISTRY CONGRESS”, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Quantification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental samples using imprinted polyethyleneimine with enhanced selectivity as a selective adsorbent in ambient plasma mass spectrometry*, poster
2. 15.09 - 20.09.2024, Poznań, konferencja krajowa: “66. Zjazd Naukowy PTChem”, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Molecularly imprinted polymers designed for rapid quantification of herbicides via ambient mass spectroscopy*, wystąpienie ustne
3. 11.08 - 15.08.2025, Reykjavík, Islandia, konferencja zagraniczna: “Dynamic Polymer Networks Meeting 2025”, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Selective Molecularly Imprinted Polyethyleneimine Network for Rapid Quantification of Herbicides by Ambient Plasma Mass Spectrometry*, poster
4. 31.08 - 04.09.2025, Barcelona, Hiszpania, konferencja zagraniczna: “XXII European Conference on Analytical Chemistry (EUROANALYSIS 2025)”, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Direct Ambient Plasma Mass Spectrometry Analysis Enhanced by Molecularly Imprinted PEI: Sensitive Detection of Herbicides in Environmental Waters*, wystąpienie ustne
5. 10.12 - 11.12.2025, Poznań, konferencja krajowa: “Conference Materials for the Scientific Session 10 Years of Center for Advanced Technologies - The Center of People, Ideas, and Science”, **Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *PEI-based Molecularly Imprinted Adsorbents for Direct Analysis of 2,4-D and 2,4,5-T in Environmental Samples via Plasma Mass Spectrometry*, poster



## WYKAZ SKRÓTÓW

| Skrót           | Objaśnienie  |
|-----------------|--|
| <b>2,4-D</b>    | Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (ang. <i>2,4-dichlorophenoxy acid</i> )   |
| <b>2,4,5-T</b>  | Kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy (ang. <i>2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid</i> )                             |
| <b>3,4-DCPI</b> | Izocyjanian 3,4-dichlorofenyłu (ang. <i>3,4-dichlorophenyl isocyanate</i> )                                    |
| <b>ACN</b>      | Acetonitryl (ang. <i>acetonitrile</i> )  |
| <b>AIBN</b>     | 2,2'-Azobis(2-metylopropionitryl) (ang. <i>2,2'-azobis(2-methylpropionitrile)</i> )                            |
| <b>AMS</b>      | Spektrometria mas w warunkach otoczenia (ang. <i>Ambient Mass Spectrometry</i> )                               |
| <b>AP-MS</b>    | Plazmowa spektrometria mas w warunkach otoczenia (ang. <i>Ambient Plasma Mass Spectrometry</i> )               |
| <b>ATRP</b>     | Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ang. <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> )             |
| <b>BDE</b>      | Eter diglicydylowy 1,4-butanodiolu (ang. <i>1,4-butanediol diglycidyl ether</i> )                              |
| <b>BET</b>      | Metoda Brunauera-Emmetta-Tellera (ang. <i>Brunauer-Emmett-Teller method</i> )                                  |
| <b>BGE</b>      | Eter butylowo-glicydylowy (ang. <i>butyl glycidyl ether</i> )  |
| <b>BJH</b>      | Metoda Barretta-Joynera-Halendy (ang. <i>Barrett-Joyner-Halenda method</i> )                                   |
| <b>BPEI</b>     | Rozgałęziona polietylenoimina (ang. <i>branched polyethyleneimine</i> )  |
| <b>DART</b>     | Beposrednia analiza w czasie rzeczywistym (ang. <i>Direct Analysis in Real Time</i> )                          |
| <b>DCM</b>      | Dichlorometan (ang. <i>dichloromethane</i> )   |
| <b>DESI</b>     | Desorpcyjna jonizacja przez elektrorozpylanie (ang. <i>Desorption Electrospray Ionization</i> )                |
| <b>DTT</b>      | DL-ditiotreitol (ang. <i>DL-dithiothreitol</i> )   |
| <b>EIC</b>      | Chromatogram jonów wyodrębnionych (ang. <i>Extracted Ionic Chromatogram</i> )                                  |
| <b>EFSA</b>     | Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (ang. <i>European Food Safety Authority</i> )                     |
| <b>EGDMA</b>    | Dimetakrylan glikolu etylenowego (ang. <i>ethylene glycol dimethacrylate</i> )                                 |
| <b>ESI-MS</b>   | Spektrometria mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ang. <i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i> ) |

|                          |  |
|--------------------------|--|
| <b>EtOx</b>              | 2-Etylo-2-oksazolina (ang. <i>2-Ethyl-2-Oxazoline</i> )  |
| <b>FAPA-MS</b>           | Spektrometria mas z wyładowaniem jarzeniowym pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. <i>Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow Mass Spectrometry</i> ) |
| <b>FGE</b>               | Eter furfurylowo-glicydyłowy (ang. <i>furfuryl glycidyl ether</i> )  |
| <b>FT-IR / FTIR</b>      | Spektroskopia podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )   |
| <b>GLY</b>               | Glicydol (ang. <i>glycidol</i> )   |
| <b>GTMAC</b>             | Chlorek glicydylotrimetyloamoniowy (ang. <i>glycidyltrimethylammonium chloride</i> )   |
| <b>HPLC</b>              | Wysokosprawną chromatografię cieczową (ang. <i>High-Performance Liquid Chromatography</i> )  |
| <b>IARC</b>              | Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (ang. <i>International Agency for Research on Cancer</i> )   |
| <b>IF</b>                | Współczynnik odcisku molekularnego (ang. <i>Imprinting Factor</i> )  |
| <b>LOD</b>               | Granica wykrywalności (ang. <i>Limit Of Detection</i> )  |
| <b>LPEI</b>              | Liniowa polietylenoimina (ang. <i>linear polyethyleneimine</i> )   |
| <b>MAA</b>               | Kwas metakrylowy (ang. <i>methacrylic acid</i> )   |
| <b>MCPA</b>              | Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (ang. <i>4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid</i> )   |
| <b>MeOTs</b>             | p-Toluenosulfonian metylu (ang. <i>methyl p-toluenesulfonate</i> )   |
| <b>MIPs / MIP</b>        | Polimery z odciskiem molekularnym (ang. <i>Molecularly Imprinted Polymers</i> )  |
| <b>MISPE</b>             | Ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem polimerów z odciskiem molekularnym (ang. <i>Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction</i> )          |
| <b>MRL</b>               | Najwyższy dopuszczalny poziom pozostałości (ang. <i>Maximum Residue Limit</i> )  |
| <b>MS</b>                | Spektrometria mas (ang. <i>Mass Spectrometry</i> )   |
| <b>NGDE</b>              | Eter diglicydyłowy glikolu neopentylowego (ang. <i>neopentyl glycol diglycidyl ether</i> )   |
| <b>NIPs / NIP</b>        | Polimery bez odcisku molekularnego (ang. <i>Non-Imprinted Polymers</i> )   |
| <b><sup>1</sup>H NMR</b> | Protonowy magnetyczny rezonans jądrowy (ang. <i>Proton Nuclear Magnetic Resonance</i> )  |

|               |  |
|---------------|--|
| <b>NSAID</b>  | Niesteroidowy lek przeciwzapalny ( <i>ang. Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug</i> )  |
| <b>PEI</b>    | Polietylenoimina ( <i>ang. polyethyleneimine</i> )   |
| <b>POPs</b>   | Trwałe zanieczyszczenia organiczne ( <i>ang. Persistent Organic Pollutants</i> )   |
| <b>QCM</b>    | Sensory piezoelektryczne ( <i>ang. Quartz Crystal Microbalance</i> )   |
| <b>RAFT</b>   | Polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha ( <i>ang. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer</i> ) |
| <b>RSD</b>    | Względne odchylenie standardowe ( <i>ang. Relative Standard Deviation</i> )  |
| <b>SEC</b>    | Chromatografia wykluczania ( <i>ang. Size Exclusion Chromatography</i> )   |
| <b>SEM</b>    | Skaningowa mikroskopia elektronowa ( <i>ang. Scanning Electron Microscopy</i> )  |
| <b>SPE</b>    | Ekstrakcja do fazy stałej ( <i>ang. Solid-Phase Extraction</i> )   |
| <b>TCDD</b>   | 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioksyna ( <i>ang. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin</i> )  |
| <b>TGA</b>    | Analiza termograwimetryczna ( <i>ang. Thermogravimetric Analysis</i> )   |
| <b>USEPA</b>  | Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska ( <i>ang. United States Environmental Protection Agency</i> )   |
| <b>UV-Vis</b> | Spektroskopia w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego ( <i>ang. Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i> )                                   |
| <b>WHO</b>    | Światowa Organizacja Zdrowia ( <i>ang. World Health Organization</i> )   |

## WSTĘP

Przedstawiona w pracy doktorskiej tematyka koncentruje się na opracowaniu oraz analizie materiałów adsorpcyjnych z odciskiem molekularnym (MIP-ang. *Molecularly Imprinted Polymer*) opartych na polietylenoiminie (PEI-ang. *polyethyleneimine*). PEI, dzięki wysokiej gęstości grup aminowych stanowi korzystną matrycę do projektowania materiałów funkcjonalnych (w tym materiałów adsorpcyjnych). Możliwość łatwej modyfikacji chemicznej PEI pozwala na wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych, co bezpośrednio wpływa na właściwości adsorpcyjne, oraz mechanizmy oddziaływań z cząsteczkami wzorca. Dobór odpowiednich grup funkcyjnych zależy przede wszystkim od materiału z odciskiem molekularnym i jego charakteru chemicznego. W ramach przeprowadzonych badań opracowano szereg próbek materiałów typu MIP opartych na PEI, różniących się stopniem, rodzajem funkcjonalizacji oraz użytym w procesie tworzenia odcisku molekularnego szablonem. Wykazano, że odpowiednia modyfikacja struktury polimeru (np. poprzez wprowadzenie różnych grup funkcyjnych) pozwala na istotne zwiększenie selektywności wobec wybranych analitów. Istotnym elementem pracy doktorskiej była również implementacja opracowanych materiałów do nowoczesnej techniki analitycznej, jaką jest spektrometria mas z wyładowaniem jarzeniowym pod ciśnieniem atmosferycznym (FAPA-MS). Zaletą zastosowanej metody jest możliwość zastosowania bezpośredniej analizy analitów zaadsorbowanych na powierzchni polimeru, a tym samym eliminując konieczność czasochłonnych etapów przygotowania próbek. Uzyskane wyniki wskazują na znaczące obniżenie granic oznaczalności oraz skrócenie czasu analizy w porównaniu np. z metodami chromatograficznymi. Procesy adsorpcji opisane zostały m.in. przy użyciu modeli izoterm (np. Langmuira) oraz modeli kinetycznych.

### **Cel pracy doktorskiej**

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie materiałów polimerowych na bazie PEI, zdolnych do selektywnego rozpoznawania, adsorpcji oraz bezpośredniej detekcji wybranych zanieczyszczeń organicznych występujących w środowisku wodnym. Ponadto celem było również zastosowanie wytworzonych polimerów do prekoncentracji analitu w badaniach środowiskowych tak aby obniżyć próg detekcji wobec wybranego związku w metodzie FAPA-MS.

### **Hipoteza pracy doktorskiej**

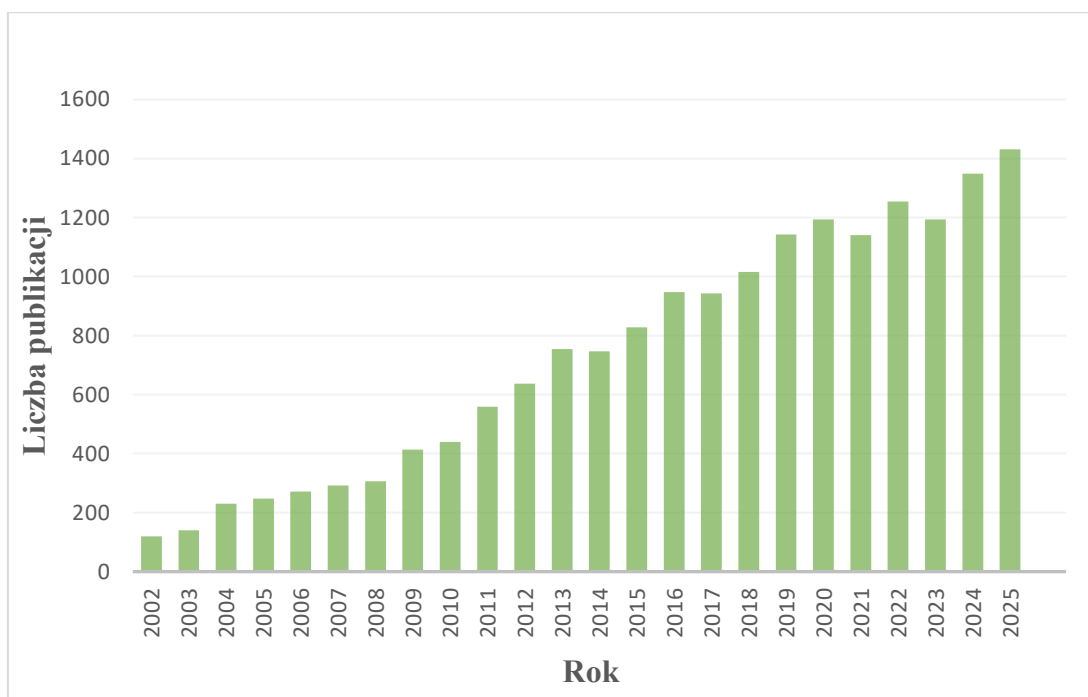
Modyfikacja chemiczna polietylenoiminy poprzez kontrolowane wprowadzanie grup funkcyjnych oraz zastosowanie strategii wytwarzania odcisku molekularnego umożliwia otrzymanie materiałów o wysokiej selektywności i zdolności adsorpcyjnej względem wybranych zanieczyszczeń organicznych, a ich integracja z technikami spektrometrii mas w warunkach otoczenia pozwala na bezpośrednią, szybką analizę tych związków w rzeczywistych próbkach środowiskowych.

## CZEŚĆ LITERATUROWA

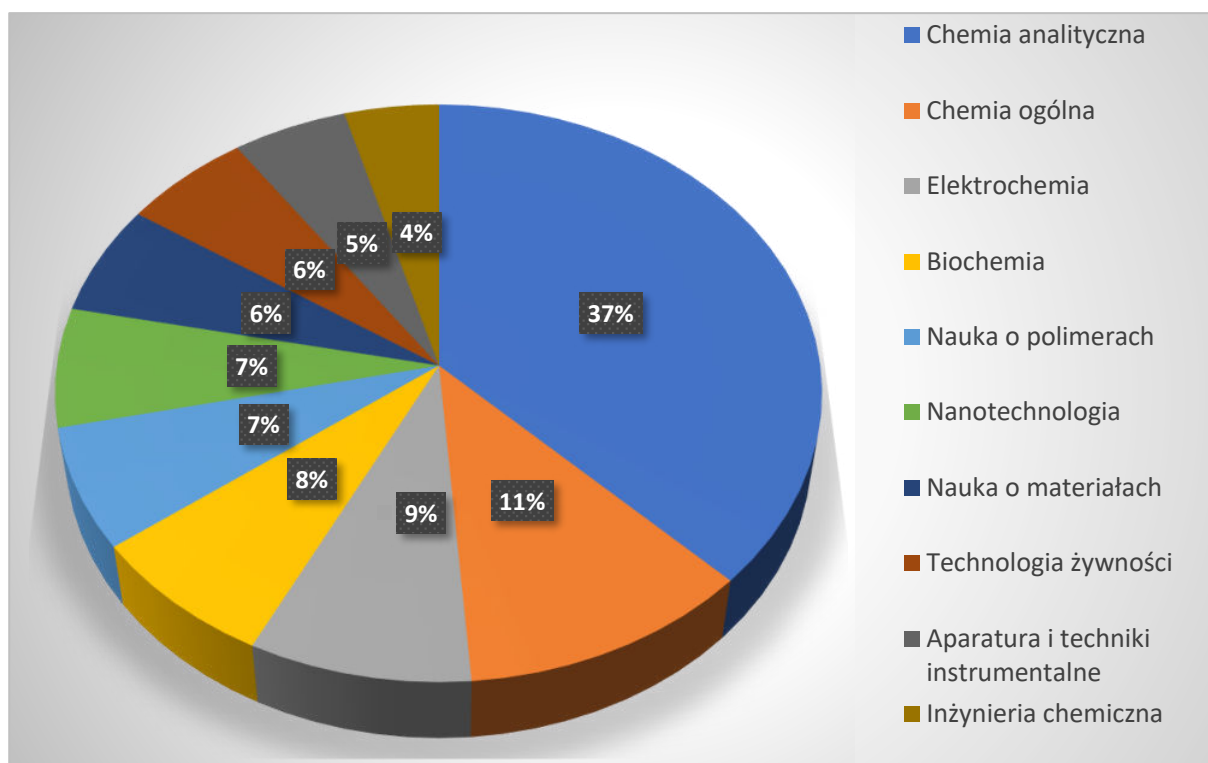
### 1. Polimery z odciskiem molekularnym (MIPy)

#### 1.1. Wprowadzenie

Na podstawie danych pobranych z bazy Web of Science® obejmujących lata 2002 - 2025 można zauważyć niemal stały wzrost liczby publikacji dotyczących MIPów. Na początku analizowanego okresu (rok 2002) publikowano około 100 - 150 prac rocznie, natomiast po 2015 roku liczba publikacji przekroczyła 800 rocznie, osiągając w latach 2023 - 2025 poziom około 1200 - 1400 prac (Rysunek 1). Oznacza to, że MIPy stały się dynamicznie rozwijającym się zagadnieniem z różnych dziedzin chemii. Dane statystyczne (Rysunek 2) pokazują, że najczęściej reprezentowaną dyscypliną, obejmującą około 37% publikacji, jest chemia analityczna. Jednocześnie znacząca część prac dotyczy także chemii multidyscyplinarnej, elektrochemii, metod biochemicznych, nauki o polimerach, nanonauki, nanotechnologii, materiałoznawstwa, chemii instrumentalnej oraz technologii żywności. [1].

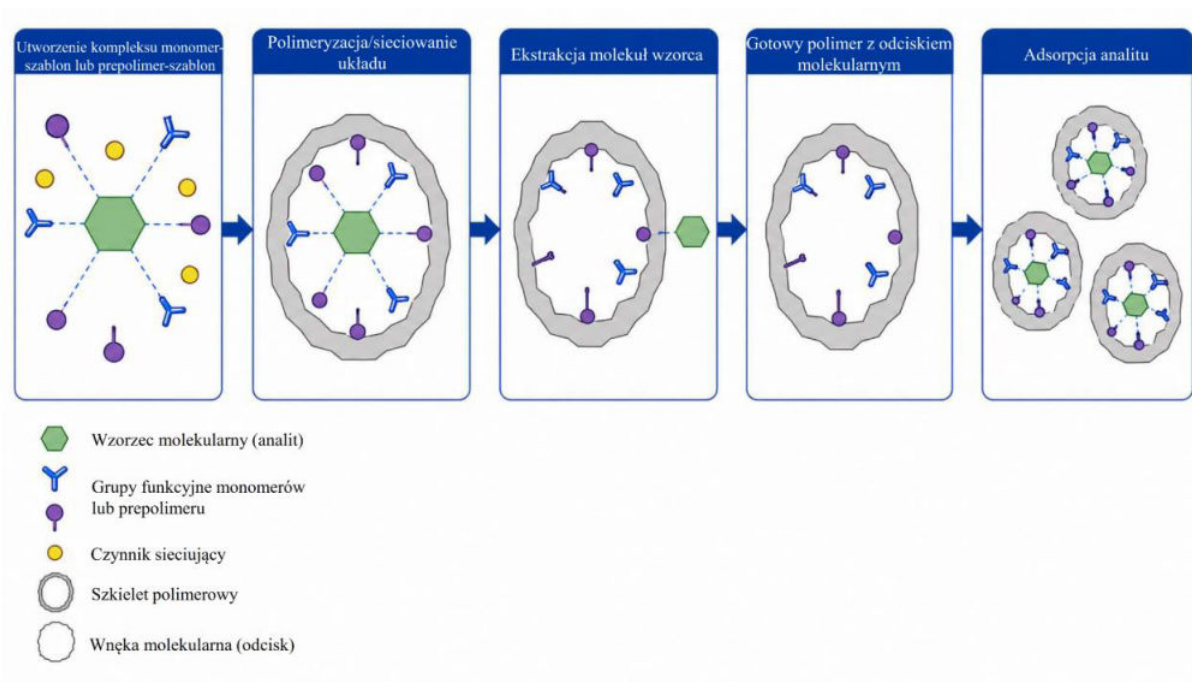


Rys.1. Wykres przedstawiający liczbę publikacji gdzie główny cel badań stanowią MIPy, w zależności od roku publikacji. Sporządzono na podstawie danych z Web of Science®.



Rys.2. Wykres przedstawiający udział poszczególnych dyscyplin związany z publikacjami o MIPach. Sporządzono na podstawie danych z Web of Science®.

Polimery z odciskiem molekularnym stanowią klasę syntetycznych materiałów polimerowych zawierających miejsca wiążące komplementarne względem określonego szablonu, czyli cząsteczki wzorca, którym najczęściej jest jon, fragment makromolekuły albo większy obiekt biologiczny. Ich podstawowa zasada działania polega na utworzeniu w roztworze prepolimeryzacyjnym kompleksu między szablonem a monomerami funkcyjnymi, utrwaleniu tego kompleksu przez polimeryzację i sieciowanie, a następnie usunięciu cząsteczek z uzyskanego polimeru. Po tym procesie w polimerze pozostają wnęki molekularne, które są komplementarne do cząsteczki wzorca pod względem kształtu, rozmiaru, polarności i rozmieszczenia grup funkcyjnych (Rysunek 3). Tak rozumiany MIP działa więc jako syntetyczny receptor, którego selektywność wynika z przestrzennego uporządkowania wielu oddziaływań słabych. Z tego powodu MIPy są często porównywane do przeciwciał, enzymów i receptorów biologicznych, a w literaturze anglojęzycznej w dosłownym tłumaczeniu określa się je również jako „sztuczne przeciwciała” lub „polimerowe przeciwciała” [2-4].



Rys.3. Schemat otrzymywania polimerów z odciskiem molekularnym (MIPów).

Znaczenie MIPów wynika z połączenia dwóch cech: selektywności charakterystycznej dla układów biologicznych oraz odporności typowej dla syntetycznych materiałów polimerowych. Przeciwciała i enzymy wykazują bardzo wysoką selektywność, jednak ich zastosowanie poza systemami biologicznymi jest ograniczone ze względu na ich niską wytrzymałość (podatność na denaturację, proteolizę, zmiany pH, temperatury, działanie rozpuszczalników organicznych itd.) MIPy są natomiast zazwyczaj stabilne chemicznie, odporne mechanicznie, łatwiejsze w przechowywaniu i tańsze w produkcji. Wadą MIPów jest heterogeniczność miejsc wiążących, a uzyskanie powinowactwa porównywalnego z przeciwciałami monoklonalnymi wymaga starannej optymalizacji składu i morfologii materiału, rodzaju rozpuszczalnika oraz warunków polimeryzacji [1].

## 1.2. Historia MIPów

Koncepcja tworzenia odcisku molekularnego wywodzi się z obserwacji, że obecność określonej substancji podczas formowania ciała stałego może wpływać na jego późniejsze właściwości sorpcyjne. Za początek tej idei uznaje się zwykle doświadczenia Polyakova nad żelami krzemionkowymi prowadzone w pierwszej połowie XX wieku [5]. Polyakov zaobserwował, że powstały żel krzemionkowy wykazuje nietypowe, preferencyjne właściwości adsorpcyjne wobec tego konkretnego rozpuszczalnika, w którego obecności przebiegał proces żelowania i suszenia. Zjawisko to, choć początkowo marginalizowane przez szerszą społeczność

naukową, stanowiło pierwszy w historii dowód na możliwość indukowania specyficznej „pamięci” molekularnej w matrycy nieorganicznej [6].

Rozwój koncepcji wytwarzania odcisku molekularnego w materiałach nabrał tempa w latach 30. oraz 40. XX wieku, rozwijając się wraz z badaniami nad układami biologicznymi i immunologią. W 1932 roku Stuart Mudd [7], a następnie w 1940 roku Linus Pauling, sformułowali teoretyczne fundamenty mechanizmu powstawania przeciwciał. Pauling zasugerował, że łańcuchy polipeptydowe globulin fałdują się i organizują przestrzennie wokół cząsteczki obcego antygeny, przyjmując wobec niej konformację ściśle komplementarną [8]. Zainspirowany pracami i koncepcjami Paulinga, jego współpracownik Frank Dickey opublikował w 1949 roku przełomową pracę opisującą syntezę „specyficznych adsorbentów” [9]. Dickey wytrącał żele krzemionkowe z krzemianu sodu i kwasu octowego w obecności barwników azowych, takich jak oranż metylowy oraz jego homologi. Po dokładnym wymyciu barwnika otrzymana krzemionka wykazywała wysoce specyficzne powinowactwo adsorpcyjne do tego właśnie związku, w którego obecności została uformowana. Przez kolejne lata żele krzemionkowe były głównym obiektem badań nad selektywną adsorpcją, jednak z powodu ich naturalnej, niskiej stabilności w roztworach wodnych oraz postępującej degradacji wnek molekularnych zainteresowanie tą metodą zaczęło systematycznie się zmniejszać [6].

Decydujący etap rozwoju MIPów, jakie znamy w dzisiejszej formie, nastąpił na początku lat 70. XX wieku. W 1972 roku G. Wulff i A. Sarhan przenieśli koncepcję tworzenia odcisku molekularnego z chemii nieorganicznej do chemii polimerów, wprowadzając tzw. metodę kowalencyjną [10]. Zastosowali oni monomery zdolne do tworzenia odwracalnych wiązań kowalencyjnych z cząsteczkami szablonu, co pozwoliło na syntezę polimerów posiadających precyzyjnie rozmieszczone grupy funkcyjne. Tego typu usieciowane materiały były zdolne do niezwykle trudnych separacji, w tym do precyzyjnego rozdzielania racematów kwasu glicerynowego na poszczególne enancjomery. Podejście kowalencyjne charakteryzowało się wysoką homogenicznością formowanych miejsc wiążących i minimalizowało niespecyficzną adsorpcję, natomiast wiązało się z poważnymi ograniczeniami kinetycznymi. Tworzenie i zrywanie wiązań kowalencyjnych skutkowało bardzo powolnym uwalnianiem matrycy po syntezie oraz wiązaniem analitu w procesach analitycznych. Niezależnie w tym samym roku, I.M. Klotz i T. Takagishi wprowadzili polimerowe struktury na bazie PEI o wysokim powinowactwie wobec oranżu metylowego [11].

Kolejny krok milowy w projektowaniu MIPów, który rozpoczął współczesne podejście do tej gałęzi chemii, miał miejsce w 1981 roku, kiedy K. Mosbach i R. Arshady zaprezentowali koncepcję niekowalencyjnego tworzenia odcisku molekularnego [12]. Zamiast polegać na

tworzeniu i zrywaniu silnych wiązań kowalencyjnych, grupa Mosbacha wykorzystała obecność słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, takich jak wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne czy siły dyspersyjne, do utworzenia kompleksu przedpolimeryzacyjnego (ang. *pre-polymerization complex*). Ta idea, znacznie bliższa naturalnym mechanizmom rozpoznawania biologicznego, zrewolucjonizowała dziedzinę ze względu na swoją prostotę wykonania, uniwersalność w doborze matryc polimerowych oraz korzystną kinetykę adsorpcji [13]. Od wczesnych lat 90., kiedy to G. Vlatakis i współpracownicy z grupy Mosbacha [14] udowodnili, że syntetyczne MIPy mogą z powodzeniem konkurować z naturalnymi przeciwciałami, liczba publikacji na temat MIPów stale rośnie. W kolejnej dekadzie nastąpiło gwałtowne rozszerzenie zakresu stosowanych szablonów. MIPy zaczęto otrzymywać dla aminokwasów, leków, pestycydów, hormonów, witamin, nukleotydów, węglowodanów, a następnie również dla większych biomolekuł, takich jak białka i oligonukleotydy [15]. Około roku 2000 wprowadzono strategię epitopową, w której jako szablon stosuje się nie całe białko, lecz krótki fragment peptydowy obecny na jego powierzchni. Pozwoliło to częściowo uniknąć trudności związanych z użyciem jako wzorca dużych, elastycznych i strukturalnie złożonych biomakromolekuł [16].

Współcześnie idea MIPów obejmuje rozumienie „odcisku molekularnego” nie tylko jako samą wnękę utworzoną odpowiadającą kształtowi użytej molekuly podczas procesu sieciowania ale jako bardziej złożony obraz molekularnego rozpoznania związany z oddziaływaniami fizykochemicznymi. Oznacza to, że zdolność rozpoznania w MIPach ma charakter kooperatywny. Pojedyncze oddziaływanie rzadko decyduje o wysokiej selektywności. Kluczowe jest raczej wielowektorowe dopasowanie, podobnie jak w układach biologicznych, gdzie przeciwciało rozpoznaje antygen przez sumę kontaktów elektrostatycznych, hydrofobowych i wodorowych rozłożonych na powierzchni paratopu oraz epitopu [2,17,18].

### **1.3. Otrzymywanie MIPów**

#### **1.3.1. Ogólne założenia syntezy MIPów**

Jak już wcześniej wspomniano, otrzymywanie polimerów z odciskiem molekularnym opiera się na zjawisku ukierunkowanego rozmieszczenia prekursorów w postaci monomerów lub gotowych łańcuchów polimerowych (prepolimerów) oraz cząsteczek czynnika sieciującego (cross-linkera) względem cząsteczki wzorca (w tej pracy określanej jako szablon lub wzorzec). Stabilizacja tej konfiguracji przestrzennej następuje w wyniku procesu sieciowania, który trwale unieruchamia grupy funkcyjne w pozycjach wyznaczonych przez obecność cząsteczek

szablonu. W efekcie powstaje struktura trójwymiarowa, w której „zamrożone” zostają oddziaływania wszystkich komponentów układu. Synteza MIPów obejmuje powstanie układu prepolimeryzacyjnego, sieciowanie w obecności cząsteczki wzorca oraz jej późniejszą ekstrakcję, co prowadzi do wytworzenia miejsc wiążących (wnęk molekularnych) o określonej geometrii i rozmieszczeniu miejsc wiążących.

Z punktu widzenia fizykochemii, synteza MIPów stanowi proces tworzenia sieci polimerowej przebiegający w warunkach wysokiego stopnia uporządkowania supramolekularnego [1,3,19].

Podstawowymi składnikami układu prepolimeryzacyjnego są cząsteczki szablonu, monomer funkcyjny lub gotowy prepolimer, czynnik sieciujący, porogen (rozpuszczalnik) oraz inicjator (tylko w przypadku gdy zachodzi proces polimeryzacji). Szablon definiuje geometrię i rozmieszczenie przyszłych miejsc wiążących. W przypadku, gdy synteza MIPów zachodzi również z udziałem reakcji polimeryzacji, a nie tylko sieciowania gotowych łańcuchów, w mieszaninie reakcyjnej znajduje się również inicjator, który inicjuje reakcję polimeryzacji (najczęściej rodnikowej, chociaż w zależności od metody mogą być stosowane inicjatory termiczne, fotochemiczne, elektrochemiczne lub redoks) [13,19,20].

Cząsteczka szablonu powinna charakteryzować się stabilnością chemiczną w warunkach polimeryzacji, powinna posiadać grupy funkcyjne zdolne do tworzenia kompleksów z monomerami lub grupami funkcyjnymi w prepolimerze i nie powinna hamować reakcji rodnikowej. Jest to ważne szczególnie w przypadku związków redoks - aktywnych, fenoli, amin aromatycznych, barwników i biomolekuł, które mogą oddziaływać z rodnikami lub ulegać degradacji termicznej. W przypadku małych cząsteczek wybór szablonu jest zwykle bezpośredni. W przypadku białek, polisacharydów, wirusów lub komórek wybór molekuł wzorca wymaga już strategii pośrednich, takich jak np. powierzchniowe lub epitopowe wytwarzanie odcisku molekularnego, bądź użycia tzw. „dummy template”, czyli analogu strukturalnego wzorca.

Usunięcie szablonu ze struktury MIPu jest ostatnim etapem tworzenia wnęki molekularnej. Jeżeli wzorzec nie zostanie całkowicie zdesorbowany ze struktury, materiał może wykazywać tzw. „template bleeding”, czyli powolne uwalnianie się zaadsorbowanego analitu podczas późniejszego użycia. Jest to szczególnie problematyczne w analizie śladowej, gdzie nawet niewielka ilość cząsteczek uwolnionych z MIPu może prowadzić do fałszywego sygnału. Typowe metody ekstrakcji obejmują ekstrakcję Soxhleta, wymywanie mieszaninami metanol/kwas octowy (najczęściej w literaturze), acetonitryl/kwas octowy, roztworami zasadowymi buforami, surfaktantami, enzymatyczne trawienie (w przypadku biologicznego pochodzenia molekuł wzorca) albo elektrochemiczne usuwanie (tzw. overoxidation)

w przypadku warstw polimeryzowanych elektrochemicznie [21,22]. Dobór metody ekstrakcji zależy od rodzaju i siły wiązania szablonu i stabilności MIPu. Zbyt łagodne warunki nie usuną całkowicie molekuł wzorca. Zbyt agresywne warunki mogą zniszczyć miejsca wiążące, powodować pęcznienie lub zmieniać morfologię MIPu. W przypadku analitów toksycznych lub słabo rozpuszczalnych w środowisku reakcyjnym albo oznaczanych śladowo stosuje się tzw. „dummy templates”, czyli analogi chemiczne szablonu, które tworzą podobną wnękę, ale nie są identyczne z oznaczanym analitem [1,22].

W przypadku standardowego podejścia, gdzie synteza MIPów odbywa się z udziałem reakcji polimeryzacji, monomery funkcyjne powinny tworzyć z szablonem oddziaływania wystarczająco silne, aby kompleks przetrwał do momentu utrwalenia w sieci polimerowej, ale jednocześnie odwracalne, aby szablon mógł zostać usunięty, a analit mógł później zostać ponownie zaadsorbowany. Do najczęściej stosowanych monomerów należą kwas metakrylowy, akryloamid, metakryloamid, 4-winylopirydyna, 2-winylopirydyna, kwasy winylobenzoowe. Najważniejsze oddziaływania stabilizujące kompleks szablon-monomer to wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, jonowe, dipol-dipol, van der Waalsa, hydrofobowe i  $\pi$ - $\pi$ . Wiązania wodorowe są szczególnie typowe dla klasycznych MIPów przygotowywanych w rozpuszczalnikach organicznych. Kwas metakrylowy, akrylamid, metakryloamid, 4-winylopirydyna i pochodne mocznikowe mogą pełnić rolę donorów lub akceptorów wiązań wodorowych. Oddziaływania jonowe są istotne w przypadku, gdy jako wzorzec zostaną użyte aminy, kwasy karboksylowe, bądź jony metali. Oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  odgrywają większą rolę dla związków aromatycznych w tym pestycydów, fenoli, barwników i wielu zanieczyszczeń środowiskowych. W przypadku użycia jako szablonu jonów metali lub związków zdolnych do koordynacji stosuje się monomery zawierające ligandy donorowe, na przykład grupy tiolowe, fosfonowe lub aminowe [1,3,13,23,24].

Czynnik sieciujący odpowiada za mechaniczne utwalenie wnęki molekularnej. W klasycznych MIPach stosuje się zwykle duży nadmiar czynnika sieciującego względem monomeru funkcyjnego. Dzięki temu matryca staje się sztywna, a geometria miejsca wiążącego może zostać zachowana po ekstrakcji szablonu. Najczęściej stosowane odczynniki sieciujące to dimetakrylan glikolu etylenowego, diwinylobenzen, trimetakrylan trimetylopropanu, N,N'-metylenobisakryloamid oraz inne wielofunkcyjne akrylany, metakrylany i winylowe pochodne aromatyczne. Zbyt mała ilość czynnika sieciującego powoduje utratę „pamięci” molekularnej, ponieważ łańcuchy polimerowe są zbyt ruchliwe i wnęka może się deformować. Zbyt duża ilość cross-linkera zwiększa sztywność, ale może ograniczać dostęp analitu do miejsc wiążących, zmniejszać pęcznienie i powodować powolną kinetykę sorpcji. Dlatego

otrzymywanie MIP wymaga kompromisu między stabilnością struktury a dostępnością dyfuzyjną [21].

Porogen decyduje zarówno o chemii kompleksowania, jak i o powierzchni właściwej docelowego materiału. W klasycznych MIPach opartych na wiązaniach wodorowych preferuje się często rozpuszczalniki aprotyczne, takie jak toluen, chloroform, dichlorometan lub acetonitryl, ponieważ nie konkurują one tak silnie z cząsteczkami szablonu o wiązania wodorowe. Rozpuszczalniki polarne i protyczne, zwłaszcza woda i alkohole, mogą osłabiać kompleksy szablon-monomer, ale są konieczne, gdy MIP projektowany jest do pracy w środowisku biologicznym lub wodnym. Kapase i współpracownicy wykazali, że w nowoczesnych procedurach pojawiają się również głęboko eutektyczne rozpuszczalniki, które mogą umożliwić bardziej zrównoważoną, mniej toksyczną i mniej skomplikowaną syntezę MIPów [13].

Każdej syntezie MIP powinien towarzyszyć polimer kontrolny NIP (ang. *Non-Imprinted Polymer*), przygotowany w tych samych warunkach, ale bez udziału szablonu. Porównanie MIP i NIP pozwala ocenić, czy obserwowane wiązanie wynika z wytworzenia odcisku molekularnego, czy tylko z niespecyficjnej adsorpcji [22].

Skuteczność syntezy MIPów ocenia się zwykle na podstawie pojemności adsorpcyjnej, współczynnika odcisku molekularnego, selektywności wobec analogów strukturalnych, kinetyki adsorpcji, izoterm adsorpcji, stabilności i możliwości regeneracji. Współczynnik odcisku molekularnego jest najczęściej definiowany jako stosunek ilości analitu związanego przez MIP do ilości związanej przez NIP. Wysoka wartość tego współczynnika sugeruje o powstaniu wnęk molekularnych i poprawności syntezy.

### 1.3.2. Podział strategii syntezy MIPów ze względu na charakter oddziaływania

Najbardziej klasyczny (najczęściej spotykany w literaturze naukowej) podział strategii otrzymywania MIPów obejmuje syntezę kowalencyjną, niekowalencyjną, półkowalencyjną oraz koordynacyjną.

Podejście kowalencyjne, zapoczątkowane przez Wulffa [10], opiera się na tworzeniu wiązań chemicznych między szablonem a monomerem funkcyjnym przed polimeryzacją. Wiązania te, najczęściej estry boronianowe, acetale, zasady Schiffa lub wiązania disiarczkowe, zapewniają kontrolę nad stosunkiem monomeru związanego z szablonem do monomeru wolnego w mieszaninie prepolimeryzacyjnej. Po polimeryzacji wiązanie jest zrywane, a po usunięciu szablonu pozostają miejsca, w których grupy funkcyjne są rozmieszczone w sposób stechiometrycznie bardziej uporządkowany niż w podejściu niekowalencyjnym. Zaletą tej

strategii jest większa jednorodność miejsc wiążących, mniejsza liczba miejsc przypadkowych i lepsza kontrola geometrii. Wadą jest konieczność chemicznej modyfikacji molekuł szablonu, ograniczona liczba kompatybilnych grup funkcyjnych i mniej korzystna kinetyka ponownej adsorpcji [6,25].

Strategia niekowalencyjna jest obecnie stosowana najpowszechniej, ponieważ jest uniwersalna pod względem doboru reagentów i bliższa naturalnym mechanizmom rozpoznania biologicznego. Kompleks szablon-monomer powstaje dzięki oddziaływaniom słabym: wiązaniami wodorowym, oddziaływaniom elektrostatycznym, jonowym, dipolowym, hydrofobowym, van der Waalsa oraz  $\pi$ - $\pi$ . Ponieważ oddziaływania te są odwracalne w temperaturze pokojowej i nie wymagają specjalnych reakcji tworzenia lub zrywania wiązań, usuwanie szablonu i ponowne wiązanie analitu mogą być prowadzone w łagodnych warunkach, zwykle przy użyciu prostych procedur wymiany rozpuszczalnika [15]. Jego głównym ograniczeniem jest heterogeniczność miejsc wiążących, wynikająca z równowagowej, statystycznej natury kompleksów prepolimeryzacyjnych. Andersson i Mosbach wykazali jednak, że nawet słabe oddziaływania niekowalencyjne mogą prowadzić do wysokiej selektywności, jeśli zostaną utrwalone w odpowiednio usieciowanej matrycy [26].

Podejście półkowalencyjne łączy cechy obu strategii. Na etapie syntezy szablon jest przyłączony do monomeru przez wiązanie kowalencyjne. Po usunięciu wzorca ponowne wiązanie analitu odbywa się jednak przede wszystkim przez oddziaływania niekowalencyjne. Taka strategia umożliwia uzyskanie lepiej zdefiniowanych wnęk bez konieczności niekorzystnego kinetycznie, kowalencyjnego etapu ponownego wiązania. Jej ograniczeniem nadal pozostaje konieczność przygotowania odpowiedniego analogu cząsteczki szablonu i kontrola warunków rozpadu wiązania po polimeryzacji [1,27].

Metoda koordynacyjna jest szczególnie użyteczna w przypadku jonów metali, związków fosforanowych, aminokwasów, peptydów i cząsteczek posiadających donory elektronów zdolne do koordynacji. W tym podejściu cząsteczka wzorca albo jon metalu tworzy kompleks z ligandami wbudowanymi w monomery funkcyjne lub obecnymi w gotowych polimerach. Po sieciowaniu i usunięciu szablonu pozostają miejsca zdolne do selektywnego rozpoznawania jonów metali lub cząsteczek kompleksujących. MIPy syntezowane koordynacyjnie są ważnym rozszerzeniem klasycznych MIPów, ponieważ ich selektywność wynika nie tylko z kształtu wnęki, lecz także z zjawisk opisywanych przez chemię koordynacyjną (preferencji twardo - miękkich kwasów i zasad Lewisa oraz liczby koordynacyjnej danego jonu) [23,24].

### 1.3.3. Podział strategii syntezy MIPów ze względu na mechanizm polimeryzacji

#### **Polimeryzacja blokowa**

Polimeryzacja blokowa była przez wiele lat najczęściej stosowaną metodą otrzymywania MIPów. Procedura polega na rozpuszczeniu molekuł wzorca i monomeru funkcyjnego w porogenie, pozostawieniu mieszaniny w celu ustalenia równowagi kompleksowania, dodaniu cross-linkera i inicjatora, odtlenieniu układu, a następnie przeprowadzeniu polimeryzacji inicjowanej termicznie lub fotochemicznie z równoczesnym sieciowaniem. Otrzymany monolit polimerowy jest mechanicznie kruszony, a następnie poddawany ekstrakcji szablonu z usieciowanej struktury. Metoda ta odegrała istotną rolę w rozwoju MIPów jako sorbentów do chromatografii, ekstrakcji do fazy stałej i badań podstawowych [19,20]. Największą wadą polimeryzacji blokowej jest brak kontroli morfologii. Mechaniczne rozdrabnianie prowadzi do cząstek o nieregularnym kształcie i szerokim rozkładzie wielkości. Część miejsc wiążących może zostać uszkodzona, a część pozostaje niedostępna we wnętrzu cząstek. Dodatkowo każda partia materiału wymaga frakcjonowania, co obniża wydajność i powtarzalność. W zastosowaniach analitycznych, zwłaszcza chromatograficznych, nieregularność ziaren może powodować duże opory przepływu i niesymetryczne sygnały. Z tego powodu polimeryzacja blokowa jest obecnie często zastępowana metodami dającymi sferyczne cząstki, cienkie warstwy polimerowe lub materiały z odciskiem powierzchniowym. [21,28].

#### **Polimeryzacja strąceniowa**

Polimeryzacja strąceniowa rozwinęła się jako odpowiedź na ograniczenia metody blokowej. W tym podejściu wszystkie składniki reakcji są początkowo rozpuszczone w dużej objętości porogenu, natomiast powstający polimer staje się nierozpuszczalny i wytrąca się w postaci mikrosfer lub nanocząstek. Ponieważ cząstki powstają bez etapu rozdrabniania, ich morfologia jest bardziej jednorodna, a miejsca wiążące są mniej narażone na mechaniczne uszkodzenie. Metoda ta pozwala otrzymywać cząstki o stosunkowo wąskim rozkładzie wielkości, choć wymaga znacznego rozcieńczenia mieszaniny reakcyjnej i zwykle zużywa więcej rozpuszczalnika niż metoda blokowa [1,29]. W polimeryzacji strąceniowej bardzo ważne są warunki nukleacji i wzrostu cząstek. Jeżeli polimer wytrąca się zbyt szybko, może powstać szeroki rozkład wielkości i agregacja. Jeżeli rozpuszczalnik zbyt dobrze rozpuszcza rosnące łańcuchy, cząstki mogą nie powstać lub proces będzie mało wydajny. Stopień usieciowania, stężenie monomerów i temperatura decydują o tym, czy powstają zwarte mikrosfery, porowate cząstki, czy aglomeraty. W porównaniu z polimeryzacją blokową metoda strąceniowa daje

zwykle lepszą powtarzalność, lepszą kinetykę wiązania i większą dostępność wnęk molekularnych. Z tego powodu jest powszechnie stosowana w otrzymywaniu MIPów do ekstrakcji, sensorów i badań sorpcyjnych [28,30].

### **Polimeryzacja suspensyjna i emulsyjna**

Polimeryzacja suspensyjna polega na prowadzeniu reakcji w kroplach fazy organicznej zdyspergowanych w fazie ciągłej, najczęściej wodnej. Po zakończeniu procesu polimeryzacji otrzymuje się kuliste cząstki o rozmiarach zależnych od szybkości mieszania, rodzaju stabilizatora, lepkości faz i napięcia międzyfazowego. Zaletą tej metody jest możliwość otrzymania sferycznych cząstek bez rozdrabniania, co jest korzystne dla zastosowań chromatograficznych. Ograniczeniem jest jednak obecność wody jako fazy ciągłej, która może zaburzać oddziaływania kompleksu szablon-monomer, który zwykle jest oparty na wiązaniach wodorowych. Dlatego polimeryzacja suspensyjna wymaga starannego doboru układu rozpuszczalników, stabilizatorów oraz monomerów [29].

Polimeryzacja emulsyjna polega na zdyspergowaniu monomeru w wodzie z udziałem surfaktantu, a polimeryzacja zachodzi w micelach. Ta technika pozwala otrzymać cząstki o rozmiarach nanometrycznych, co jest szczególnie korzystne z powodu dużego stosunku powierzchni do objętości, a co za tym idzie, zwiększa dostępność miejsc wiążących i skraca czas osiągnięcia równowagi termodynamicznej [28].

### **Elektropolimeryzacja**

Elektropolimeryzacja umożliwia otrzymywanie cienkich warstw MIPów bezpośrednio na powierzchni elektrod. W tej technice monomer ulega utlenieniu lub redukcji elektrochemicznej, tworząc warstwę polimerową w obecności cząstek szablonu. Po usunięciu wzorca na powierzchni elektrody pozostaje warstwa zawierająca miejsca wiążące. Najczęściej stosowane monomery które poddaje się elektropolimeryzacji to pirol, anilina, o-fenylendiamina, fenol, dopamina, tiofen oraz 3,4-etylenodioksytiofen [31]. Zaletą elektropolimeryzacji jest bardzo dobra kontrola grubości warstwy, ponieważ ilość osadzonego polimeru zależy od liczby cykli voltamperometrycznych, potencjału, czasu lub ładunku przepuszczonego przez układ [31]. Warstwa polimeru otrzymana elektrochemicznie może być bardzo cienka, co poprawia kinetykę wiązania i ułatwia transdukcję sygnału. W klasycznych MIPach analit musi dyfundować do wnętrza porów, natomiast w warstwie umieszczonej na elektrodzie miejsca wiążące mogą znajdować się blisko powierzchni przewodzącej. Jest to szczególnie korzystne w czujnikach elektrochemicznych, w których wiązanie analitu zmienia impedancję lub prąd

utleniania/redukcji sondy redoks. Do wad związanych z wytwarzaniem MIPów poprzez elektropolimeryzację należy przede wszystkim wymóg dotyczący stabilności cząsteczek wprowadzanego szablonu w zakresie potencjałów stosowanych podczas syntezy. Dość dużą wadą jest również brak możliwości ponownego użycia modyfikowanych elektrod co wymusza przeprowadzanie większej ilości syntez. Ważna jest również kontrola grubości osadzanych warstw. Zbyt gruba warstwa polimeru może utrudniać dyfuzję analitu i sond redoks, natomiast zbyt cienka może nie zawierać wystarczającej liczby miejsc wiążących. Ważna jest również procedura usuwania wzorca, ponieważ agresywne rozpuszczalniki lub skrajne pH mogą zmienić właściwości polimeru albo powierzchni elektrody [31,32].

### **Fotopolimeryzacja**

Zastosowanie fotopolimeryzacji pozwala na inicjowanie reakcji za pomocą światła - zazwyczaj z zakresu UV lub widzialnego. Tym, co wyróżnia tę metodę, jest możliwość prowadzenia syntezy punktowo. Reakcję można precyzyjnie ograniczyć do wybranych obszarów, na przykład do powierzchni podłoża, wnętrza kanałów mikroprzepływowych czy nawet samych końcówek światłowodów. To z kolei umożliwia fotostrukturyzację MIPów pozwalając na tworzenie teksturowanych warstw rozpoznających i zaawansowanych układów funkcjonalnych. Najpoważniejszym problemem w przypadku fotopolimeryzacji jest ryzyko fotodegradacji samego wzorca lub monomerów. Zjawisko to jest szczególnie kłopotliwe przy pracy ze związkami aromatycznymi, barwnikami, biomolekułami czy układami redoks. Dodatkowo wyzwaniem bywa sama kinetyka. Fotopolimeryzacja zachodzi bardzo szybko, przez co kompleksy szablon-monomer mogą nie mieć czasu na odpowiednią reorganizację. W efekcie ryzykujemy „zamrożenie” przypadkowego układu grup funkcyjnych w polimerze. [33].

### **Kontrolowane i żyjące polimeryzacje rodnikowe**

Klasyczna polimeryzacja wolnorodnikowa, mimo swojej prostoty i szerokiego zastosowania, zapewnia jedynie ograniczoną kontrolę nad długością łańcuchów polimerowych oraz lokalną heterogenicznością materiału. Z tego względu w nowoczesnej syntezie MIPów coraz większe znaczenie zyskują kontrolowane, określane również jako „żyjące”, polimeryzacje rodnikowe, w tym techniki RAFT, ATRP oraz metody iniferterowe. RAFT, czyli polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (ang. *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*), opiera się na zastosowaniu zjawiska transferu łańcucha, który umożliwia bardziej precyzyjną regulację wzrostu makrocząsteczek oraz

ogranicza niekontrolowaną terminację reakcji. Z kolei ATRP, czyli polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ang. *Atom Transfer Radical Polymerization*), wykorzystuje dynamiczną równowagę pomiędzy aktywną i uśpioną formą rosnącego łańcucha, najczęściej kontrolowaną przez kompleks metalu przejściowego [1,34,35]. Zastosowanie technik RAFT i ATRP w syntezie MIPów umożliwia otrzymywanie cząstek o większej jednorodności, kontrolowanie grubości warstw powierzchniowych oraz projektowanie struktur typu rdzeń-powłoka (ang. *core-shell*). Ma to szczególne znaczenie w wytwarzaniu polimerów z odciskiem powierzchniowym, w którym cienka i równomierna warstwa MIP może być wytwarzana na powierzchni nośników takich jak krzemionka, magnetyt, nanocząstki złota czy różnego rodzaju włókna. Należy jednak podkreślić, że kontrolowane polimeryzacje rodnikowe wiążą się również z pewnymi ograniczeniami. Do najważniejszych należą większa złożoność procedury, konieczność usuwania pozostałości katalizatorów, wrażliwość układu reakcyjnego na obecność tlenu oraz wyższy koszt stosowanych reagentów. W przypadku zastosowań biomedycznych szczególne znaczenie mogą mieć pozostałości metali po procesie ATRP, dlatego rozwijane są warianty tej metody wymagające niższych stężeń katalizatora, a także strategie RAFT niewymagające udziału metali. Pomimo tych ograniczeń kontrolowane polimeryzacje rodnikowe stanowią jeden z kluczowych kierunków rozwoju syntezy MIP, ponieważ umożliwiają przejście od materiałów o charakterze statystycznym do bardziej zdefiniowanych nanostruktur zdolnych do selektywnego rozpoznawania cząsteczek [35,36].

### **Wytwarzanie powierzchniowe odcisku molekularnego**

Powierzchniowe tworzenie odcisku molekularnego polega na tworzeniu miejsc wiążących na powierzchni nośnika lub w bardzo cienkiej warstwie polimerowej. Jest to odpowiedź na fundamentalny problem klasycznych MIPów, gdzie znaczna część wnęk znajduje się wewnątrz silnie usieciowanej matrycy, gdzie dostęp analitu jest ograniczony. W przypadku małych cząsteczek problem ten można częściowo rozwiązać przez kontrolę porowatości. W przypadku białek, wirusów, komórek i innych dużych obiektów biologicznych konieczne jest umieszczenie miejsc wiążących na powierzchni. Synteza powierzchniowa pozwala uzyskać bardziej korzystną kinetykę, łatwiejsze usuwanie molekuł wzorca i wyższą efektywną dostępność miejsc [17,18]. Typowa procedura metoda powierzchniowa składa się z immobilizacji szablonu na wybranej powierzchni, następnie dodania monomerów funkcyjnych oraz ich polimeryzacji i sieciowania, na końcu usunięcia szablonu i odsłonięcia miejsc wiążących. Nośnikiem może być krzemionka, magnetyt, złoto, tlenek grafenu, nanorurki węglowe, elektroda lub membrana. Synteza powierzchniowa szczególną rolę odgrywa

w bioanalityce, zwłaszcza w przypadku użycia białek w procesie syntezy. W powierzchniowym MIPie szablon może być unieruchomiony, a polimeryzacja prowadzona w warunkach wodnych lub hydrożelowych, które nie powodują denaturacji. Po usunięciu białka powstaje powierzchnia komplementarna do fragmentu jego struktury. Taki materiał nie zawsze odtwarza pełną specyficzność przeciwciała, ale może być wystarczająco selektywny dla detekcji biomarkerów i stabilniejszy niż receptor biologiczny [18,37].

#### 1.4. Zastosowania MIPów

Zdolność do selektywnego rozpoznawania molekularnego sprawia, że polimery z odciskiem molekularnym znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, począwszy od chemii analitycznej i ochrony środowiska, przez farmację oraz diagnostykę medyczną, aż po procesy separacyjne i katalityczne. Obecnie jednym z najlepiej zbadanych i najczęściej eksploatowanych obszarów ich wykorzystania pozostaje ekstrakcja do fazy stałej (MISPE - ang. *Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction*). W tej technice materiały typu MIP pełnią funkcję selektywnych sorbentów, pozwalających na skuteczną izolację docelowych analitów ze złożonych matryc w tym z próbek środowiskowych. Przewaga polimerów z odciskiem molekularnym nad sorbentami konwencjonalnymi sprowadza się przede wszystkim do ich wyższej selektywności względem konkretnych związków lub całych grup strukturalnych. Właściwość ta odgrywa kluczową rolę zwłaszcza w analizie śladowej, gdzie detekcja pestycydów, leków, hormonów, toksyn, barwników czy zanieczyszczeń przemysłowych wymaga skutecznego wyeliminowania wpływu interferentów [1,38].

Równie istotnym kierunkiem aplikacyjnym MIPów są układy sensorowe, w których pełnią one funkcję warstwy receptorowej. Wychwyt cząsteczki analitu przez polimer indukuje zmianę określonych parametrów fizykochemicznych, które są następnie monitorowane przez przetwornik. W zależności od konstrukcji urządzenia, może to być zmiana natężenia prądu, przewodnictwa, współczynnika załamania światła, bądź intensywności fluorescencji lub absorpcji. Przykładowo, w rozwiązaniach elektrochemicznych obecność MIPów często moduluje transport sondy redoks do powierzchni elektrody; obserwowana wówczas zmiana sygnału prądowego lub impedancyjnego jest bezpośrednio skorelowana ze stężeniem oznaczanej substancji. Z kolei w sensorach optycznych oddziaływanie z analitem modyfikuje właściwości fluorescencyjne zastosowanego znacznika, wpływa na parametry plazmoneczne nanostruktur lub generuje wymierną odpowiedź kolorymetryczną. Z kolei w sensorach piezoelektrycznych (np. QCM – ang. *Quartz Crystal Microbalance*) proces wiązania skutkuje mierzalnym przyrostem masy warstwy na powierzchni kryształu. Potencjał aplikacyjny MIPów

w sensorach wynika z możliwości integracji syntetycznych receptorów z różnorodnymi systemami transdukcji sygnału, co pozwala na detekcję patogenów oraz wszelkiego typu zanieczyszczeń środowiskowych [3].

W obszarze ochrony środowiska MIPy są badane głównie jako selektywne sorbenty i materiały aktywne do usuwania mikrozanieczyszczeń z wód i ścieków, w tym pestycydów, farmaceutyków, fenoli, barwników oraz innych związków organicznych. Wysoka selektywność tych materiałów jest istotna w przypadku rzeczywistych próbek wodnych, charakteryzujących się obecnością licznych interferentów. Rozwijane są również systemy magnetyczne, ułatwiające separację materiału od roztworu, oraz układy hybrydowe łączone z fotokatalizatorami [1,13,39].

W obszarze nauk biomedycznych polimery z odciskiem molekularnym budzą ogromne zainteresowanie jako syntetyczne biomimetyki, nierzadko z powodzeniem zastępujące naturalne przeciwciała. Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że użycie dużych biomakromolekuł jako szablonów wciąż pozostaje dla badaczy sporym wyzwaniem technologicznym. Ograniczenie to wynika wprost ze specyfiki samych białek, które jest związane z ich skomplikowaną, dynamicznie zmieniającą się konformacją oraz silną hydratacją powierzchniową. Aby uchronić tak delikatne struktury przed środowiskiem reakcji, konwencjonalne metody syntezy zastępuje się dziś innymi rozwiązaniami. Należą do nich między innymi metoda powierzchniowa i epitopowa, operowanie w układach hydrożelowych i w skali nano, a także projektowanie procesów w łagodnych środowiskach wodnych [17,18].

Zupełnie innym, choć równie istotnym rodzajem zastosowań tego typu materiałów są techniki chromatograficzne i rozdzielanie układów chiralnych. Dzięki formowaniu wnęk molekularnych o ścisłej komplementarności przestrzennej i chemicznej względem zaledwie jednego z enancjomerów, MIPy sprawdzają się jako efektywne fazy w separacji izomerów optycznych. Kwestia ta ma jest przede wszystkim istotna dla przemysłu farmaceutycznego, ponieważ enancjomery tej samej substancji mogą różnić się swoim profilem farmakokinetycznym oraz docelową aktywnością biologiczną. Fundamenty pod ten kierunek badań położyli Andersson i Mosbach, wykazując, że odpowiednie utrwalenie niekowalencyjnego kompleksu w usieciowanej strukturze polimeru pozwala uzyskać precyzyjną selektywność chiralną [26]. Koncepcja ta została później rozszerzona na liczne klasy leków, aminokwasów i innych związków biologicznie czynnych.

MIPy mogą pełnić również funkcje katalityczne. W tym przypadku szablon stanowi zazwyczaj analog stanu przejściowego danej reakcji, a nie sam substrat reakcji. Celem jest wytworzenie mikrośrodowiska stabilizującego geometrię stanu przejściowego, co wykazuje analogię do

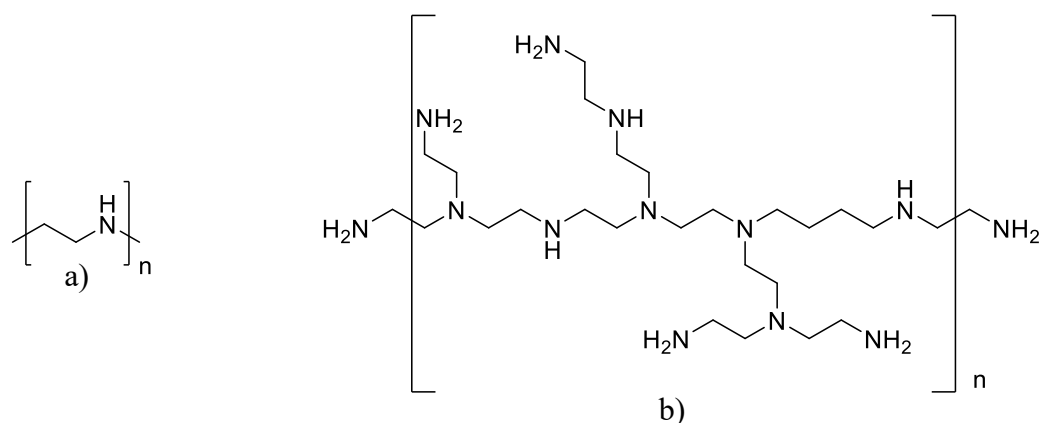
mechanizmu działania enzymów (tzw. synzimy). Choć ich aktywność katalityczna jest zazwyczaj niższa od naturalnych odpowiedników, charakteryzują się one wyższą trwałością i zdolnością do pracy w warunkach, w których układy biologiczne ulegają degradacji [1,2].

Pomimo licznych zalet, MIPy posiadają pewne ograniczenia. Do najważniejszych wad należy heterogeniczność miejsc wiążących w wytworzonych materiałach. Kolejnym problemem jest zjawisko wspomnianego wcześniej „template bleedingu”. Ponadto istotnym wyzwaniem pozostaje transfer selektywności z układów modelowych badań środowiskowych, gdzie licznie występują interferenty takie jak sole, kwasy humusowe itd. [17,22].

## **2. Polietylenoimina**

PEI należy do jednej z najważniejszych syntetycznych poliamin i polikationów stosowanych w chemii materiałowej, analitycznej, środowiskowej i biomedycznej. Jej znaczenie wynika przede wszystkim z bardzo dużej gęstości grup aminowych obecnych w strukturze makrocząsteczki. Grupy te mogą ulegać protonowaniu, uczestniczyć w oddziaływaniach elektrostatycznych, tworzyć wiązania wodorowe, kompleksować jony metali oraz brać udział w licznych reakcjach funkcjonalizacji chemicznej [40-43]. Właściwości te umożliwiają stosowanie PEI jako składnika sorbentów, membran, powłok, czujników, układów do immobilizacji enzymów oraz systemów dostarczania genów [44-47].

PEI występuje w dwóch głównych odmianach strukturalnych: liniowej (LPEI) oraz rozgałęzionej (BPEI) (Rysunek 4). Obie odmiany różnią się architekturą łańcucha i udziałem grup aminowych o różnej rzędowości, co przekłada się na zmiany właściwości takich jak: rozpuszczalność, lepkość, właściwości buforowe, toksyczność oraz zachowanie w kontakcie z biomolekułami [40,41,48,49]. LPEI zawiera głównie aminy drugorzędowe i ma bardziej regularną strukturę, natomiast BPEI zawiera aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, tworząc nieregularne, statystycznie rozgałęzione łańcuchy [41].



Rys.4. a) Struktura molekularna LPEI, b) Struktura molekularna BPEI.

## 2.1. Otrzymywanie polietylenoiminy

### 2.1.1. Otrzymywanie rozgałęzionej polietylenoiminy

BPEI jest najczęściej otrzymywana przez kationową polimeryzację z otwarciem pierścienia azyrydyny, określanej również jako etylenoimina. Azyrydyna jest trójczłonowym heterocyklem zawierającym atom azotu, dlatego łatwo ulega reakcji otwarcia pierścienia w warunkach kwasowych. Polimeryzacja prowadzi do powstawania łańcuchów zawierających ugrupowania  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ , jednak ze względu na możliwość ataku propagujących łańcuchów na istniejące fragmenty polimeru powstaje struktura rozgałęziona [40,50]. W klasycznych metodach syntezy BPEI stosuje się inicjatory kwasowe, między innymi HCl lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . W zależności od warunków reakcji, katalizatora i sposobu prowadzenia procesu możliwe jest otrzymanie produktów o szerokim zakresie mas molowych [45,51].

### 2.1.2. Otrzymywanie liniowej polietylenoiminy

Mającą duże znaczenie metodą syntezy LPEI jest hydroliza poli(2-oksazolin) [40,52,53]. Produktem pośrednim reakcji jest poli(N-acyloetylenoimina), która po hydrolizie kwasowej lub zasadowej daje LPEI zawierającą głównie aminy drugorzędowe. Metoda wykorzystująca poli(2-oksazolin) została wybrana w mojej pracy doktorskiej ze względu na możliwość kontroli długości łańcucha oraz polidispersyjności. Z tego powodu LPEI jest często wykorzystywana w badaniach, w których konieczna jest większa powtarzalność strukturalna materiału, na przykład w układach biomedycznych, sensorowych lub w syntezie MIPów [52,54]. Tauhardt i współautorzy opisali optymalizację syntezy i charakterystyki LPEI w kierunku materiałów o jakości odpowiedniej do zastosowań farmaceutycznych, wskazując na znaczenie oczyszczania, kontroli hydrolizy i precyzyjnej analizy mas molowych [52].

## 2.2. Właściwości fizykochemiczne PEI

PEI złożona jest z licznych grup aminowych, dlatego jej właściwości są silnie zależne od pH środowiska. W warunkach kwaśnych i obojętnych część grup aminowych ulega protonowaniu, nadając makrocząsteczce dodatni ładunek. Stopień protonowania zależy od pH, siły jonowej, architektury polimeru i masy molowej [40,45]. Ze względu na obecność wielu centrów zasadowych, łańcuchy PEI wykazują znaczną pojemność buforową. W zastosowaniach biomedycznych jest to związane z tak zwanym efektem „proton sponge”, który ułatwia ucieczkę kompleksów PEI/DNA z endosomów [44,45]. Właściwości zasadowe i zdolność do protonowania są równie ważne w zastosowaniach środowiskowych i analitycznych. Protonowane grupy aminowe mogą oddziaływać z anionami, kwasami karboksylowymi, fenolanami, fosforanami i związkami sulfonowymi. W przypadku MIPów może to sprzyjać tworzeniu kompleksów prepolimeryzacyjnych z cząsteczkami wzorca zawierającymi grupy kwasowe [55-57].

PEI jest skutecznym ligandem poliaminowym, zdolnym do kompleksowania wielu jonów metali. Ta właściwość jest wykorzystywana w sorpcji Cu(II), Cr(III), Pb(II), Hg(II), jonów pierwiastków ziem rzadkich oraz innych kationów [49,58,59]. Rivas i Geckeler opisali PEI jako materiał o dużym znaczeniu w chemii kompleksów metali, wskazując na możliwość otrzymywania pochodnych PEI o zwiększonej selektywności i pojemności sorpcyjnej [42]. Payne i współautorzy porównali mikrożele LPEI i BPEI, wykazując, że architektura polimeru wpływa na chelatowanie Cu(II), właściwości przeciwdrobnoustrojowe oraz zdolność wychwytywania CO<sub>2</sub> [49]. Uzyskane wyniki pokazują, że różnice pomiędzy LPEI i BPEI implikują różny sposób oddziaływania z analitem.

PEI jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i rozpuszczalnikach polarnych, zwłaszcza przy niższych i średnich masach molowych oraz w stanie częściowo sprotonowanym. Rozpuszczalność zależy jednak od architektury i stopnia modyfikacji. LPEI może wykazywać niższą rozpuszczalność w wodzie ze względu na bardziej regularną strukturę i tendencję do krystalizacji, natomiast BPEI jest zwykle bardziej amorficzna i łatwiej tworzy roztwory wodne o wysokiej lepkości [40,41]. Wysoki dodatni ładunek PEI, korzystny dla kompleksowania DNA i oddziaływania z powierzchniami anionowymi, jest jednocześnie główną przyczyną jej cytotoksyczności. Silne oddziaływania elektrostatyczne z ujemnie naładowanymi błonami komórkowymi mogą prowadzić do uszkodzeń membran, zaburzeń integralności komórek i obniżonej biokompatybilności [60-62]. Różnice między LPEI a BPEI są zauważalne również w zastosowaniach biologicznych. Intra i Salem porównali nanocząstki zawierające DNA

plazmidowe skompleksowane z liniową i rozgałęzioną PEI, wskazując na różnice w ekspresji transgenu *in vitro* i *in vivo* [63]. Wightman i współautorzy wykazali, że LPEI i BPEI wykazują odmienne zachowanie w mechanizmie transportu genów [64]. PEI może również tworzyć struktury samoorganizujące się, takie jak micelle, nanocząstki, nanowłókna i nanofilmy. Samoorganizacja może zachodzić dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym, wiązanom wodorowym i efektom hydrofobowym po odpowiedniej modyfikacji łańcucha [65-68].

Możliwość modyfikacji poprzez wiązania kowalencyjne jest jedną z najważniejszych cech PEI. Wynika ona przede wszystkim z obecności licznych grup aminowych, które mogą pełnić funkcję centrów nukleofilowych, miejsc protonowania, centrów koordynacyjnych lub punktów reaktywnych umożliwiających tworzenie wiązań kowalencyjnych z reagentami posiadającymi pożądane grupy funkcyjne. W przypadku BPEI należy jednak pamiętać, że reaktywność poszczególnych grup aminowych nie jest jednakowa. Aminy pierwszorzędowe, drugorzędowe oraz trzeciorzędowe różnią się zarówno nukleofilowością, jak i dostępnością przestrzenną. Z tego względu przebieg reakcji funkcjonalizacji zależy nie tylko od rodzaju użytego odczynnika i warunków reakcji, ale również od architektury PEI [42].

Chemiczną modyfikację PEI można rozpatrywać jako reakcję wolnej pary elektronowej atomu azotu z centrum elektrofilowym obecnym w cząsteczce reagenta [40]. W zależności od budowy reagenta reakcja może prowadzić wyłącznie do funkcjonalizacji pojedynczej grupy aminowej albo do usieciowania polimeru, czyli utworzenia trójwymiarowej sieci.

Z perspektywy niniejszej rozprawy doktorskiej, kluczowym mechanizmem funkcjonalizacji PEI jest jej reakcja z układami epoksydowymi. Naprężenie pierścienia oksiranowego czyni go podatnym na otwarcie pod wpływem czynników nukleofilowych. Atak centrum aminowego na jeden z atomów węgla epoksydu skutkuje zerwaniem wiązania i wygenerowaniem ugrupowania  $\beta$ -hydroksyaminowego. Zastosowanie w tym celu reaktantów dwufunkcyjnych stanowi wydajną metodę syntezy trójwymiarowych sieci polimerowych [59,69-71]. Grupy hydroksylowe, które powstają bezpośrednio w wyniku otwarcia pierścienia epoksydowego, wpływają na hydrofilowość materiału, tworzenie wiązań wodorowych oraz dostępność centrów aminowych dla jonów metali lub związków organicznych [69,70,72,73].

Kolejną możliwością modyfikacji PEI jest reakcja z odczynnikami zawierającymi wiązanie podwójne aktywowane grupą karbonylową, zwłaszcza z diakrylanami. W tym przypadku proces zachodzi według mechanizmu aza-Michaela, czyli addycji grupy aminowej do sprzężonego układu  $C=C-C=O$ . Nukleofilowy atom azotu atakuje atom węgla  $\beta$  względem grupy karbonylowej, co prowadzi do powstania wiązania C-N oraz fragmentu  $\beta$ -aminoestrowego. Zastosowanie związków wielofunkcyjnych, takich jak diakrylan poli(glikolu

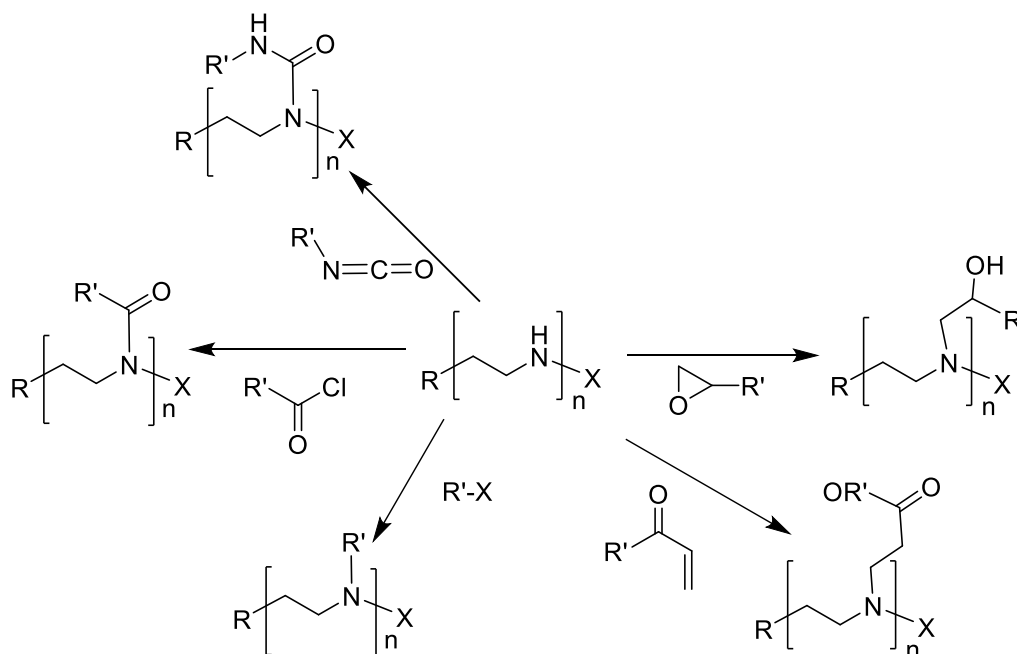
etylenoweg), umożliwia otrzymywanie żeli lub sieci polimerowych zawierających segmenty polioksyetylenowe [74].

Szerokie możliwości syntetyczne daje również alkilowanie. Istota tego procesu opiera się na nukleofilowym podstawieniu, w którym amina atakuje węgiel związany z odpowiednią grupą odchodzącą (zwykle atomem chloru lub bromu). W zależności od stopnia konwersji, prowadzi to do transformacji rzędowości amin do drugorzędowych, trzeciorzędowych, a w skrajnym przypadku do wygenerowania czwartorzędowych soli amoniowych. Podobnie jak w poprzednich metodach, polifunkcyjne czynniki alkilujące mogą pełnić rolę mostków sieciujących [59,75,76]. Interesującym i stosunkowo często eksploatowanym w literaturze wariantem jest tu użycie 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny. Atomy chloru osadzone w pierścieniu aromatycznym ulegają stosunkowo łatwej substytucji, wprowadzając do sieci polimeru sztywne fragmenty triazynowe. Z jednej strony stabilizują one strukturę matrycy, a z drugiej potrafią silnie wpływać na specyficzne powinowactwo sorbentu względem określonych jonów metali [76].

Osobną grupę reakcji stanowią acylowanie i amidowanie PEI. Grupy aminowe obecne w PEI mogą reagować z chlorkami acylowymi, bezwodnikami kwasowymi, estrami aktywnymi oraz aktywowanymi kwasami karboksylowymi, prowadząc do powstania wiązań amidowych. Tego rodzaju modyfikacja pozwala wprowadzać do struktury PEI fragmenty hydrofobowe, ligandy selektywne, grupy karboksylowe lub ugrupowania aromatyczne. Acylacja zmniejsza liczbę wolnych grup aminowych, a tym samym może ograniczać gęstość ładunku dodatniego po protonowaniu. Jest to korzystne w zastosowaniach biologicznych, gdzie zbyt wysoki ładunek kationowy może zwiększać cytotoksyczność, ale może być również istotne w materiałach sorpcyjnych, w których nadmierna liczba miejsc protonowanych sprzyja niespecyficznej adsorpcji [40,59].

Osobną, istotną grupą reakcji modyfikacji PEI są reakcje z izocyjanianami. Ugrupowanie izocyjanianowe  $-N=C=O$  jest silnie elektrofilowe, dlatego może łatwo reagować z nukleofilowymi grupami aminowymi obecnymi w PEI. Mechanizm tej reakcji polega na addycji atomu azotu grupy aminowej do elektrofilowego atomu węgla grupy izocyjanianowej, a następnie na przegrupowaniu produktu addycji do pochodnej mocznikowej. W efekcie powstaje wiązanie typu  $-NH-CO-NR-$ . Należy jednak zaznaczyć, że reakcje izocyjanianów wymagają kontroli warunków prowadzenia procesu. Izocyjaniany są wrażliwe na wodę, z którą mogą reagować z utworzeniem nietrwałych kwasów karbaminowych, ulegających rozpadowi z wydzieleniem  $CO_2$  i powstaniem amin. Powstałe aminy mogą następnie reagować z kolejnymi grupami izocyjanianowymi. W praktyce obecność wody może więc zmieniać

stechiometrię reakcji, powodować powstawanie produktów ubocznych oraz wpływać na porowatość lub morfologię materiału [77-79]. Schemat ilustrujący omawiane metody przedstawiono poniżej (Rysunek 5).



Rys.5. Wybrane reakcje funkcjonalizacji LPEI.

### 2.3. Zastosowanie PEI w polimerach z odciskiem molekularnym

Podobnie jak w przypadku wielu polimerów funkcjonalnych, dla których odpowiednio dobrane grupy funkcyjne decydują o powinowactwie do danego analitu, również usieciowana PEI była wielokrotnie stosowana jako materiał sorpcyjny, kompleksujący lub powłokowy. Prace te nie zawsze są klasycznymi przykładami tworzenia odcisku molekularnego, ponieważ podczas syntezy nie stosuje się w nich szablonów molekularnych i nie tworzy się celowo wnęk komplementarnych do określonej cząsteczki. Można je jednak traktować jako ważną analogię do MIP-ów, ponieważ pokazują, że usieciowana PEI może tworzyć stabilne, nierozpuszczalne matryce zawierające dużą liczbę miejsc oddziaływania z analitami [59]. Usieciowana PEI była wykorzystana do wychwytu jonów metali ciężkich [80-82], odzysku metali ziem rzadkich [83] oraz adsorpcji związków organicznych, w tym barwników [84,85].

Prace te pokazują, że samo usieciowanie PEI może prowadzić do materiałów o wyraźnie zaznaczonym powinowactwie do określonych jonów metali/cząsteczek nawet bez zastosowania klasycznego procesu syntezy MIPów. Różnica polega jednak na tym, że

w klasycznym MIPie przestrzenne rozmieszczenie tych grup jest utrwalane w obecności cząsteczki wzorca, natomiast w typowych materiałach z usieciowanej PEI ma ono charakter statystyczny.

W literaturze istnieją liczne przykłady zastosowania PEI do syntezy MIPów. Warto jednak zaznaczyć, że w przeciwieństwie do standardowych MIPów, gdzie cząsteczki molekuł wprowadzane są już na etapie polimeryzacji, w przypadku PEI odcisk molekularny powstaje na etapie sieciowania. Ponadto, w przeciwieństwie do klasycznych monomerów stosowanych w syntezie MIPów, takich jak kwas metakrylowy, 4-winylopirydyna czy akrylamid, PEI jest makrocząsteczką zawierającą wiele miejsc potencjalnego oddziaływania z molekułami szablonu. Jednym z przykładów wykorzystania PEI w materiałach z odciskiem molekularnym jest praca autorstwa Fenga gdzie otrzymano MIP w celu rozpoznawania fenolu [55]. Zastosowanie nośnika nieorganicznego pozwoliło uzyskać materiał o większej stabilności i lepszej dostępności miejsc wiążących niż w przypadku klasycznych MIPów. Podobną koncepcję wykorzystano w pracy dotyczącej oznaczania parationu w warzywach, gdzie zastosowano cienką warstwę PEI z odciskiem molekularnym osadzoną na krzemionce [56]. PEI była również wykorzystywana w materiałach kompozytowych zawierających nanorurki węglowe [57]. W pracy dotyczącej rozpoznawania dinitrotoluenu zastosowano kompozyt z dodatkiem nanorurek, w którym te nanomateriały odpowiadały za rozwinięcie powierzchni i właściwości przewodzące, natomiast PEI umożliwiała wprowadzenie grup aminowych i poprawę funkcjonalizacji powierzchni.

Ze względu na zdolność kompleksowania jonów metali PEI jest naturalnym kandydatem do tworzenia polimerów z jonami metali jako szablonem. W takich układach jon metalu pełni funkcję wzorca, a grupy aminowe PEI tworzą miejsca koordynacyjne. Po usunięciu jonu z matrycy pozostają centra selektywnego wiązania [86,87].

### **3. Spektrometria mas z jonizacją pod ciśnieniem atmosferycznym (FAPA-MS)**

#### **3.1. Wprowadzenie**

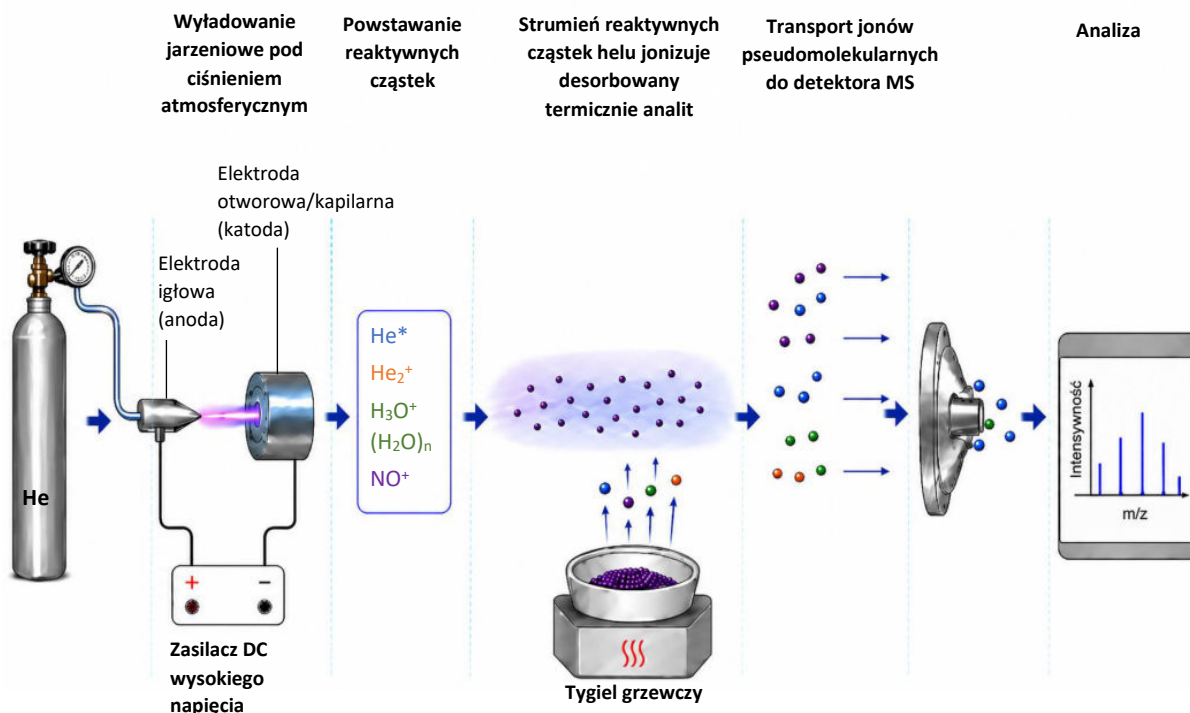
Spektrometria mas należy do podstawowych metod analitycznych stosowanych we współczesnej chemii. Jej znaczenie wynika przede wszystkim z możliwości identyfikacji oraz oznaczania związków chemicznych na podstawie wartości stosunku masy do ładunku jonów. Wysoka czułość, selektywność oraz możliwość sprzęgania z technikami rozdzielania spowodowały, że spektrometria mas stała się jedną z najważniejszych metod wykorzystywanych w chemii analitycznej, biochemii, farmacji, kryminalistyce, toksykologii

oraz chemii środowiska. Odpowiedzią na potrzebę przyspieszenia procedur analitycznych był rozwój spektrometrii mas z jonizacją w atmosferze otoczenia. Techniki te umożliwiają analizę próbek w warunkach otoczenia, najczęściej pod ciśnieniem atmosferycznym i bez konieczności wprowadzania próbki do komory wysokiej próżni. Początek rozwoju tych technik badawczych wiąże się z opracowaniem techniki DESI - desorpcyjna jonizacja przez elektrorozpylanie (ang. *Desorption Electrospray Ionization*) przez Takátsa i współpracowników [88] oraz techniki DART - bezpośrednia analiza w czasie rzeczywistym (ang. *Direct Analysis In Real Time*) przez Cody'ego i współpracowników [89]. Od tego momentu spektrometria mas z jonizacją w atmosferze otoczenia stała się jedną z najintensywniej rozwijanych dziedzin analityki instrumentalnej [90-92].

Jedną z technik należących do tej grupy jest FAPA-MS, czyli spektrometria mas z wyładowaniem jarzeniowym pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. *Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow Mass Spectrometry*). Źródło FAPA wykorzystuje wyładowanie jarzeniowe generowane najczęściej w helu. Analit nie jest wprowadzany bezpośrednio do obszaru wyładowania, lecz oddziałuje z cząstkami reaktywnymi w obszarze poświaty (pochodzącymi z gazów tworzących atmosferę), czyli w strumieniu gazu opuszczającym strefę plazmy [93-95].

### **3.2. Zasada działania metody FAPA-MS**

Podstawą działania FAPA-MS jest wyładowanie jarzeniowe utrzymywane pod ciśnieniem atmosferycznym w przepływie gazu roboczego, najczęściej helu. W najprostszym układzie wyładowanie powstaje pomiędzy elektrodą igłową ze stali nierdzewnej a elektrodą przeciwną, którą może być płytka lub kapilara (Rysunek 6). Układ znajduje się zwykle w rurze kwarcowej, przez którą przepływa hel o wysokiej czystości [94]. Wyładowanie następuje zazwyczaj w trybie stałego natężenia prądu, a zastosowanie rezystora balastowego umożliwia stabilizację układu ze względu na ujemną rezystancję dynamiczną charakterystyczną dla wyładowań jarzeniowych.



Rys.6. Schemat działania metody FAPA-MS.

Istotny wpływ na właściwości analityczne FAPA-MS ma konstrukcja źródła jonów. Pierwsze układy FAPA były projektowane najczęściej w geometrii określanej jako „pin-to-plate”. W konfiguracji tej wyładowanie jarzeniowe powstaje pomiędzy elektrodą igłową (pin), oraz elektrodą płytkową, czyli „plate”. Elektroda płytkowa pełni jednocześnie funkcję elementu zamykającego obszar wyładowania i zawiera niewielki otwór, przez który wydostaje się strumień wzbudzonych cząstek, jonów reagentowych i ogrzanego gazu. Właściwa próbka znajduje się poza obszarem wyładowania, w strefie poświaty, gdzie zachodzi desorpcja i jonizacja analitu. Taka geometria była ważna dla rozwoju FAPA-MS, ponieważ umożliwiła oddzielenie próbki od obszaru plazmy i pozwoliła na bezpośrednią analizę powierzchni, cieczy i gazów pod ciśnieniem atmosferycznym [93,96,97]. Konfiguracja „pin-to-plate” ma jednak pewne ograniczenia. Obecność płytki z otworem sprzyjała powstawaniu stosunkowo intensywnego tła widmowego, szczególnie w trybie jonów ujemnych. Ponadto w takim układzie mogło dochodzić do powstawania większych ilości reaktywnych form tlenu, w tym tlenu atomowego, co prowadziło do utleniania niektórych analitów aromatycznych. Zjawisko to utrudniało interpretację widm, ponieważ oprócz jonów odpowiadających związkowi macierzystemu pojawiały się sygnały produktów utlenienia. W analizie jakościowej mogło to komplikować identyfikację związku, natomiast w analizie ilościowej mogło pogarszać powtarzalność i dokładność oznaczeń [93]. W celu ograniczenia tych problemów opracowano geometrię „pin-to-capillary”. W rozwiązaniu tym klasyczna elektroda płytkowa została

zastąpiona elektrodą kapilarną. Wyładowanie nadal powstaje pomiędzy elektrodą igłową a elektrodą przeciwną, jednak zastosowanie kapilary zmienia sposób przepływu gazu i transportu cząstek reaktywnych do obszaru poświaty. Kapilara pełni funkcję bardziej uporządkowanego kanału przepływu, dzięki czemu strumień gazu i jonów reagentowych jest lepiej ukierunkowany w stronę próbki oraz wlotu spektrometru mas. Takie rozwiązanie poprawia stabilność źródła, ogranicza liczbę jonów tła i zmniejsza udział reakcji ubocznych zachodzących w obszarze poświaty [93].

Fundamentalną cechą metody FAPA-MS jest fizyczne rozdzielenie strefy wyładowania elektrycznego od obszaru oddziaływania z próbką. Plazma generowana jest w obrębie zamkniętej przestrzeni międzyelektrodowej, podczas gdy badany analit wprowadzany jest wyłącznie do tzw. poświaty (ang. *afterglow*), czyli strefy zlokalizowanej poza głównym obszarem wyładowania. [94,98].

Wewnątrz strefy wyładowania energia pola elektrycznego przekazywana jest atomom helu, elektronom oraz ewentualnym gazom domieszkowym. Tworzy to wysoce reaktywne środowisko, w którym powstają m.in. wysokoenergetyczne elektrony, jony dodatnie i ujemne, jony dimeryczne  $\text{He}_2^+$  oraz wzbudzone cząsteczki powietrza. Z punktu widzenia procesów analitycznych kluczową rolę odgrywają metastabilne atomy helu, w szczególności w stanach energetycznych  $\text{He}(2^3\text{S})$  i  $\text{He}(2^1\text{S})$ . Ich energia wynosi odpowiednio około 19,8 eV oraz 20,6 eV, co znacznie przekracza potencjały jonizacji większości związków organicznych (oscylujące zazwyczaj w granicach 7-11 eV). Zapas energii zmagazynowany w tych metastabilnych stanach pozwala na bezpośrednie inicjowanie jonizacji Penninga, w której wzbudzony atom helu przekazuje energię cząsteczce analitu M co skutkuje usunięciem elektronu i utworzeniem kationorodnika ( $\text{M}^+$ ):



Ten bezpośredni mechanizm ma kluczowe znaczenie przede wszystkim w analizie związków o stosunkowo niskiej polarności [94].

W technice FAPA-MS jonizacja Penninga rzadko jednak zachodzi jako mechanizm wyizolowany. Krytycznym procesem dla działania tej techniki jest indukowana jonizacja gazów atmosferycznych. Ponieważ do obszaru wyładowania i samej poświaty swobodnie dyfundują z otoczenia gazy takie jak  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ , również one reagują z metastabilnymi formami helu. Wzbudzone atomy helu indukują intensywną jonizację tych neutralnych cząsteczek atmosferycznych powodując powstanie wtórnych jonów reagentu [94,95].

W dodatnim trybie pracy FAPA-MS bardzo często obserwuje się tworzenie jonów pseudomolekularnych  $[M + H]^+$ . Proces ten zachodzi przede wszystkim w wyniku przeniesienia protonu z protonowanych klastrów wodnych na cząsteczkę analitu:



Reakcja ta jest termodynamicznie uprzywilejowana w sytuacji, gdy badany związek wykazuje wyższe powinowactwo do protonów niż woda lub jej uwodnione klastry. Sprawia to, że FAPA-MS doskonale sprawdza się w analizie struktur bogatych w heteroatomy (np. azot, tlen, siarka) zdolnych do akceptacji protonu. Obecność domieszek i zanieczyszczeń w układzie może także sprzyjać formowaniu się stabilnych adduktów kationowych, m.in.  $[M + NH_4]^+$ ,  $[M + Na]^+$  oraz  $[M + K]^+$ . Obok transferu protonu, niezwykle ważnym mechanizmem jest wtórne przeniesienie ładunku (ang. *charge transfer*). Jako że energia jonizacji helu wynosi 24,6 eV, co jest wartością znacznie wyższą od energii jonizacji obecnego w układzie azotu (ok. 15,6 eV), tlenu (ok. 12,1 eV) czy wody (ok. 12,6 eV), generowane w poświacie reaktywne formy (w tym licznie powstające jony  $NO^+$ ) mogą swobodnie przekazywać ładunek na molekuly analitu [95,99]. Pozwala to na jonizację cząsteczek, które słabo ulegają protonowaniu, determinując w efekcie bogate w defragmentację widma przypominające te uzyskiwane metodą jonizacji elektronowej. Unikalną zaletą źródła FAPA jest możliwość płynnego balansowania między tymi mechanizmami. Wykazano, że wysokie przepływy gazu nośnego i niskie prądy wyładowania faworyzują przeniesienie protonu  $[M + H]^+$ , podczas gdy ograniczenie przepływu gazu przy zwiększeniu prądu nasila mechanizm przeniesienia ładunku (powstawanie kationorodników  $M^{+\bullet}$ ) [99]. Umożliwia to precyzyjne dostrojenie warunków pracy urządzenia do specyfiki chemicznej badanej próbki.

Mechanizmy panujące w ujemnym trybie pracy FAPA-MS opierają się na odmiennych szlakach fizykochemicznych. W trybie ujemnym w poświacie obecne są reagenty tła, takie jak jony  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  oraz ich zhydratyzowane klastry, powstające licznie w zależności od składu lokalnej atmosfery (m.in. wilgotności oraz dostępu azotu i tlenu). Związki o charakterze elektronoakceptorowym (np. halogenopochodne, związki nitrowe) tworzą w tym trybie anionorodniki  $M^{-\bullet}$  na drodze wychwytu elektronu, natomiast związki kwasowe (np. kwasy karboksylowe) faworyzują powstawanie form zdeprotonowanych  $[M - H]^-$ . Ze względu na to, że pula reagentów tła jest silnie uzależniona od warunków środowiskowych panujących w laboratorium, widma rejestrowane w trybie ujemnym mogą podlegać pewnym fluktuacjom, co należy bezwzględnie brać pod uwagę podczas projektowania analiz ilościowych.

Inicjacja opisanego wyżej łańcucha reakcji jonizacji musi być poprzedzona skuteczną desorpcją materiału z powierzchni stałej. W technice FAPA zjawisko to ma zazwyczaj charakter głównie termiczny i napędzane jest strumieniem ogrzanego helu wypływającego ze źródła. Temperatura samego gazu w strefie poświaty oscyluje wokół 500 K [94]. Badania termograficzne wykazały ponadto, że obiekty znajdujące się bezpośrednio w strudze rozgrzanego gazu (np. szklane powierzchnie) mogą rozgrzewać się do temperatury blisko 400°C [100]. Taka dawka energii jest zazwyczaj wystarczająca, aby ulatniać z próbki związki lotne i półlotne.

W odniesieniu do analityki makromolekuł (np. polimerów), analitów nielotnych lub substancji ściśle związanych z matrycą, klasyczna desorpcja bywa niewystarczająca. Zastosowanie mają wówczas techniki hybrydowe obejmujące wstępną ekstrakcję, fizyczne zatężanie materiału na dedykowanych nośnikach lub dodatkowe wspomaganie uwalniania z użyciem ablacji laserowej [101].

### **3.3. Zastosowania analityczne, zalety i ograniczenia metody FAPA-MS**

FAPA-MS charakteryzuje się możliwością bezpośredniej analizy próbek stałych, ciekłych i gazowych. W zależności od geometrii źródła i sposobu wprowadzenia próbki możliwa jest analiza powierzchni, cienkich warstw, kropli, ekstraktów, aerozoli oraz związków lotnych. W wielu przypadkach przygotowanie próbki może być ograniczone do jej naniesienia na podłoże, wysuszenia lub umieszczenia w strumieniu gazu. Dzięki temu technika ta jest szczególnie przydatna w analizie przesiewowej, w której najważniejsze jest szybkie wykrycie analitu albo porównanie składu chemicznego wielu próbek.

Zaletą metody FAPA-MS jest również relatywnie miękki charakter jonizacji, który w wielu warunkach pracy prowadzi przede wszystkim do powstawania jonów molekularnych, jonów pseudomolekularnych lub jonów o niewielkim stopniu fragmentacji. Taki sposób jonizacji jest korzystny wtedy, gdy podstawowym celem analizy jest szybkie wyznaczenie masy cząsteczkowej analitu, potwierdzenie obecności określonego związku lub identyfikacja markerów molekularnych w złożonej próbce środowiskowej. Obserwacja jonu molekularnego albo pseudomolekularnego ułatwia interpretację widma, ponieważ sygnał analitu nie jest maskowany przez liczne fragmenty powstające w wyniku nadmiernego rozpadu cząsteczki [102,103].

W dodatnim trybie jonizacji FAPA-MS dostarcza najczęściej jonów protonowanych  $[M + H]^+$ , natomiast w trybie ujemnym często obserwuje się jony zdeprotonowane  $[M - H]^-$  oraz addukty anionowe. W przypadku analitów niepolarnych możliwe jest otrzymywanie kationorodników  $M^+$ . Brüggemann i współpracownicy wykazali, że rodzaj powstających jonów zależy silnie od

klasy związku chemicznego. Dla alkanów, alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych, nadtlenków organicznych i alkaloidów obserwowano różne udziały jonów pseudomolekularnych, oraz adduktów [103]. Oznacza to, że interpretacja widm FAPA-MS wymaga uwzględnienia zarówno mechanizmu jonizacji, jak i właściwości chemicznych analitu. Czułość metody zależy od konstrukcji źródła, rodzaju analizatora mas, sposobu wprowadzenia próbki oraz właściwości matrycy. W źródle „pin-to-capillary” uzyskano granicę wykrywalności 4 amol ( $10^{-18}$ ) dla ametryny, co wskazuje na bardzo dużą efektywność jonizacji przy sprzyjających warunkach eksperymentalnych [93]. W metodzie hybrydowej gdzie sprzężono chromatograf gazowy z systemem FAPA (GC-FAPA) uzyskano granicę wykrywalności poniżej 6 fmol ( $10^{-15}$ ) dla mieszaniny herbicydów, przy czasie analizy wynoszącym około 5 minut i względnym odchyleniu standardowym poniżej 5% [104].

W odniesieniu do innych metod jonizacji w atmosferze otoczenia, FAPA-MS jest szczególnie interesująca, ponieważ może pracować zarówno w warunkach sprzyjających przeniesieniu protonu, jak i w warunkach przeniesienia ładunku. Dzięki temu możliwa jest analiza związków polarnych, które łatwo tworzą jony  $[M + H]^+$ , oraz związków mniej polarnych lub aromatycznych, które korzystniej jonizują z utworzeniem  $M^+$ . Jest to szczególnie korzystne w chemii środowiska, kiedy próbki środowiskowe zawierają często związki obecne w niewielkich stężeniach i w złożonych matrycach, takich jak aerozole, pyły, gleby lub ekstrakty wodne. W takich przypadkach nadmierna fragmentacja może utrudniać przypisanie sygnałów do konkretnych zanieczyszczeń [95,99].

FAPA-MS znalazła zastosowanie w analizie związków organicznych obecnych w gazach, aerozolach, cieczach, ciałach stałych oraz na powierzchniach. Początkowo metoda była wykorzystywana głównie do badań modelowych, których celem było określenie mechanizmów jonizacji i możliwości bezpośredniej analizy związków organicznych. Z czasem zaczęto ją stosować do oznaczania szerokiej gamy związków chemicznych w tym: substancji farmaceutycznych, środków odurzających, materiałów wybuchowych, agrochemikaliów, związków zapachowych, polimerów, dodatków przemysłowych oraz zanieczyszczeń środowiskowych [93,102,104,105].

Z powodu swoich ograniczeń należy podkreślić, że technika FAPA-MS w chemii środowiska powinna być traktowana przede wszystkim jako metoda szybka, przesiewowa i uzupełniająca. Najwyższą efektywność uzyskuje się zwykle dla związków o relatywnie niskich masach cząsteczkowych, odpowiedniej lotności oraz obecności grup funkcyjnych zawierających atomy azotu lub tlenu [103]. Związki nielotne, wysokocząsteczkowe lub silnie związane z matrycą wymagają często dodatkowego wspomaganie desorpcji. W przypadku próbek rzeczywistych

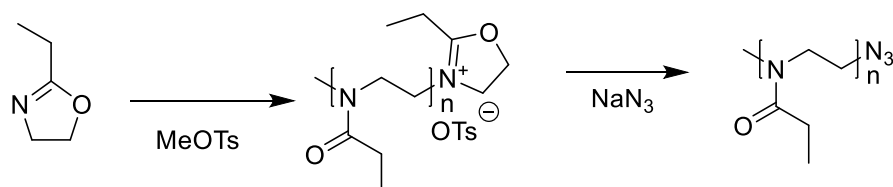
istotny jest wpływ matrycy, powierzchni próbki, wilgotności powietrza i geometrii układu. Wprawdzie FAPA może być mniej podatna na konkurencyjne efekty jonizacji niż niektóre inne źródła plazmowe, jednak w analizie ilościowej konieczna jest kontrola warunków pomiaru oraz walidacja metody [93,98,103].

## CZEŚĆ BADAWCZA

### 4. Metodologia badawcza

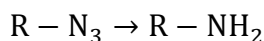
#### 4.1. Otrzymywanie PEI

Na potrzeby omawianych prac, liniową PEI otrzymałem zgodnie z podejściem opisanym przez Sedlačka i współpracowników, opartym na kontrolowanej hydrolizie poli(2-etylo-2-oksazoliny) [53]. W niniejszych pracach poli(2-etylo-2-oksazoliny) była syntezowana metodą kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia, a następnie poddawana kwaśnej hydrolizie prowadzącej do liniowej PEI o małej dyspersyjności. W pierwszym etapie prowadziłem kationową polimeryzację z otwarciem pierścienia 2-etylo-2-oksazoliny (EtOx). Monomer był wcześniej oczyszczany przez destylację z nad wodorku wapnia, co miało na celu usunięcie wody i innych zanieczyszczeń mogących dezaktywować aktywne centra polimeryzacji. Jako inicjator zastosowałem p-toluenosulfonian metylu (MeOTs), który inicjuje polimeryzację przez alkilowanie atomu azotu w pierścieniu oksazolinowym i utworzenie reaktywnego centrum (Rysunek 7). Proces prowadziłem w suchym acetonitrylu, w warunkach beztlenowych i bezwodnych, przy różnym stosunku molowym monomeru do inicjatora [EtOx]:[MeOTs] tak aby otrzymać polimery o różnym stopniu polimeryzacji. Mieszaninę reakcyjną ogrzewałem w temperaturze 60°C przez około 48 godzin. Podczas reakcji polimeryzacji pobierałem próbki do kontroli stopnia konwersji monomeru metodą  $^1\text{H NMR}$ , a następnie mieszaninę schładzałem do temperatury pokojowej i terminowałem reakcję azydkiem sodu. Po dodaniu stałego  $\text{NaN}_3$  pozostawiłem mieszaninę na noc. Ze względów na jakość syntezy oraz bezpieczeństwo istotne było usunięcie nadmiaru azydku sodu oraz produktów ubocznych po terminacji. W procedurze oczyszczania mieszaninę reakcyjną wytrącałem w zimnym eterze dietylowym, a następnie otrzymany polimer oczyszczałem przez dializę w membranach z octanu celulozy o MWCO = 500 Da wobec wody destylowanej i izolowałem przez liofilizację. Etapy te pozwalały usunąć nieprzereagowany  $\text{NaN}_3$ , pozostawiając oczyszczony polimerowy prekursor.



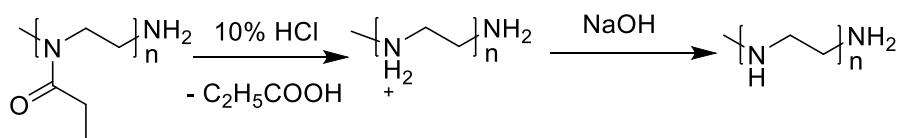
Rys.7. Schemat reakcji polimeryzacji oraz terminacji 2-etylo-2-oksazoliny.

Końcowa grupa azydkowa mogła następnie zostać przekształcona w grupę aminową w reakcji redukcji. Redukcję grup terminalnych prowadziłem z użyciem DL-ditiotreitolu (DTT), w buforze fosforanowym o pH 7,4. Polimer zawierający końcową grupę azydkową rozpuszczałem w buforze, dodałem DTT w nadmiarze względem grup  $-N_3$  i mieszałem w temperaturze pokojowej przez noc. W wyniku redukcji grupa azydkowa ulegała przekształceniu do końcowej grupy aminowej, zgodnie ze schematem:



gdzie  $R$  oznacza łańcuch polioksazoliny. Po zakończeniu reakcji produkt oczyszczano z nadmiaru DTT oraz produktów ubocznych, metodą filtracji żelowej na złożu Sephadex G-10 i następnie dializy w membranach z octanu celulozy o MWCO = 500 Da. Po etapie oczyszczania produkt wyizolowałem w procesie liofilizacji, otrzymując PEtOx w formie białego proszku lub lepkiej cieczy (w zależności od DP otrzymanego poli- lub oligomeru).

W drugim etapie otrzymany PEtOx poddawałem kwaśnej hydrolizie prowadzącej do usunięcia grup acylowych z jednostek poli(2-etylo-2-oksazoliny) i przekształcenia łańcuchów w liniową polietylenoiminę. PEtOx rozpuściłem w wodnym roztworze kwasu solnego o stężeniu 10% wagowych i ogrzewałem pod chłodnicą zwrotną przez 14 godzin w atmosferze argonu. W tych warunkach następowała hydroliza wiązań amidowych w merach PEtOx, prowadząca do powstania soli polietylenoimini, czyli chlorowodoru PEI. Po zakończeniu hydrolizy usuwałem lotne składniki pod obniżonym ciśnieniem, a surowy chlorowodorek PEI zawiesiłem w lodowatej wodzie destylowanej. W przypadku niskiego DP produkt był całkowicie rozpuszczony. Następnie dodawałem kroplami zimny wodny roztwór NaOH o stężeniu 2 mol  $dm^{-3}$ . Dodatek zasady powodował neutralizację soli amoniowych i przejście chlorowodoru PEI w wolną zasadę jak widoczne jest na poniższym schemacie reakcji (Rysunek 8).



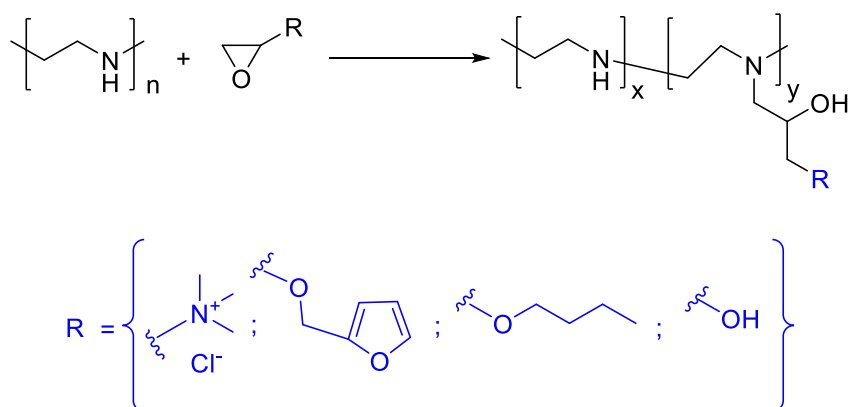
Rys.8. Schemat reakcji hydrolizy PEtOxy oraz otrzymywania jej wolnej zasady.

W przypadku próbek o DP wyższym od 50, w początkowym etapie dodawania NaOH zawiesina ulegała rozpuszczeniu, natomiast dalsze zwiększanie pH prowadziło do wytrącenia wolnej zasady PEI przy pH około 10-11. W przypadku próbek o niższym DP produkt nie ulegał wytrąceniu. W tym przypadku chlorowodorek PEI przekształcałem do wolnej zasady

z wykorzystaniem żywicy jonowymiennej w formie hydroksylowej. Po wymianie jonowej roztwór zagęszczałem poprzez użycie wysokiej próżni, a wodę następnie usuwałem przez liofilizację otrzymując lepłą ciecz. W przypadku próbek stałych otrzymany osad filtrowałem, przemywałem wodą destylowaną, dwukrotnie rekrytalizowałem z tego samego rozpuszczalnika i liofilizowałem.

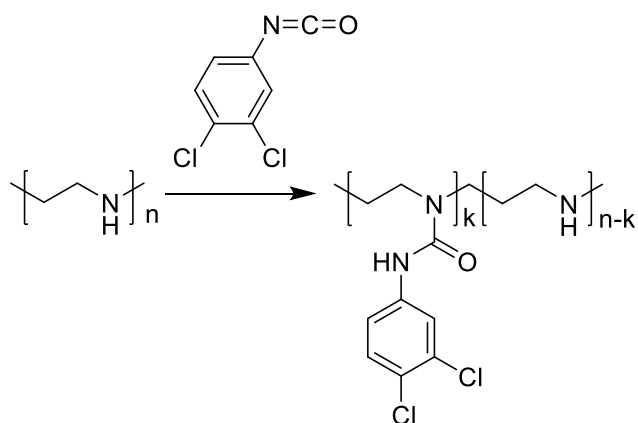
LPEI wykorzystałem jako wspólną platformę polimerową dla wszystkich serii materiałów. Wybór liniowej, a nie rozgałęzionej PEI był podyktowany przede wszystkim jej bardziej jednorodnym rozmieszczeniem drugorzędowych grup aminowych. W komercyjnych PEI rozgałęzionych występuje mieszanina amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych oraz szeroki rozkład mas molowych, co utrudniałoby jednoznaczne projektowanie stopnia funkcjonalizacji i sieciowania. Zastosowanie LPEI otrzymanej z poli(2-etylo-2-oksazoliny) umożliwiło mi uzyskanie bardziej przewidywalnej matrycy polimerowej.

Część otrzymanego produktu poddałem funkcjonalizacji w celu wprowadzenia określonych grup funkcyjnych. Funkcjonalizacja z udziałem związków epoksydowych zachodziła przez nukleofilowy atak atomu azotu grupy aminowej PEI na pierścień epoksydowy. W uproszczeniu reakcję tę można zapisać jako (Rysunek 9):



Rys.9. Schemat reakcji funkcjonalizacji PEI, które zostały zastosowane w moich pracach badawczych.

Funkcjonalizacja izocyjanianem 3,4-dichlorofenyłu przebiegała według schematu (Rysunek 10):



Rys.10. Schemat reakcji funkcjonalizacji PEI zastosowany w mojej pracy badawczej.

W ten sposób powstawały ugrupowania mocznikowe oraz fragmenty aromatyczne zwiększające możliwość oddziaływań hydrofobowych i  $\pi$ - $\pi$  z analitami zawierającymi pierścienie aromatyczne.

#### 4.2. Metodologia otrzymywania MIPów

Najważniejszą cechą metodologiczną przeprowadzonych badań było zastosowanie strategii odmiennej od większości klasycznych procedur otrzymywania polimerów z odciskiem molekularnym. W typowych MIPach, szczególnie opartych na monomerach winylowych, cząsteczkę szablonu wprowadza się już do mieszaniny prepolimeryzacyjnej zawierającej monomer funkcyjny, czynnik sieciujący, rozpuszczalnik porogenny i inicjator. Następnie zachodzi polimeryzacja w obecności wzorca, a powstająca sieć utrwala kompleksy monomer-sablon. W takim ujęciu polimeryzacja i tworzenie odcisku molekularnego są procesami zachodzącymi jednocześnie.

W niniejszych badaniach procedura była inna. Najpierw przeprowadzałem syntezę LPEI, a dopiero później wykorzystałem ją jako gotowy makrocząsteczkową matrycę do tworzenia MIPów. PEI nie była polimeryzowana w obecności molekuł wzorca. Odcisk molekularny powstawał dopiero na etapie kontaktu wcześniej otrzymanej, a w części układów również wcześniej funkcjonalizowanej LPEI, z cząsteczką wzorca oraz następczej reakcji sieciowania. Jest to rozwiązanie nietypowe względem klasycznych układów metakrylanowych, akrylamidowych lub winylopirydynowych, w których szablon obecny jest już w mieszaninie monomerów podczas polimeryzacji.

Z metodologicznego punktu widzenia taka strategia ma kilka konsekwencji. Po pierwsze, punktem wyjścia nie jest cząsteczka monomeru, lecz makrocząsteczka zawierająca wiele podobnych grup aminowych. Z drugiej strony etap tworzenia odcisku molekularnego nie

polega na tworzeniu kompleksów monomer-szablon, lecz raczej na tworzeniu oddziaływań pomiędzy molekułami wzorca a licznymi grupami aminowymi (bądź innymi w przypadku funkcjonalizacji) wzdłuż łańcucha PEI. Ponadto, utrwalenie miejsc rozpoznania zachodzi nie przez wzrost łańcucha polimerowego, lecz przez usieciowanie już istniejących łańcuchów. Taki wariant można określić jako wytwarzanie odcisków molekularnych w trakcie sieciowania matrycy polimerowej.

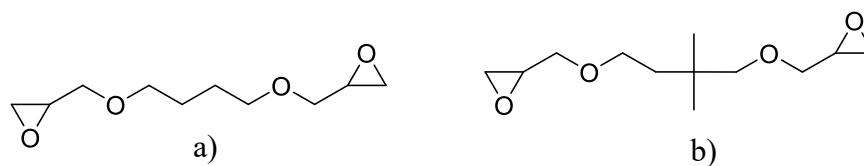
W praktyce po przygotowaniu roztworu PEI lub funkcjonalizowanej PEI, dodawałem odpowiedni szablon i pozostawiłem układ na krótki czas (ok. 30 min) w celu wstępnego ustanowienia oddziaływań polimer-szablon. Dopiero po tym etapie dodawano czynnik sieciujący. Wprowadzenie sieciowania powodowało unieruchomienie konformacji łańcuchów PEI oraz przestrzennego rozmieszczenia grup funkcyjnych wokół wzorca. Po usunięciu cząsteczki wzorca powstawały wnęki zdolne do ponownego wiązania analitu.

Należy podkreślić, że ta nietypowa strategia nie oznacza braku kontroli nad procesem rozpoznania. Przeciwnie, wysoka gęstość grup aminowych w PEI zwiększała liczbę potencjalnych miejsc kontaktu z cząsteczkami wzorca. Jednocześnie funkcjonalizacja części grup aminowych pozwalała modyfikować charakter chemiczny polimerowej matrycy i regulować równowagę między siłą wiązania, selektywnością oraz liczbą dostępnych grup do sieciowania. Zbyt wysoki stopień funkcjonalizacji mógłby ograniczać liczbę wolnych amin potrzebnych do utworzenia sieci, dlatego funkcjonalizację dobierano tak, aby zachować równowagę między rozpoznaniem a stabilnością strukturalną materiału.

Jak już wspomniano właściwy etap otrzymywania MIPów rozpoczynał się po zakończeniu syntezy PEI (i ewentualnej funkcjonalizacji) i zmieszaniu z molekułami szablону, w reakcji sieciowania.

W większości serii badawczych jako czynnik sieciujący stosowałem eter diglicydyłowy 1,4-butanodiolu (BDE) (Rysunek 11a), a w części badań również eter diglicydyłowy glikolu neopentyłowego (NGDE) (Rysunek 11b). Oba te związki sieciujące zawierają grupy epoksydowe zdolne do reakcji z aminami w PEI. Sieciowanie zachodziło przez nukleofilowe otwarcie pierścienia epoksydowego przez atom azotu grupy aminowej. W odróżnieniu od klasycznych MIPów metakrylanowych, w tym wariacie nie było konieczne stosowanie inicjatora rodnikowego, ponieważ sieć powstawała w wyniku reakcji amin z epoksydami. Czynnik sieciujący dodawałem w ilości obliczonej względem liczby dostępnych grup aminowych. Mieszaninę ogrzewałem do zakończenia reakcji sieciowania. Po utworzeniu stałego materiału polimerowego produkt suszyłem próżniowo, mechanicznie rozdrabniałem, a następnie oczyszczałem przez dializę w mieszaninie metanolu i kwasu octowego, a później

w samym metanolu. Celem tego etapu było usunięcie szablonu co umożliwiło odsłonięcie miejsc wiążących w wytworzonym polimerze.



Rys.11. Wzory strukturalne czynników sieciujących używanych w opublikowanych pracach:

a) BDE (praca P1, P2, P3), b) NGDE (praca P1).

Jednocześnie przygotowałem materiały typu NIP. Procedura syntezy NIPów była identyczna jak dla MIPów, z wyjątkiem braku cząsteczki wzorca na etapie sieciowania. Taki układ kontrolny był konieczny, ponieważ PEI sama w sobie wykazuje znaczne powinowactwo do wielu związków organicznych. Dopiero porównanie MIPów do NIPów pozwalało ocenić udział wnęk molekularnych w całkowitej adsorpcji.

### 4.3. Charakterystyka MIPów

#### Charakterystyka chemiczna, morfologiczna i termiczna materiałów

Po syntezy MIPów i NIPów materiały poddawano charakterystyce, której celem było potwierdzenie funkcjonalizacji, usunięcia szablonu, określenia stabilności termicznej oraz ogólnej morfologii. Charakterystyka ta stanowiła element kontroli poprawności procesu tworzenia odcisku.

Technikę  $^1\text{H}$  NMR stosowałem przede wszystkim do oceny stopnia funkcjonalizacji PEI. Przygotowałem roztwory zmodyfikowanych polimerów w odpowiednich rozpuszczalnikach deuterowanych, rejestrowałem widma i porównywałem integrację sygnałów charakterystycznych dla wprowadzonych grup z sygnałami łańcucha głównego PEI. Na tej podstawie obliczałem rzeczywisty stopień funkcjonalizacji i porównywałem go z wartością nominalną założoną podczas syntezy.

Widma FT-IR rejestrowałem dla NIPów, MIP po usunięciu wzorca oraz MIPów przed usunięciem wzorca. Porównanie to pozwalało odróżnić sygnały matrycy polimerowej od sygnałów szablonu. Brak lub znaczne osłabienie pasm pochodzących od wzorca po oczyszczeniu potwierdzało skuteczne usunięcie cząsteczki.

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*) umożliwiała ocenę morfologii, rozmiaru cząstek i skutków mechanicznego rozdrabniania polimerów.

W przypadku silnie usieciowanych materiałów PEI spodziewano się nieregularnych fragmentów o stosunkowo gładkich powierzchniach. Należy zaznaczyć, że brak widocznych wnęk w obrazach SEM nie oznaczał nieudanej syntezy, ponieważ miejsca rozpoznania molekularnego są zbyt małe, aby można je było bezpośrednio obserwować tą techniką. SEM traktowano więc jako metodę oceny morfologii makroskopowej.

Analiza termogravimetryczna (ang. *Thermogravimetric Analysis*) pozwalała określić odporność termiczną materiałów. Próbki ogrzewano w atmosferze azotu, a uzyskane krzywe wykorzystywano do oceny etapów utraty masy. Pierwsze etapy utraty masy wiązano zwykle z usuwaniem rozpuszczalników i mniej trwałych fragmentów, natomiast główny etap rozkładu odpowiadał degradacji organicznej sieci polimerowej. Stabilność termiczna materiałów musiała być wystarczająca, aby umożliwić uwolnienie analitu podczas ogrzewania bez natychmiastowej, całkowitej degradacji polimeru.

W przypadku wybranych materiałów określano także powierzchnię właściwą metodą BET (Braunauera-Emmetta-Tellera) oraz rozkład porów metodą BJH (Barretta-Joynera-Halendy). Informacje te miały znaczenie pomocnicze, ponieważ w MIP pojemność adsorpcyjna nie musi być bezpośrednio proporcjonalna do powierzchni właściwej. Wnęki molekularne są miejscami chemicznie specyficznymi, a nie jedynie geometrycznymi porami dostępnymi dla azotu. Dlatego wyniki BET i BJH interpretowano razem z wynikami adsorpcji.

### **Podstawy teoretyczne badań adsorpcyjnych**

Podstawą działania polimerów z odciskiem molekularnym jest zjawisko rozpoznania molekularnego, czyli zdolność materiału do preferencyjnego wiązania cząsteczki docelowej względem innych, często bardzo podobnych strukturalnie związków. W badanych materiałach na bazie polietylenoiminy szczególnie istotną rolę odgrywały grupy aminowe PEI oraz grupy funkcyjne wprowadzone w wyniku modyfikacji chemicznej polimeru. Analizowane w pracach zanieczyszczenia organiczne, takie jak 2,4-D, 2,4,5-T, pikloram i diklofenak, zawierają ugrupowania zdolne do oddziaływań z matrycą polimerową, między innymi grupy kwasowe, atomy chloru, fragmenty aromatyczne lub heterocykliczne. Z tego względu rozpoznanie molekularne mogło obejmować jednocześnie wiele typów oddziaływań. Selektywność MIPów wynika więc z sumy wielu oddziaływań słabych, które w odpowiednio uformowanej wnęce występują w korzystnej geometrii. Można to jakościowo zapisać jako sumę wkładów do entalpii swobodnej wiązania:

$$\Delta G^{\circ}_{bind} = \sum_i \Delta G_i \quad (6)$$

gdzie poszczególne składniki opisują wkład wiązań wodorowych, oddziaływań elektrostatycznych, oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ , van der Waalsa, efektu hydrofobowego oraz solwatacji. Badania adsorpcyjne w wykonanych pracach prowadziłem w następujący sposób: dla każdej serii badawczej przygotowałem próbki MIPów i odpowiadające im próbki NIPów. Do znanej masy polimeru dodawałem znaną objętość roztworu analitu o określonym stężeniu początkowym. Próbki wytrząsałem w kontrolowanych warunkach, a po zakończeniu eksperymentu oddzielałem fazę stałą od roztworu. Stężenie analitu pozostałego w roztworze oznaczałem metodą UV-Vis. Ilość analitu zaadsorbowanego przez polimer obliczyłem z różnicy stężeń przed i po adsorpcji.

Ilość analitu związana przez polimer w czasie  $t$  jest opisywana równaniem:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (7)$$

a w stanie równowagi (po wytrząsaniu próbek przez 24h):

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (8)$$

gdzie  $q_t$  i  $q_{eq}$  oznaczają ilość analitu związaną odpowiednio w czasie  $t$  i w stanie równowagi,  $C_0$  jest stężeniem początkowym analitu,  $C_t$  jest stężeniem w czasie  $t$ ,  $C_{eq}$  stężeniem równowagowym,  $V$  objętością roztworu, a  $m$  masą polimeru. To równanie stosowałem we wszystkich badaniach, w których ilość związanej substancji wyznaczano pośrednio z ubytku analitu w roztworze. Przed właściwymi analizami przygotowałem krzywe kalibracyjne za pomocą UV-Vis. Rejestrowałem absorbancję serii roztworów wzorca, doбираłem długość fali charakterystyczną dla danego analitu, a następnie wyznaczałem zależność absorbancji od stężenia. Po adsorpcji mierzyłem absorbancję supernatantu i z równania kalibracyjnego obliczałem  $C_{eq}$ . Dane zebrałem i opracowałem w programie Origin 2022, w którym obliczyłem wartości  $q_{eq}$ , odchylenia standardowe, dopasowania modeli oraz parametry statystyczne.

### Izotermi adsorpcji

Jednym z podstawowych narzędzi opisu procesu wiązania analitu przez MIP są izotermi adsorpcji. Pozwalają one określić zależność pomiędzy ilością związanej substancji a jej stężeniem równowagowym w roztworze. Najczęściej stosowanym modelem jest izoterma Langmuira, którą można zapisać w postaci:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (9)$$

Równanie może być zapisane również w bardziej użytecznej formie liniowej:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (10)$$

gdzie  $q_m$  oznacza maksymalną pojemność sorpcyjną odpowiadającą utworzeniu monowarstwy adsorbentu,  $K_L$  jest stałą Langmuira związaną z powinowactwem miejsc wiążących, a  $C_{eq}$  oznacza stężenie równowagowe analitu. Model Langmuira zakłada, że wszystkie miejsca wiążące są energetycznie równoważne, niezależne i dostępne w jednakowym stopniu. Jak już opisano wcześniej, w przypadku polimerów z odciskiem molekularnym założenie to jest uproszczeniem. Mimo to model Langmuira jest bardzo użyteczny, ponieważ pozwala wyznaczyć maksymalną pojemność sorpcyjną i porównywać efektywność różnych materiałów, co było szczególnie istotne w ocenie wpływu rodzaju funkcjonalizacji PEI oraz rodzaju czynnika sieciującego na właściwości adsorpcyjne MIPów [106,107].

Drugim często stosowanym modelem jest izoterma Freundlicha:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (11)$$

lub w postaci liniowej:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (12)$$

gdzie  $K_F$  jest parametrem związanym z pojemnością sorpcyjną, a  $1/n$  opisuje heterogeniczność powierzchni i intensywność adsorpcji. Model Freundlicha nie zakłada jednej klasy identycznych miejsc wiążących, dlatego dobrze oddaje niejednorodny charakter powierzchni MIPów. Jest on szczególnie przydatny wtedy, gdy materiał zawiera miejsca o różnym powinowactwie do analitu. Ograniczeniem tego modelu jest brak przewidywanego wysycenia powierzchni przy wysokich stężeniach, dlatego dla szerszego zakresu stężeń stosuje się często modele łączące cechy izotermy Langmuira i Freundlicha [106,108].

Takim modelem jest izoterma Sipsa, określana również jako model Langmuira-Freundlicha:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_S C_{eq}^{1/n}}{1 + K_S C_{eq}^{1/n}} \quad (13)$$

gdzie  $q_m$  oznacza maksymalną pojemność sorpcyjną,  $K_S$  jest stałą związaną z energią adsorpcji, a  $1/n$  jest parametrem heterogeniczności. Przy niskich stężeniach model Sipsa zachowuje się podobnie do modelu Freundlicha, natomiast przy wysokich stężeniach przechodzi w model Langmuira, ponieważ uwzględnia ograniczoną liczbę miejsc wiążących. Z tego powodu model ten jest szczególnie użyteczny w opisie MIPów, gdzie występuje zarówno skończona liczba wnęk molekularnych, jak i heterogeniczność energetyczna miejsc wiążących.

Aby dopasować optymalny model adsorpcji do otrzymanych materiałów przygotowałem serię roztworów analitu o różnych stężeniach początkowych. Do każdej próbki dodałem tę samą masę MIPu lub NIPu oraz tę samą objętość roztworu. Dla każdego materiału sporządziłem wykres  $q_{eq} = f(C_{eq})$ , a następnie dopasowałem modele izoterm w programie Origin 2022.

W badaniach materiałów na bazie PEI zastosowanie modeli Langmuira, Freundlicha i Sipsa pozwalało mi nie tylko wyznaczyć pojemność sorpcyjną, ale również porównać, czy dominujący charakter adsorpcji był bardziej jednorodny, heterogeniczny czy mieszany.

Porównanie parametrów  $q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $K_S$ ,  $1/n$  oraz współczynników determinacji  $R^2$  umożliwiło mi ilościowe porównanie MIPów i NIPów. Szczególnie ważne było sprawdzenie, czy MIPy osiągają większą pojemność niż odpowiadające im NIPy oraz czy zmiana funkcjonalizacji PEI prowadzi do wzrostu powinowactwa wobec analitu.

Wyniki izoterm interpretowałem z uwzględnieniem tego, że w MIPach pojemność nie wynika wyłącznie z rozwinięcia powierzchni materiału, ale również z ilości oraz jakości miejsc wiążących. Dlatego materiał o mniejszej powierzchni całkowitej mógł wykazywać większą pojemność adsorpcyjną, jeśli zawierał bardziej korzystne energetycznie wnęki molekularne.

### Kinetyka adsorpcji

Proces rozpoznania molekularnego jest procesem równowagowym, ale osiągnięcie równowagi zależy od kinetyki transportu analitu do miejsc wiążących. Można to przedstawić w równaniu uwzględniającym proces asocjacji i dysocjacji.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{on}C(1 - \theta) - k_{off}\theta \quad (14)$$

gdzie  $\theta$  oznacza ułamek obsadzonych miejsc wiążących,  $k_{on}$  stałą szybkości asocjacji,  $k_{off}$  stałą szybkości dysocjacji, a  $C$  stężenie analitu. W stanie równowagi:

$$\theta_{eq} = \frac{K_a C}{1 + K_a C} \quad (15)$$

oraz

$$K_a = \frac{k_{on}}{k_{off}} \quad (16)$$

Zależność ta pokazuje, że powinowactwo termodynamiczne wynika ze stosunku szybkości wiązania do szybkości desorpcji analitu. W rzeczywistych MIPach wartości te zależą jednak nie tylko od siły oddziaływań chemicznych, ale również od dyfuzji w sieci polimerowej, dostępności wnęk molekularnych, stopnia usieciowania, pęcznienia materiału oraz konieczności przyjęcia przez analit odpowiedniej orientacji geometrycznej we wnęce. Z tego

względem materiału o wysokiej pojemności sorpcyjnej nie musi wykazywać największej kinetyki adsorpcji [21,107].

Do praktycznego opisu kinetyki adsorpcji stosuje się najczęściej modele pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Model pseudo-pierwszego rzędu można zapisać jako:

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (17)$$

gdzie  $k_1$  jest stałą szybkości pseudo-pierwszego rzędu. Model pseudo-drugiego rzędu ma natomiast postać:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (18)$$

gdzie  $k_2$  oznacza stałą szybkości pseudo-drugiego rzędu.

W modelu pseudopierwszego rzędu  $k_1$  jest stałą szybkości, a proces można interpretować jako zjawisko zależne od liczby wolnych miejsc wiążących. Model pseudodrugiego rzędu zakłada, że szybkość może być silniej powiązana z oddziaływaniem adsorbent-adsorbat i często stosowany jest do opisu adsorpcji, w której istotne są oddziaływania chemiczne lub quasi-chemiczne. W praktyce oba modele traktowałem jako narzędzia porównawcze, a nie jako pełny mechanizm molekularny.

Modele te są narzędziami empirycznymi, które pozwalają porównywać szybkość adsorpcji na różnych materiałach. Adsorpcja niespecyficzna na NIPach lub na powierzchni MIPów może zachodzić szybciej, natomiast właściwe rozpoznanie molekularne może być wolniejsze, ale bardziej selektywne. Dlatego kinetyka adsorpcji dostarcza informacji komplementarnych względem izoterm równowagowych.

W swojej pracy badawczej w części eksperymentalnej przygotowałem próbki zawierające tę samą masę MIPów lub NIPów i roztwór analitu o ustalonym stężeniu początkowym. Próbki wytrząsałem w temperaturze pokojowej, a w określonych odstępach czasu pobierałem porcje roztworu. Po każdym pobraniu oznaczałem stężenie analitu metodą UV-Vis, a następnie obliczałem ilość związaną w czasie  $t$ , oznaczaną jako  $q_t$ . Po pobraniu określonej porcji roztworu uzupełniałem objętość odpowiednim rozpuszczalnikiem, aby utrzymać stałą objętość układu. Uzyskane dane  $q_t = f(t)$  opracowałem w programie Origin 2022.

Dla każdej serii oceniłem zgodność modelu z danymi na podstawie  $R^2$  oraz zgodności obliczonego  $q_{eq}$  z wartością eksperymentalną. Porównywałem także stałe szybkości dla MIPów i NIPów. Wszystkie wykresy kinetyczne przygotowałem w programie Origin 2022. W programie tym obliczyłem wartości  $q_t$ , wykonałem dopasowania do modeli,

wygenerowałem wykresy z odchyleniami standardowymi oraz porównywałem parametry modeli dla kolejnych serii materiałów.

### Termodynamika adsorpcji

Istotnym elementem opisu rozpoznania molekularnego jest również termodynamika adsorpcji. Pozwala ona określić, czy proces wiązania jest samorzutny, endotermiczny lub egzotermiczny. Parametry termodynamiczne pomagają również ocenić, czy wzrost temperatury sprzyja wiązaniu analitu, czy raczej prowadzi do osłabienia oddziaływań i spadku pojemności. Podstawową zależność opisującą entalpię swobodną wiązania można zapisać jako:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (19)$$

gdzie  $\Delta G$  oznacza zmianę entalpii swobodnej Gibbsa,  $R$  stałą gazową,  $T$  temperaturę bezwzględną, a  $K$  stałą równowagi lub współczynnikiem dystrybucji. Ujemna wartość  $\Delta G$  wskazuje, że proces adsorpcji jest termodynamicznie samorzutny. Zależność temperaturową procesu opisuje równanie van't Hoffa:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (20)$$

gdzie  $K_d$  jest współczynnikiem dystrybucji,  $\Delta H$  zmianą entalpii, a  $\Delta S$  zmianą entropii. Wkład entalpowy wynika głównie z tworzenia oddziaływań między analitem a miejscem wiążącym, takich jak wiązania wodorowe, oddziaływania jonowe, dipolowe,  $\pi$ - $\pi$  i van der Waalsa. Wkład entropowy może być związany między innymi z uwalnianiem cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchni adsorbentu i z otoczenia analitu, zmianą uporządkowania układu oraz ograniczeniem swobody ruchu cząsteczki po związaniu [109].

W doświadczeniach przygotowałem zestawy próbek zawierające taką samą masę polimeru i roztwór analitu o ustalonym stężeniu początkowym. próbki wytrząsałem w różnych temperaturach do osiągnięcia równowagi. Po ustaleniu równowagi oddzieliłem roztwór od fazy stałej polimeru i oznaczano stężenie analitu metodą UV-Vis. Na podstawie  $C_0$  i  $C_{eq}$  obliczyłem  $q_{eq}$ , a następnie wyznaczyłem współczynnik dystrybucji  $K_d$  opisujący podział analitu między fazę stałą i roztwór w stanie równowagi

$$K_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (21)$$

Następnie zależność  $K_d$  od temperatury analizowałem za pomocą równania (20). Z nachylenia wykresu  $\ln K_d$  względem  $1/T$  wyznaczyłem  $\Delta H$ , natomiast z wyrazu wolnego wyznaczyłem  $\Delta S$ . Na końcu obliczyłem entalpię swobodną Gibbsa za pomocą równania (19). Dodatkowo, aby

dogłębnie sprawdzić wpływ temperatury na proces adsorpcji, w pracy P1 wykonałem pełne izotermy adsorpcji dla wszystkich materiałów w różnych temperaturach.

Ujemna wartość  $\Delta H$  sugeruje charakter egzotermiczny, natomiast dodatnia wartość  $\Delta H$  wskazuje, że wzrost temperatury może sprzyjać adsorpcji. Wartość  $\Delta S$  informuje o zmianach uporządkowania układu, w tym o możliwym uwalnianiu cząsteczek rozpuszczalnika z otoczenia analitu i miejsca wiążącego. Dane termodynamiczne opracowano w programie Origin 2022. Dla każdego materiału sporządzano wykresy zależności  $\ln K_d$  w funkcji  $1/T$ , wyznaczano parametry dopasowania i porównywano MIPy z odpowiednimi NIPami.

### **Badania w różnym pH**

Na rozpoznanie molekularne silnie wpływa pH środowiska. Jest to szczególnie ważne dla materiałów opartych na PEI, ponieważ zawierają one liczne grupy aminowe zdolne do protonacji. Zmiana pH może wpływać jednocześnie na ładunek powierzchni polimeru, stopień protonacji grup aminowych, formę jonową analitu oraz siłę oddziaływań elektrostatycznych i wodorowych. Dla użytych analitów zawierających grupy karboksylowe, takich jak herbicydy fenoksyoctowe czy diklofenak, zmiana pH może prowadzić do przejścia od formy bardziej obojętnej do formy anionowej. Stan jonizacji obu składników decyduje o sile oddziaływań elektrostatycznych, wiązań wodorowych oraz rozpuszczalności analitu. W konsekwencji cząsteczka może lepiej lub gorzej pasować do wnęki utworzonej w obecności szablonu. Jeżeli podczas syntezy utrwalona została określona forma jonowa lub określony układ oddziaływań, zmiana pH może zaburzyć komplementarność energetyczną i geometryczną wnęki. Z tego powodu badanie wpływu pH jest konieczne z punktu widzenia zastosowania materiałów w rzeczywistych próbkach środowiskowych [17,19].

W części eksperymentalnej przygotowałem roztwory analitu o ustalonym stężeniu a następnie korygowałem ich pH roztworami kwasu lub zasady. Do każdej próbki dodałem tę samą masę MIPu lub NIPu. Układy wytrząsałem do osiągnięcia równowagi, a następnie oznaczałem stężenie analitu pozostałego w roztworze. Na tej podstawie obliczano  $q_{eq}$  dla poszczególnych wartości pH. Dane przedstawiano jako zależność  $q_{eq}$  od pH i opracowywano w programie Origin 2022.

Interpretacja wyników opierała się na porównaniu trzech czynników: stopnia protonacji PEI, stopnia dysocjacji analitu oraz stabilności oddziaływań niekowalencyjnych. W środowisku kwaśnym protonowane grupy aminowe mogą silniej oddziaływać z anionowymi formami analitu, ale jednocześnie część analitów może występować w formie mniej zdysocjowanej. W środowisku zasadowym spada stopień protonacji PEI, co może osłabiać oddziaływania

elektrostatyczne, ale zwiększać udział innych oddziaływań, takich jak hydrofobowe lub  $\pi$ - $\pi$ . Dla każdego analitu optymalne pH wynikało więc z równowagi między tymi efektami.

### **Badania selektywności**

Ostatecznym potwierdzeniem rozpoznania molekularnego są badania selektywności. W ich trakcie porównuje się zdolność MIPów do wiązania analitu docelowego ze zdolnością wiązania związków podobnych strukturalnie. Współczynnik selektywności można zapisać jako stosunek pojemności sorpcyjnej względem analitu docelowego i analogu:

$$\alpha = \frac{q_D}{q_A} \quad (22)$$

gdzie  $q_D$  oznacza ilość związanego analitu docelowego a  $q_A$  ilość analogu strukturalnego. W praktyce szczególnie ważne jest porównanie selektywności MIPów i NIPów, ponieważ oba materiały mogą zawierać podobne grupy funkcyjne, ale tylko MIP powinien zawierać wnęki o geometrii i układzie oddziaływań dopasowanych do szablonu. Jeżeli MIP wykazuje wyraźnie większą preferencję względem analitu docelowego niż NIP, można stwierdzić, że selektywność wynika z prawidłowo przeprowadzonej syntezy.

W celu oceny selektywności przygotowałem roztwory zawierające analit docelowy oraz związek konkurencyjny. Konkurentami były cząsteczki strukturalnie podobne do molekuł wzorca. Po kontakcie z MIPami lub NIPami stężenia poszczególnych związków oznaczano metodą ESI-MS. Za pomocą stosunku sygnałów pochodzących od jonów pseudomolekularnych obliczałem ilość każdego związku zaadsorbowaną przez materiał. Bezpośrednia ocena powinowactwa MIPów oraz NIPów względem cząstek wzorca została określona za pomocą współczynnika odcisku molekularnego (ang. *imprinting factor*).

Współczynnik odcisku molekularnego można zapisać jako:

$$IF = \frac{q_{MIP}}{q_{NIP}} \quad (23)$$

Wartość  $IF > 1$  oznacza, że MIP wiąże analit silniej niż NIP, co może świadczyć o udanym procesie syntezy.

Wysoki współczynnik selektywności był szczególnie istotny dla zastosowań analitycznych, ponieważ próbki środowiskowe zawierają mieszaniny substancji organicznych, które mogą konkurować o miejsca wiążące.

### **Cykle adsorpcji i desorpcji i możliwość wielokrotnego użycia materiałów**

Możliwość ponownego użycia MIPów badałem w cyklach adsorpcji i desorpcji, ponieważ materiał przeznaczony do selektywnej adsorpcji i analizy powinien zachowywać właściwości po wielokrotnym kontakcie z analitem oraz po oczyszczaniu. Badanie to pozwalało ocenić stabilność miejsc wiążących, odporność sieci PEI na rozpuszczalniki oraz praktyczną przydatność materiałów jako sorbentów.

W pierwszym etapie określoną masę MIP połączyłem z roztworem analitu o znanym stężeniu. Po osiągnięciu równowagi oddzieliłem materiał od roztworu i oznaczałem stężenie analitu w fazie ciekłej. Następnie ten sam materiał przenosiłem do roztworu desorpcyjnego, zwykle mieszaniny metanolu i kwasu octowego, aby efektywnie usunąć zaadsorbowany analit. Po desorpcji materiał przemywałem i stosowałem w kolejnym cyklu adsorpcji.

Dla każdego cyklu obliczałem  $q_{eq}$  oraz porównywałem ją z wartością uzyskaną w pierwszym cyklu. Spadek pojemności po kolejnych cyklach interpretowałem jako miarę utraty efektywności materiału. Umiarkowany spadek pojemności może wynikać z niepełnej desorpcji analitu, częściowego zablokowania miejsc wiążących, zmian struktury polimeru lub utraty drobnych frakcji materiału podczas wykonywania cyklicznych procesów sorpcyjnych. Jeśli po kilku cyklach pojemność pozostawała wysoka, materiał uznawano za potencjalnie przydatny do wielokrotnego użycia.

### **Sprzężenie MIPów z metodą FAPA-MS jako procedura analityczna**

Sprzężenie MIPów z metodą FAPA-MS stanowiło zasadniczy element opracowanej metodologii analitycznej. W klasycznym wariacie sorbent po adsorpcji analitu wymaga elucji, a uzyskany ekstrakt jest analizowany chromatograficznie lub spektrometrycznie. W zastosowanym podejściu etap elucji został zastąpiony bezpośrednią desorpcją termiczną analitu z materiału i natychmiastową jonizacją w poświacie FAPA. Dzięki temu badane materiały pełniły jednocześnie funkcję selektywnego medium ekstrakcyjnego i nośnika próbki podczas analizy ilościowej.

Procedura rozpoczynała się od kontaktu określonej masy MIPu lub NIPu z roztworem analitu. Po osiągnięciu równowagi materiał oddzieliłem od roztworu i przenosiłem bezpośrednio do uchwytu próbki. Następnie polimer umieszczałem w elektrycznie ogrzewanym uchwycie położonym poniżej obszaru przepływu poświaty FAPA (Rysunek 12). Podczas analizy temperatura uchwytu była stopniowo zwiększana do wartości umożliwiającej desorpcję analitu. Uwolnione cząsteczki analitu przechodziły do fazy gazowej, trafiały do strumienia helu i reaktywnych jonów poświaty, a następnie były jonizowane i transportowane do wlotu spektrometru mas.

W zastosowanym układzie hel był gazem roboczym źródła FAPA, a jego przepływ utrzymywano na poziomie umożliwiającym stabilne wyładowanie i efektywny transport jonów. Kapilara spektrometru mas pracowała przy napięciu 1 kV. Parametr ten interpretowano jako napięcie kapilary MS wspomagające transport jonów do analizatora. Dzięki temu naładowane cząstki w tym jony pseudomolekularne były kierowane w stronę wlotu spektroskopu mas.

W badaniach analitycznych rejestrowałem widma w trybie jonów ujemnych, monitorując jony pseudomolekularne charakterystyczne dla danego analitu. Zamiast analizować całe widmo, do celów ilościowych wyznaczałem chromatogram jonów wyodrębnionych - EIC (ang. *extracted ionic chromatogram*) dla wybranego stosunku m/z. Pole powierzchni pod sygnałem EIC traktowałem jako sygnał analityczny proporcjonalny do ilości analitu zaadsorbowanego w materiale. W zależności od analitu monitorowałem odpowiednie jony, np. sygnały odpowiadające zdeprotonowanym lub charakterystycznym jonom badanych cząsteczek.

Dla każdej serii materiałów przygotowałem próbki po adsorpcji z roztworów o różnych stężeniach. Następnie każdy materiał analizowano za pomocą FAPA-MS, integrowałem sygnał EIC i sporządzałem krzywą kalibracyjną zależności intensywności sygnału od stężenia początkowego analitu w roztworze. Dane EIC i krzywe kalibracyjne opracowałem w programie Bruker Data Analysis 4.1 oraz Origin 2022.

Granica wykrywalności była określana na podstawie sygnału prób ślepych. Przygotowałem materiały inkubowane w roztworze niezawierającym analitu i analizowałem je w tych samych warunkach podczas analizy FAPA-MS. Następnie obliczałem średnią wartość sygnału tła oraz odchylenie standardowe. Próg detekcji definiowano jako:

$$S_{LOD} = S_{blank} + 3\sigma_{blank} \quad (24)$$

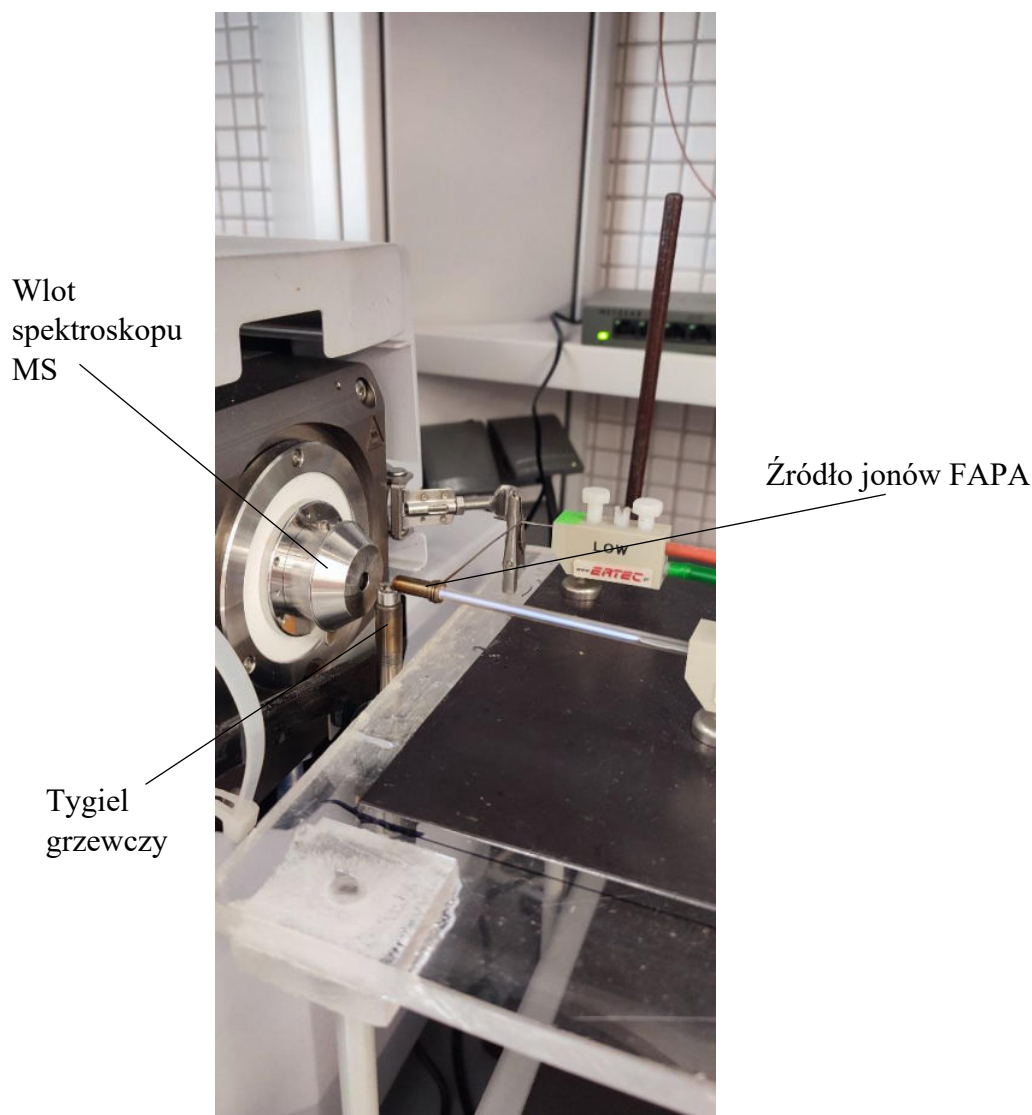
Najniższe stężenie analitu, dla którego sygnał EIC przekraczał ten próg, uznawano za granicę wykrywalności dla danego materiału.

Precyzję metody oceniano na podstawie względnego odchylenia standardowego:

$$RSD[\%] = \frac{s}{\bar{x}} 100\% \quad (25)$$

gdzie  $s$  oznacza odchylenie standardowe serii pomiarów, a  $\bar{x}$  wartość średnią. Dokładność oznaczeń w próbkach wzbogaconych oceniano przez odzysk (ang. *recovery*):

$$Recovery[\%] = \frac{C_{found}}{C_{added}} 100\% \quad (26)$$



Rys.12. Spektroskop masowy działający w trybie FAPA-MS.

### **Analiza próbek środowiskowych**

Ostatnim etapem metodologicznym była weryfikacja działania materiałów w próbkach rzeczywistych. Celem tych badań było sprawdzenie, czy selektywność obserwowana w roztworach wzorcowych utrzymuje się w obecności składników matrycy, takich jak naturalna materia organiczna, sole mineralne, inne związki organiczne lub składniki biologiczne.

W przypadku próbek wodnych pobierano wodę środowiskową, np. wodę rzeczną, a następnie usuwano z niej zawiesiny przez filtrację. Tak przygotowaną wodę wzbogacano znaną ilością analitu. W zależności od rozpuszczalności analitu i wymagań metody przygotowywano roztwory wodne lub mieszaniny wody z rozpuszczalnikiem organicznym. Do określonej

objętości próbki dodawano próbki MIPu, prowadzono adsorpcję do osiągnięcia równowagi, oddzielano materiał i analizowano go bezpośrednio metodą FAPA-MS.

Dla próbek biologicznych lub silnie złożonych matryc stosowano dodatkowe przygotowanie wstępne, np. mieszanie z metanolem, wytrącenie białek, wirowanie i pobranie klarownego supernatantu. Następnie próbkę wzbogacano analitem i prowadzono adsorpcję na MIPach analogicznie jak w próbkach wodnych. Taka procedura pozwalała ograniczyć wpływ makrocząsteczek matrycy na dostępność miejsc wiążących i sygnał FAPA-MS.

W badaniach próbek rzeczywistych szczególną uwagę zwracano na odzysk, oraz zgodność wyniku z ilością dodanego analitu. Wysoki odzysk oznaczał, że matryca nie blokowała w znacznym stopniu miejsc wiążących i nie powodowała silnego tłumienia sygnału w FAPA-MS. Wyniki próbek środowiskowych opracowano w Bruker Data Analysis 4.1 i Origin 2022, obliczając średnie wartości odzysku.

## 5. Badania wstępne

Opracowanie docelowej procedury syntezy MIPów na bazie PEI poprzedzono cyklem badań wstępnych. Ich głównym celem była empiryczna selekcja optymalnej struktury matrycy polimerowej oraz zdefiniowanie optymalnych warunków jej sieciowania. Eksperymenty te ukierunkowałem na maksymalizację efektywności syntezy wnek molekularnych i stabilności powstających sorbentów w kontekście ich późniejszego wykorzystania do prekoncentracji herbicydów fenoksyoctowych (przede wszystkim kwasu 2,4-D). W pierwszej fazie badań poddano weryfikacji właściwości liniowej polietylenoiminy (LPEI) o zróżnicowanym stopniu polimeryzacji, uzyskanej na drodze opisywanej wcześniej hydrolizy PEtOxu. Podczas stażu naukowego na Uniwersytecie w Gandawie zsyntetyzowałem polimery o DP o wartościach 15, 20, 50 oraz 100, które zostały użyte do wykonania MIPów w przedłożonych przeze mnie pracach. Z fizykochemicznego punktu widzenia wszystkie próbki należy klasyfikować raczej jako oligomery niż pełnoprawne polimery wysokocząsteczkowe. W przypadku wariantów DP 15 i 20 wyizolowana wolna zasada miała postać lepkiej cieczy a w przypadku próbek o wyższym DP białego proszku. Najbardziej korzystne okazały się struktury krótko łańcuchowe. Charakteryzowały się one doskonałą rozpuszczalnością w stosowanych środowiskach reakcyjnych. Homogeniczność tych układów pozwalała na otrzymywanie wysoce powtarzalnych matryc o zadowalającej stabilności chemicznej i mechanicznej. Zupełnie odmienne wnioski płynęły z prób wykorzystania LPEI o wyższym stopniu polimeryzacji (DP 50 i 100). Wraz ze wzrostem długości łańcucha uwidaczniały się wyraźne problemy technologiczne, z których najpoważniejszym był drastyczny spadek rozpuszczalności

polimeru na etapie kompleksowania z szablonem i sieciowania. Słabo rozpuszczalne dyspersje wykluczały możliwość ścisłej kontroli stechiometrii reakcji. W takich warunkach zachowanie homogeniczności układu reakcyjnego i homogeniczne usieciowanie całej objętości materiału okazywało się niemożliwe. Dla uzyskania pełnego obrazu, równoległym testom optymalizacyjnym poddałem komercyjnie dostępną BPEI o masach molowych  $M_w \sim 25000$  oraz  $M_n \sim 10000$ . W zestawieniu z krótkołańcuchową LPEI, materiały oparte na BPEI wykazywały silną heterogeniczność oraz problematyczność w przypadku stechiometrii sieciowania (z powodu udziału grup aminowych o różnej rzędowości), co ostatecznie zdyskwalifikowało je jako prekursor do syntezy MIPów. Kolejnym, nie mniej istotnym wyzwaniem badawczym był dobór samego czynnika sieciującego. Początkowo weryfikacji poddałem między innymi dwufunkcyjne chlorki kwasowe oraz izocyjaniany. Pomimo skutecznych reakcji chlorków kwasów z aminami, procesowi temu towarzyszyło wydzielanie chlorowodoru. Lokalne zakwaszenie środowiska i postępująca protonacja centrów aminowych PEI stanowiły w tym układzie poważny problem, gdyż zmiana pH zaburzała kluczowe oddziaływania matrycy z cząsteczką wzorca, co było zjawiskiem szczególnie niepożądanym w przypadku pracy z herbicydem kwasowym (2,4-D). Z kolei zastosowanie izocyjanianów dawało interesującą perspektywę wbudowania wiązań mocznikowych (stanowiących dodatkowe miejsca donorowo-akceptorowe), lecz w praktyce laboratoryjnej związki te okazały się wysoce problematyczne ze względu na ich ekstremalną wrażliwość na śladowe ilości wody. Z tego powodu, postanowiłem oprzeć swoje badania na odczynnikach sieciujących z grupy epoksydów. Konkludując fazę badań wstępnych (których zestawienie zaprezentowano w Tabeli 1), w docelowych procedurach syntezy MIPów zdecydowałem się na wyłączenie wykorzystania liniowych oligomerów LPEI o DP 15 (wyznaczona wartość  $M_n$  oraz  $\bar{D}$  za pomocą SEC wyniosła odpowiednio 600 i 1,24) oraz odczynnikach sieciujących z grup epoksydów.

Tab.1. Podsumowanie wykonanych badań wstępnych.

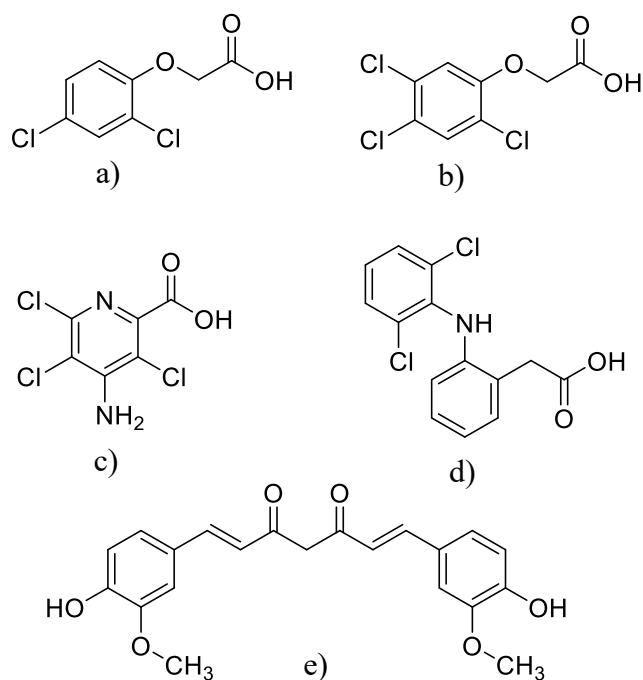
| Badany wariant    | Główne obserwacje  | Wniosek z badań wstępnych  |
|-------------------|--|--|
| <b>LPEI DP 15</b> | Bardzo dobra rozpuszczalność, łatwe mieszanie z szablonem i czynnikiem sieciującym, stabilne materiały po sieciowaniu, niski „template bleeding” | Jeden z najkorzystniejszych prekursorów; mimo charakteru oligomeru najlepiej nadawał się do dalszych badań |
| <b>LPEI DP 20</b> | Bardzo dobra rozpuszczalność, łatwe mieszanie z szablonem i czynnikiem sieciującym, stabilne materiały po sieciowaniu, niski „template bleeding” | Równie korzystny wariant jak DP 15; wybrany jako jeden   |

|   |   |   |
|---|---|---|
|   |   | z głównych prekursorów do dalszych prac                             |
| <b>LPEI DP 50</b>   | Większa lepkość roztworów, gorsza rozpuszczalność i mniej jednorodne sieciowanie                                    | Możliwy do testowania, ale mniej praktyczny niż DP 15 i DP 20       |
| <b>LPEI DP 100,</b>                                       | Pogorszenie rozpuszczalności, utrudnione mieszanie i kontrola reakcji, układy niejednorodne, utrudnione sieciowanie | Odrzucone jako niepraktyczna matryca do dalszych badań              |
| <b>Komercyjna</b>   |   |   |
| <b>BPEI, (M<sub>w</sub>) 25000, (M<sub>n</sub>) 10000</b> | Duża liczba grup aminowych, ale wysoka heterogeniczność struktury i większa trudność kontroli tworzenia odcisku     | Mniej korzystna niż niskocząsteczkowa liniowa PEI                   |
| <b>Dwufunkcyjne chlorki kwasów karboksylowych</b>         | Wydzielanie HCl, zmiana pH, protonacja PEI, możliwość zaburzenia kompleksu PEI-szablon                              | Ograniczona przydatność; problematyczna kontrola środowiska reakcji |
| <b>Dwufunkcyjne izocyjaniany</b>                          | Wysoka reaktywność, wrażliwość na wilgoć, problemy ze stabilnością odczynników i jednorodnością produktów           | Niska stabilność, trudne do zastosowania w przypadku syntezy MIPów  |
| <b>Odczynniki epoksydowe</b>                              | Bardziej kontrolowany przebieg reakcji, brak wydzielania HCl, dobra stabilność materiałów                           | Najbardziej praktyczny kierunek dalszej syntezy MIPów               |

## 6. Podsumowanie prac i wnioski

Przedstawiony cykl publikacji dotyczył opracowania, charakterystyki i zastosowania polimerów z odciskiem molekularnym opartych na LPEI jako selektywnych sorbentów oraz materiałów służących do bezpośredniej analizy techniką FAPA-MS. Badania obejmowały trzy grupy zanieczyszczeń organicznych stanowiących zanieczyszczenia w środowisku: herbicyd 2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy), herbicyd 2,4,5-T (kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy), herbicyd pikloram (kwas 4-amino-3,5,6-trichloropirydyno-2-karboksylowy) oraz diklofenak (kwas 2-[(2,6-dichlorofenilo)amino]fenylooctowy). W przypadku pracy P2 została dodatkowo użyta kurkumina (Rysunek 13). W każdej z prac wykorzystałem tę samą koncepcję ogólną: otrzymanie materiałów MIP na bazie wcześniej przygotowanej i odpowiednio funkcjonalizowanej PEI, selektywną adsorpcję analitu z roztworu, a następnie bezpośrednią detekcję zaadsorbowanej substancji metodą spektrometrii mas w warunkach otoczenia.

Najważniejszym elementem łączącym wszystkie publikacje było wykazanie, że liniowa PEI może pełnić funkcję łatwo modyfikowalnej matrycy polimerowej do projektowania materiałów z odciskiem molekularnym. Jednocześnie sama strategia syntezy różniła się od klasycznego podejścia stosowanego przy syntezie MIPów, ponieważ odcisk molekularny tworzono podczas sieciowania wcześniej otrzymanej i funkcjonalizowanej PEI w obecności szablonu, a nie podczas polimeryzacji monomerów funkcyjnych.



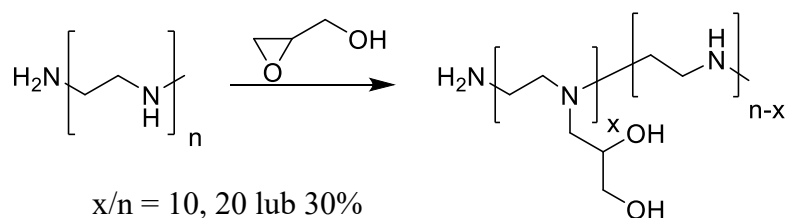
Rys.13. Wzory strukturalne szablonów zastosowanych w pracach badawczych: a) 2,4-D (praca P1), b) 2,4,5-T (praca P2), c) pikloram (praca P3), d) diklofenak (praca P3), e) kurkumina (praca P2).

## 6.1 Podsumowanie pracy P1

### Syntezy

Publikacja P1 dotyczyła modyfikacji PEI za pomocą glicydołu w celu wprowadzenia grup hydroksylowych do struktury polimeru oraz oceny, czy powstałe w ten sposób dodatkowe możliwości tworzenia wiązań wodorowych wpływają na powinowactwo materiału do 2,4-D. Przygotowałem próbki o stopniu funkcjonalizacji wynoszącym 0, 10, 20 i 30% (Rysunek 14). Nie zwiększałem stopnia funkcjonalizacji powyżej 30%, ponieważ kluczowe było zachowanie odpowiedniej liczby grup aminowych przeznaczonych do późniejszego sieciowania całej struktury. Następnie każdy wariant polimeru poddałem sieciowaniu z użyciem BDE lub NGDE,

co umożliwiło porównanie wpływu obu czynników sieciujących na właściwości otrzymanych materiałów. Stopień funkcjonalizacji wyznaczyłem po zakończeniu syntezy za pomocą  $^1\text{H}$  NMR. W Tabeli 2 przedstawiono wartości rzeczywistego stopnia funkcjonalizacji oraz udział glicydołu w otrzymanych próbkach.



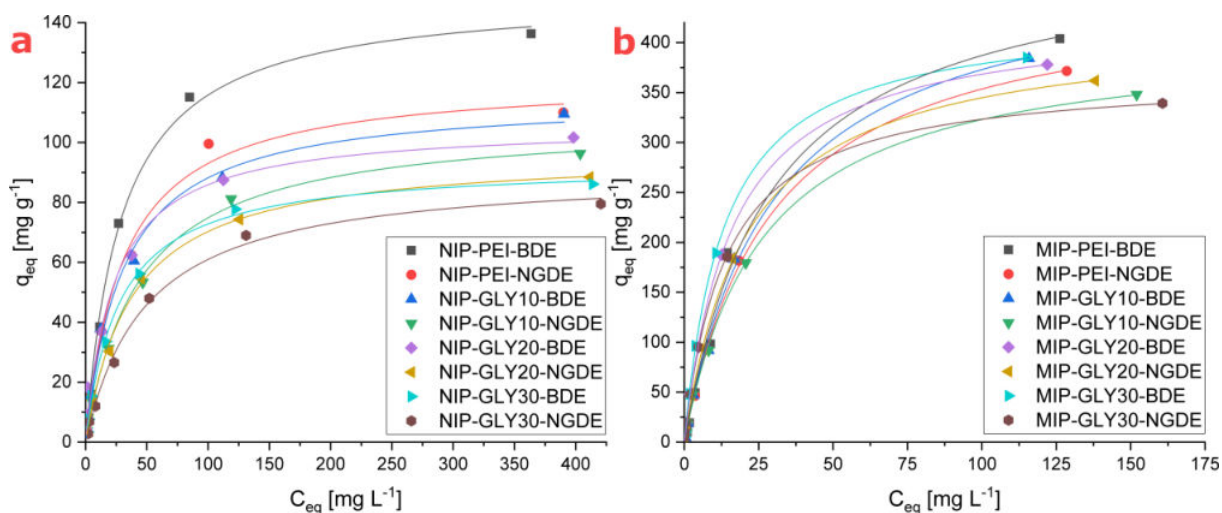
Rys.14. Reakcja funkcjonalizacji LPEI za pomocą glicydołu.

Tab.2. Wyznaczone stopnie funkcjonalizacji dla przeprowadzonych modyfikacji.

| Oznaczenie próbki | Założony stopień funkcjonalizacji [%] | Wyznaczony stopień funkcjonalizacji [%] |
|-------------------|---------------------------------------|---|
| <b>GLY10</b>      | 10,00                                 | 10,02                                   |
| <b>GLY20</b>      | 20,00                                 | 20,83                                   |
| <b>GLY30</b>      | 30,00                                 | 30,98                                   |

Uzyskane wyniki wskazują, że rzeczywiste wartości stopnia funkcjonalizacji były w dużej mierze zgodne z założeniami syntetycznymi. Następnie otrzymane próbki poddałem sieciowaniu z zastosowaniem dwóch różnych czynników sieciujących, BDE oraz NGDE, uzyskując w ten sposób osiem wariantów materiałów.

## Izotermy adsorpcji



Rys.15. Izotermy adsorpcji 2,4-D na powierzchni: a) NIPów, b) MIPów.

W przypadku badania izoterm adsorpcji zweryfikowałem zdolność otrzymanych materiałów do adsorpcji 2,4-D i porównałem właściwości otrzymanych MIPów oraz NIPów (Rysunek 15). Stwierdziłem, że dane najlepiej opisuje model Langmuira, co wskazuje na dominujący charakter adsorpcji jednowarstwowej. Z wykonanych pomiarów wynika, że MIPy osiągały około czterokrotnie wyższe wartości  $q_m$  niż odpowiadające im NIPy. Najwyższą wartość  $q_m$  uzyskałem dla MIPu bez funkcjonalizacji glicydołem ( $538 \text{ mg g}^{-1}$ ), natomiast dla analogicznego próbki NIPu wartość ta wynosiła  $145 \text{ mg g}^{-1}$ . Z drugiej strony zwiększanie zawartości grup hydroksylowych powodowało stopniowy spadek  $q_m$ . Jednocześnie wzrost stopnia funkcjonalizacji wpływał na wzrost wartości  $K_L$  dla MIPów, co świadczyło o pozytywnym wpływie grup hydroksylowych na tworzenie oddziaływań z molekułami 2,4-D. Materiały sieciowane za pomocą BDE wykazywały wyższe pojemności adsorpcyjne niż analogiczne materiały sieciowane przy użyciu NGDE. Model Freundlicha wykazywał nieco niższą zgodność z danymi eksperymentalnymi w porównaniu z modelem Langmuira, jednak umożliwił dodatkowe potwierdzenie różnic w charakterze adsorpcji pomiędzy MIPami i NIPami, ponieważ wyznaczone wartości  $K_F$  były na ogół wyższe dla materiałów z odciskiem molekularnym. Model Sipsa charakteryzował się parametrami dopasowania zbliżonymi do modelu Langmuira, a obliczone wartości  $q_m$  pozostawały w podobnym zakresie, dlatego potraktowałem go jako dodatkowe potwierdzenie dominującego udziału adsorpcji jednowarstwowej w procesie wiązania 2,4-D.

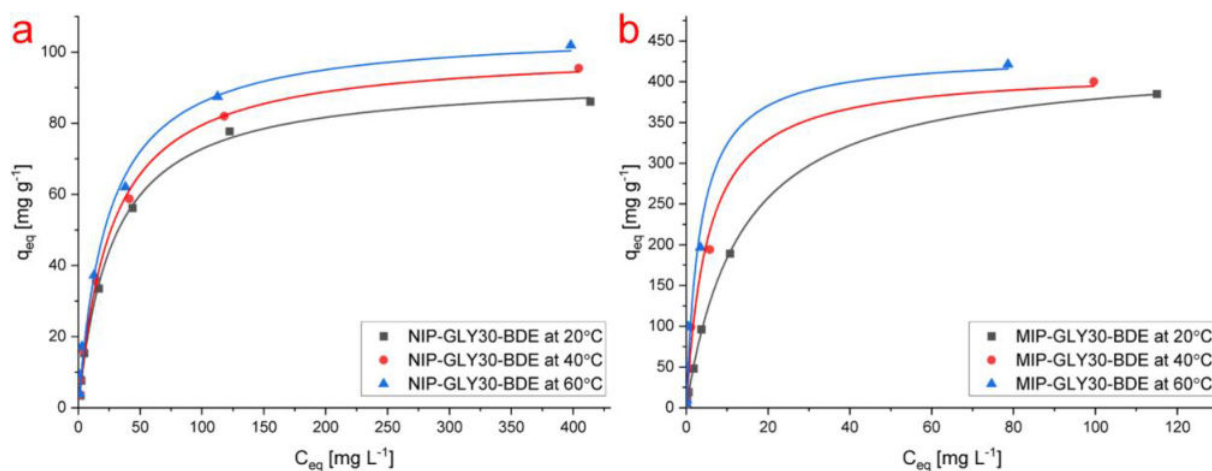
## Kinetyka adsorpcji

Uzyskane dane eksperymentalne dopasowałem do modeli pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu, aby określić, który z nich dokładniej opisuje przebieg procesu adsorpcji i umożliwić interpretację mechanizmu wiązania 2,4-D na powierzchni oraz w miejscach wiążących badanych materiałów. Otrzymane wartości  $R^2$  były w większości przypadków wyraźnie wyższe dla modelu pseudo-drugiego niż dla modelu pseudo-pierwszego rzędu. Na tej podstawie uznałem, że właśnie model pseudo-drugiego rzędu najtrafniej opisuje kinetykę adsorpcji 2,4-D na otrzymanych adsorbentach. Wyznaczone wartości  $k_2$  potraktowałem jako najważniejsze parametry porównawcze. Zaobserwowałem, że NIPy charakteryzowały się na kompleksowo wyższymi wartościami  $k_2$  niż MIPy, co wskazało na szybszy przebieg adsorpcji nieselektywnej, zachodzącej głównie na powierzchni adsorbentu. W przypadku MIPów proces adsorpcji przebiegał wolniej, co związane było prawdopodobnie z koniecznością dyfuzji cząsteczek 2,4-D do selektywnych miejsc wiążących oraz z bardziej specyficznym charakterem oddziaływań pomiędzy analitem a strukturą materiału zawierającego odciski molekularne. Nie zaobserwowałem jednoznacznej korelacji pomiędzy stopniem modyfikacji GLY a wartościami  $k_2$ , co wskazało, że obecność dodatkowych grup funkcyjnych nie miała dominującego wpływu na szybkość adsorpcji. Z badań wynika również, że materiały sieciowane NGDE wykazywały zazwyczaj wyższe wartości  $k_2$  niż analogiczne polimery sieciowane za pomocą BDE. Jak pokazały wyniki izoterm materiały sieciowane za pomocą NGDE wykazały również mniejszą całkowitą pojemność adsorpcyjną, co może oznaczać mniejszą liczbę efektywnych miejsc wiążących w materiałach sieciowanych NGDE oraz większym udziałem adsorpcji nieselektywnej, która zachodzi szybciej niż adsorpcja selektywna.

## Termodynamika

Analiza termodynamiczna adsorpcji 2,4-D obejmowała ocenę wpływu temperatury na efektywność wiązania analitu przez MIPy i NIPy oraz wyznaczenie podstawowych parametrów termodynamicznych, takich jak  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta G$ . Badania przeprowadziłem w temperaturach 20, 40 i 60 °C, co pozwoliło określić zależność pomiędzy temperaturą procesu a pojemnością adsorpcyjną otrzymanych materiałów. Dodatkowo wartości  $\Delta H$  uzyskane dla wszystkich adsorbentów wskazały, że adsorpcja 2,4-D miała charakter endotermiczny, a więc wzrost temperatury sprzyjał zwiększeniu efektywności procesu. Zależność tę potwierdziły również izoterm adsorpcji wyznaczone w różnych temperaturach, ponieważ najwyższe wartości pojemności adsorpcyjnej uzyskałem przy 60°C zarówno dla NIPów, jak i dla MIPów (Rysunek

16). Ujemne wartości  $\Delta G$  świadczyły o samorzutnym charakterze adsorpcji, a wzrost wartości bezwzględnej entalpii swobodnej wraz ze wzrostem temperatury wskazywał, że podwyższenie temperatury zwiększało było korzystne energetycznie. Istotne znaczenie miały także wysokie wartości  $\Delta S$ , które w połączeniu z dodatnimi wartościami  $\Delta H$  oraz ujemnymi wartościami  $\Delta G$  sugerowały, że adsorpcja 2,4-D była procesem w znacznym stopniu kontrolowanym entropowo. Taki charakter procesu można powiązać przede wszystkim z uwalnianiem cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchni adsorbentu i z miejsc wiążących podczas oddziaływania 2,4-D z materiałem, co prowadziło do wzrostu nieuporządkowania układu. Kolejnym zagadnieniem badawczym był modyfikacji glicydołem na wartości  $\Delta G$ . Zwiększenie stopnia funkcjonalizacji powodowało przesunięcie wartości  $\Delta G$  w kierunku mniej ujemnym, co oznaczało zmniejszenie samorzutności adsorpcji zarówno w przypadku NIPów, jak i MIPów. Dla materiałów sieciowanych przy użyciu BDE wzrost zawartości grup hydroksylowych wiązał się ze wzrostem wartości  $\Delta H$ , co wskazywało na większy udział efektów energetycznych w procesie wiązania 2,4-D.



Rys.16. Izotermi adsorpcji otrzymane dla próbek o stopniu funkcjonalizacji glicydołem 30% dla: a) NIPów, b) MIPów.

### Wpływ wartości pH na adsorpcję

Badanie wpływu pH na adsorpcję 2,4-D przeprowadziłem w zakresie pH 4-10, ponieważ poza tym przedziałem obserwowano stopniową hydrolizę materiałów, co uniemożliwiało wiarygodną interpretację wyników. Najwyższą efektywność adsorpcji uzyskałem przy pH 6 zarówno dla MIPów, jak i NIPów. W całym analizowanym zakresie pH materiały posiadające odcisk molekularny wykazywały wyraźnie wyższe wartości  $q_{eq}$  niż odpowiadające im NIPy.

Zwiększenie stopnia funkcjonalizacji glicydołem prowadziło do obniżenia pojemności adsorpcyjnej, natomiast zastosowanie BDE jako czynnika sieciującego sprzyjało uzyskaniu wyższych wartości  $q_{eq}$  w porównaniu z analogicznymi materiałami sieciowanymi NGDE. Dla NIPów znaczący spadek adsorpcji przy pH 4 można powiązać z protonacją powierzchni adsorbentu, która ograniczała efektywność nieselektywnego wiązania 2,4-D. W przypadku MIPów obniżenie pH do 4 miało mniejszy wpływ na adsorpcję, co sugeruje większą stabilność oddziaływań w obrębie selektywnych miejsc wiążących. Pogorszenie właściwości adsorpcyjnych MIPów wystąpiło natomiast w warunkach najbardziej zasadowych przy pH 10, co wynikało prawdopodobnie ze zmiany formy 2,4-D i zmniejszenia jej komplementarności względem miejsc wiążących.

### **Selektywność oraz cykle adsorpcji/desorpcji**

Selektywność określiłem na podstawie konkurencyjnej adsorpcji 2,4-D oraz jego analogowi molekularnemu (2,4,5-T) z roztworu równomolowego, co umożliwiło porównanie efektywności wiązania obu analitów przez MIPy oraz NIPy. W przypadku NIPów wartości współczynnika selektywności były relatywnie niskie i mieściły się w wąskim zakresie, co wskazywało na nieselektywny charakter oddziaływań powierzchniowych. Znacznie wyższe wartości uzyskałem dla MIPów, co potwierdziło istotny wpływ obecności selektywnych miejsc wiążących na rozpoznawanie 2,4-D. Wzrost stopnia funkcjonalizacji glicydołem prowadził do systematycznego zwiększenia selektywności, a najwyższą wartość współczynnika selektywności odnotowano dla materiału o najwyższym stopniu funkcjonalizacji (Tabela 3), co wskazuje, że obecność grup hydroksylowych sprzyjała tworzeniu miejsc wiążących bardziej komplementarnych względem 2,4-D. Jednocześnie materiały sieciowane BDE wykazywały korzystniejsze właściwości selektywne niż analogiczne materiały sieciowane NGDE. W badaniach cyklicznych przeanalizowałem stabilność adsorpcyjną materiałów podczas pięciu kolejnych cykli adsorpcji i desorpcji. Po pięciu cyklach spadek pojemności adsorpcyjnej nie przekroczył 10%, zarówno dla MIPów, jak i NIPów, co świadczyło o wysokiej stabilności strukturalnej otrzymanych adsorbentów oraz o zachowaniu ich właściwości sorpcyjnych po usunięciu zaadsorbowanego analitu.

Tab.3. Otrzymane współczynniki selektywności dla badanych materiałów.

| Adsorbent      | Współczynnik selektywności |
|----------------|----------------------------|
| NIP-PEI-BDE    | 1,36                       |
| NIP-PEI-NGDE   | 1,32                       |
| NIP-GLY10-BDE  | 1,19                       |
| NIP-GLY10-NGDE | 1,34                       |
| NIP-GLY20-BDE  | 1,55                       |
| NIP-GLY20-NGDE | 1,60                       |
| NIP-GLY30-BDE  | 1,45                       |
| NIP-GLY30-NGDE | 1,41                       |
| MIP-PEI-BDE    | 3,44                       |
| MIP-PEI-NGDE   | 3,35                       |
| MIP-GLY10-BDE  | 4,14                       |
| MIP-GLY10-NGDE | 4,04                       |
| MIP-GLY20-BDE  | 4,70                       |
| MIP-GLY20-NGDE | 4,41                       |
| MIP-GLY30-BDE  | 5,40                       |
| MIP-GLY30-NGDE | 5,11                       |

### Badania FAPA-MS i analiza próbek środowiskowych

Badania FAPA-MS wraz ukierunkowane były na ocenę przydatności otrzymanych MIPów i NIPów jako selektywnych materiałów sorpcyjnych umożliwiających bezpośrednią ilościową analizę 2,4-D w warunkach środowiskowych. Najbardziej intensywny sygnał 2,4-D zaobserwowałem przy m/z 219 w trybie ujemnym, natomiast zintegrowane wartości EIC wykorzystałem jako podstawę analizy ilościowej. Wartości LOD uzyskane dla NIPów były o jeden rząd wielkości niższe niż w przypadku bezpośredniej analizy roztworu 2,4-D, dla którego LOD wynosił około  $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Dla większości MIPów w wodzie DI oraz wodzie kranowej osiągnięto LOD na poziomie około  $0,030 \mu\text{mol L}^{-1}$ , co odpowiadało około 200-krotnej poprawie względem analizy czystego roztworu 2,4-D i około 20-krotnej poprawie

względem NIPów. W przypadku wody źródlanej parametry oznaczania uległy częściowemu pogorszeniu, a dla większości MIPów wartość LOD wynosiła około  $0,060 \mu\text{mol L}^{-1}$ , co można powiązać z obecnością składników matrycy, zwłaszcza soli nieorganicznych. Zakresy liniowości potwierdziły możliwość ilościowego oznaczania 2,4-D w szerokim zakresie stężeń, przy czym dolna granica zakresu liniowości odpowiadała wartości LOD wyznaczonej dla danego materiału i danej matrycy. Górna granica zakresu liniowości była jednakowa dla wszystkich analizowanych układów i wynosiła  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ , co wskazywało, że ograniczenie zakresu pomiarowego wynikało przede wszystkim z ograniczeń aparaturowych związanych z przesyleniem pułapki jonowej, a nie z utraty zdolności sorpcyjnych badanych materiałów. Szczególnie niższą skuteczność oznaczania dla próbek MIPów o najwyższym stopniu funkcjonalizacji można powiązać z jego mniejszą maksymalną pojemnością adsorpcyjną, obserwowaną wcześniej w badaniach izoterm. Dodatkowo przeanalizowałem próbki wody rzecznej pobrane z Warty i wzbogacone znaną ilością 2,4-D, co pozwoliło ocenić potencjalne zastosowanie metody w warunkach rzeczywistej matrycy środowiskowej. Uzyskane wartości odzysku mieściły się w granicach około 95-106%, co potwierdziło dobrą dokładność metody. Wyniki badań FAPA-MS przedstawiono w poniższej tabeli (Tabela 4).

Tab.4. Wyniki badań FAPA-MS otrzymane dla analitu 2,4-D.

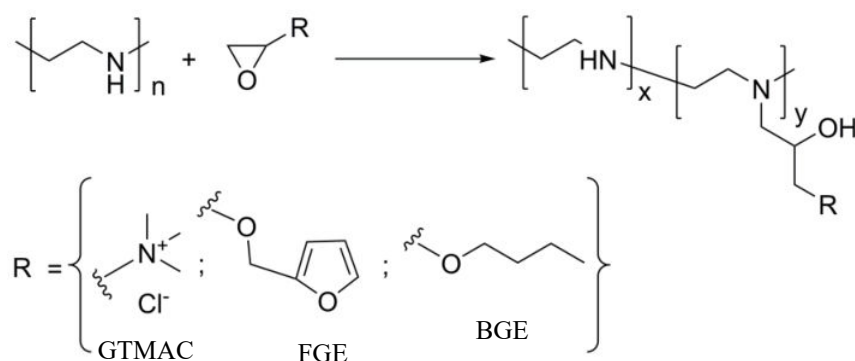
| Adsorbent                  | Woda DI                           |  | Woda kranowa                      |  | Woda źródlana                     |  |
|----------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|
|                            | LOD<br>[ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] | Zakres<br>liniowości<br>[ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] | LOD<br>[ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] | Zakres<br>liniowości<br>[ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] | LOD<br>[ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] | Zakres<br>liniowości<br>[ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] |
| <b>Roztwór 2,4-D</b>       | 6                                 | 6-300  | 6                                 | 6-300  | 6                                 | 27,1-300   |
| <b>NIP-PEI-BDE</b>         | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>NIP-PEI-NGDE</b>        | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>NIP-GLY10-BDE</b>       | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>NIP-GLY10-<br/>NGDE</b> | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>NIP-GLY20-BDE</b>       | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>NIP-GLY20-<br/>NGDE</b> | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>NIP-GLY30-BDE</b>       | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>NIP-GLY30-<br/>NGDE</b> | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  | 0,6                               | 0,6-300  |
| <b>MIP-PEI-BDE</b>         | 0,03                              | 0,03-300   | 0,03                              | 0,03-300   | 0,06                              | 0,06-300   |
| <b>MIP-PEI-NGDE</b>        | 0,03                              | 0,03-300   | 0,03                              | 0,03-300   | 0,06                              | 0,06-300   |
| <b>MIP-GLY10-BDE</b>       | 0,03                              | 0,03-300   | 0,03                              | 0,03-300   | 0,06                              | 0,06-300   |

|                       |      |          |      |          |      |          |
|-----------------------|------|----------|------|----------|------|----------|
| <b>MIP-GLY10-NGDE</b> | 0,03 | 0,03-300 | 0,03 | 0,03-300 | 0,06 | 0,06-300 |
| <b>MIP-GLY20-BDE</b>  | 0,03 | 0,03-300 | 0,03 | 0,03-300 | 0,06 | 0,06-300 |
| <b>MIP-GLY20-NGDE</b> | 0,03 | 0,03-300 | 0,03 | 0,03-300 | 0,06 | 0,06-300 |
| <b>MIP-GLY30-BDE</b>  | 0,03 | 0,03-300 | 0,03 | 0,03-300 | 0,06 | 0,06-300 |
| <b>MIP-GLY30-NGDE</b> | 0,06 | 0,06-300 | 0,06 | 0,06-300 | 0,06 | 0,06-300 |

## 6.2. Podsumowanie pracy P2

### Syntezy

Publikacja P2 koncentrowała się na określeniu wpływu różnych grup funkcyjnych, którymi była modyfikowana PEI, na jej własności adsorpcyjne i możliwości utworzenia materiałów z odciskiem molekularnym. W pracy jako szablon wybrałem herbicyd 2,4,5-T. PEI zmodyfikowałem trzema odczynnikami z grup epoksydów: FGE, BGE oraz GTMAC (Rysunek 17). Dobór tych związków umożliwił wprowadzenie odpowiednio grup furfurylowych, n-butylowych oraz trimetyloamoniowych. Stopień funkcjonalizacji ustaliłem na poziomie 20%.



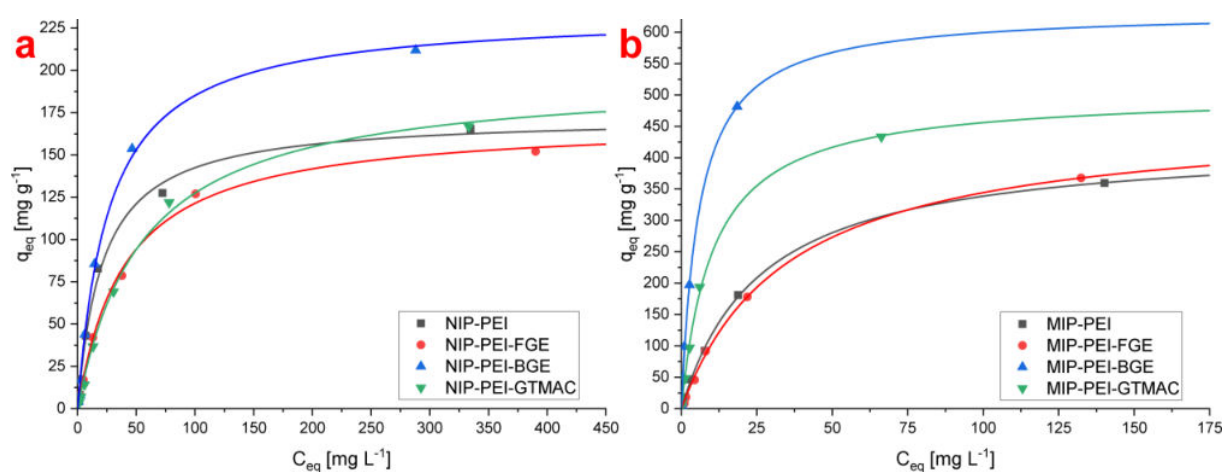
Rys.17. Schemat funkcjonalizacji PEI za pomocą trzech różnych związków epoksydowych.

Po zakończeniu funkcjonalizacji każdy wariant PEI poddałem sieciowaniu za pomocą BDE w obecności 2,4,5-T jako cząsteczki wzorca.

### Izotermy adsorpcji

Izotermy adsorpcji wyznaczyłem w celu porównania pojemności sorpcyjnej poszczególnych materiałów oraz określenia wpływu rodzaju funkcjonalizacji PEI na efektywność wiązania 2,4,5-T w warunkach równowagowych. Dane doświadczalne zestawilem z modelami Langmuira, Freundlicha i Sipsa, co umożliwiło bardziej szczegółową ocenę charakteru adsorpcji na NIPach oraz MIPach. W przypadku większości NIPów model Langmuira opisywał

wyniki bardzo dobrze, a wartości  $R^2$  przekraczały 0,99; jedynie dla próbki NIPu modyfikowanej FGE dopasowanie było nieco słabsze. Dla MIPów wartości  $R^2$  były bardziej zróżnicowane, co wskazywało na większą złożoność procesu i współwystępowanie adsorpcji powierzchniowej oraz oddziaływań w obrębie miejsc z wnęką molekularną. Wartości  $q_m$  wyznaczone dla MIPów były od około 2,15 do 2,87 razy wyższe niż dla odpowiadających im NIPów, co potwierdziło skuteczność utworzenia selektywnych miejsc wiążących. Najwyższą maksymalną pojemność adsorpcyjną uzyskałem dla próbki MIPu modyfikowaną BGE, dla którego  $q_m$  wynosiło 685 mg g<sup>-1</sup>. Zwiększenie hydrofobowości materiału po wprowadzeniu grup n-butylowych okazało się szczególnie korzystne dla adsorpcji 2,4,5-T, natomiast funkcjonalizacja FGE nie powodowała istotnej poprawy względem niemodyfikowanego PEI. Wprowadzenie GTMAC również zwiększało pojemność adsorpcyjną, jednak efekt ten był słabszy niż w przypadku BGE. Model Freundlicha dostarczył dodatkowych informacji o niejednorodności procesu, zwłaszcza dla MIP-PEI-BGE, natomiast model Sipsa dawał bardzo wysokie wartości  $R^2$  i wartości  $q_m$  zbliżone do uzyskanych z modelu Langmuira. Łącznie wyniki te wskazały, że funkcjonalizacja PEI istotnie modyfikowała zarówno pojemność, jak i powinowactwo miejsc wiążących do 2,4,5-T. Wyznaczone izotermy zilustrowane są poniżej (Rysunek 18).



Rys.18. Izotermy adsorpcji 2,4,5-T na powierzchni: a) NIPów, b) MIPów.

## Kinetyka adsorpcji

Kinetykę adsorpcji przeanalizowałem na podstawie zmian stężenia 2,4,5-T w czasie, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Dane kinetyczne dopasowałem do modeli pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, co pozwoliło określić, który opis lepiej odzwierciedla przebieg wiązania analitu przez otrzymane adsorbenty. Wartości  $R^2$  były zasadniczo wyższe dla modelu pseudo-drugiego rzędu, dlatego parametr  $k_2$  uznałem za bardziej miarodajny do porównania szybkości procesu. NIPy charakteryzowały się wyższymi wartościami  $k_2$  niż odpowiadające im MIPy, co wskazywało na szybszy przebieg adsorpcji nieselektywnej, zachodzącej przede wszystkim na powierzchni materiału. W MIPach proces był wolniejszy, ponieważ wymagał dodatkowo dyfuzji cząsteczek 2,4,5-T do miejsc wiążących oraz utworzenia bardziej specyficznych oddziaływań z układem funkcjonalnym odcisku molekularnego. Porównanie materiałów różniących się typem funkcjonalizacji nie wykazało jednoznacznej zależności pomiędzy wartościami  $k_2$  a maksymalną pojemnością adsorpcyjną wyznaczoną z izoterm. Oznacza to, że szybkość wiązania 2,4,5-T była kontrolowana przez inne czynniki niż sama liczba miejsc wiążących, między innymi dostępność przestrzenną wnek oraz charakter migracji analitu w obrębie sieci polimerowej.

## Termodynamika

Badania termodynamiki pozwoliły określić, w jaki sposób temperatura wpływa na adsorpcję 2,4,5-T oraz jakie czynniki energetyczne decydują o przebiegu procesu. Eksperymenty wykonałem w temperaturach 20, 40 i 60°C, a na podstawie uzyskanych danych obliczyłem wartości  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  oraz  $\Delta G$ . Dla wszystkich badanych adsorbentów wartości  $\Delta H$  były ujemne, co świadczyło o egzotermicznym charakterze adsorpcji. Funkcjonalizacja PEI wyraźnie wpływała na efekt entalpowy, przy czym materiały modyfikowane wykazywały silniejsze efekty energetyczne niż układy oparte na niemodyfikowanym PEI. Dodatnie wartości  $\Delta S$  wskazywały na wzrost nieuporządkowania układu w trakcie adsorpcji, prawdopodobnie związany z uwalnianiem cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchni adsorbentu i z otoczenia analitu. Ujemne wartości  $\Delta G$  potwierdziły samorzutny charakter procesu, a ich porównanie z parametrami izoterm wskazało, że większa pojemność adsorpcyjna wiązała się z bardziej korzystnym przebiegiem termodynamicznym. Wraz ze wzrostem temperatury adsorpcja stawała się bardziej samorzutna, jednak zasadniczą siłą napędową procesu pozostawały korzystne zmiany entalpii wspierane przez dodatni wkład entropowy.

## Wpływ wartości pH na adsorpcję

Wpływ pH na adsorpcję 2,4,5-T zbadalem w zakresie pH 2-10, ponieważ poza tym przedziałem stabilność materiałów była ograniczona przez możliwość degradacji wskutek hydrolizy. Najwyższe wartości  $q_{eq}$  uzyskałem przy pH 4 zarówno dla NIPów, jak i MIPów, co wskazuje, że umiarkowanie kwaśne środowisko najkorzystniej sprzyjało oddziaływaniom pomiędzy 2,4,5-T a grupami aminowymi obecnymi w strukturze adsorbentów. Przy pH 2 nadmierna protonacja grup aminowych ograniczała efektywność wiązania, natomiast przy pH 6 i wyższym stopień protonacji był prawdopodobnie niewystarczający do utrzymania równie silnych oddziaływań z analitem. W całym analizowanym zakresie pH najwyższą zdolność adsorpcyjną wykazywały materiały modyfikowane BGE, a następnie GTMAC, co pozostawało zgodne z trendami wyznaczonymi na podstawie izoterm Langmuira.

## Selektywność oraz cykle adsorpcji/desorpcji

Selektywność materiałów oceniłem w dwóch komplementarnych układach, aby zweryfikować, czy obecność odcisku molekularnego rzeczywiście zwiększa preferencję względem 2,4,5-T (Tabela 5). W pierwszym wariantcie zastosowałem równomolową mieszaninę 2,4,5-T i jego analogu (MCPA). W przypadku MIPów wartości współczynnika selektywności były znacznie wyższe, co potwierdziło udział specyficznych miejsc wiążących w rozpoznawaniu analitu. Najkorzystniejszy wynik uzyskałem dla próbki modyfikowanej BGE, co wskazuje, że wprowadzenie grup n-butyłowych nie tylko zwiększyło pojemność adsorpcyjną, lecz także poprawiło selektywność względem 2,4,5-T. Warto zauważyć, że GTMAC zwiększał pojemność adsorpcyjną, ale nie prowadził do analogicznej poprawy selektywności, co sugeruje, że obecność dodatkowych grup jonowych nie była w tym przypadku równie korzystna jak wzrost hydrofobowości materiału.

Tab.5. Współczynniki selektywności wyznaczone dla układu 2,4,5-T/MCPA.

| Adsorbent            | Współczynnik selektywności |
|----------------------|----------------------------|
| <b>NIP-PEI</b>       | 0,955                      |
| <b>NIP-PEI-FGE</b>   | 0,947                      |
| <b>NIP-PEI-BGE</b>   | 1,10                       |
| <b>NIP-PEI-GTMAC</b> | 0,932                      |
| <b>MIP-PEI</b>       | 2,42                       |
| <b>MIP-PEI-FGE</b>   | 2,57                       |
| <b>MIP-PEI-BGE</b>   | 3,17                       |
| <b>MIP-PEI-GTMAC</b> | 2,55                       |

Drugim badanym związkiem pod kątem selektywności była kurkumina. Częsteczka ta została wybrana aby sprawdzić w jakim stopniu zmieni się współczynnik selektywności, gdy zostanie użyty analog o znacznie odmiennej strukturze w stosunku do molekuly wzorca. Dla obu związków wyznaczyłem także wartość IF. Dla 2,4,5-T wartości IF mieściły się w zakresie 2,176-2,599, natomiast dla kurkuminy wynosiły jedynie 1,034-1,246 (Tabela 6). Oznacza to, że MIPy wykazywały znacznie silniejsze powinowactwo do cząsteczki zastosowanej jako szablon. Najwyższy współczynnik selektywności ponownie otrzymałem dla MIPu modyfikowanego BGE, co potwierdziło szczególnie korzystny wpływ funkcjonalizacji BGE na właściwości rozpoznające materiału. Stabilność MIPów sprawdziłem w pięciu kolejnych cyklach adsorpcji i desorpcji. Maksymalny spadek wartości  $q_{eq}$  nie przekraczał 13% wartości początkowej, co świadczyło o trwałości struktury polimerowej oraz zachowaniu zdolności sorpcyjnej po regeneracji.

Tab.6. Wartości IF oraz współczynniki selektywności wyznaczone dla 2,4,5-T i kurkuminy.

| Adsorbent     | IF <sub>2,4,5-T</sub> | IF <sub>kurkumina</sub> | Współczynnik selektywności |
|---------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------|
| MIP-PEI       | 2,176                 | 1,180                   | 1,844                      |
| MIP-PEI-FGE   | 2,416                 | 1,120                   | 2,157                      |
| MIP-PEI-BGE   | 2,271                 | 1,034                   | 2,196                      |
| MIP-PEI-GTMAC | 2,599                 | 1,246                   | 2,085                      |

### Badania FAPA-MS i analiza próbek środowiskowych

W tej pracy badawczej sygnał dla 2,4,5-T monitorowałem przy  $m/z$  253 w trybie ujemnym, a wartości EIC wykorzystałem następnie do analizy ilościowej. Bezpośrednia analiza roztworu 2,4,5-T dawała LOD równy  $3,91 \mu\text{mol L}^{-1}$ , natomiast zastosowanie NIPów obniżało tę wartość do  $0,391 \mu\text{mol L}^{-1}$ , co wynikało z nieselektywnej adsorpcji analitu na powierzchni polimerów. Znaczną poprawę uzyskałem dla MIPów, dla których LOD wynosił  $0,0782 \mu\text{mol L}^{-1}$ , z wyjątkiem próbki modyfikowanej BGE, gdzie osiągnięto  $0,0391 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Tabela 7). Najbardziej korzystny wynik analityczny można uzasadnić poprzednimi eksperymentami, gdzie materiał ten cechował się najwyższą pojemnością adsorpcyjną i najwyższą selektywnością. Zakres liniowości rozpoczynał się od wartości LOD właściwej dla danego układu i kończył przy  $78,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Tab.7. Wyniki FAPA-MS uzyskane dla 2,4,5-T po przeliczeniu jednostek na  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

| Adsorbent              | LOD [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] | Zakres liniowości [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] |
|------------------------|--------------------------------|--|
| <b>Roztwór 2,4,5-T</b> | 3,91                           | 3,91 - 78,2                                  |
| <b>NIP-PEI</b>         | 0,391                          | 0,391 - 78,2                                 |
| <b>NIP-PEI-FGE</b>     | 0,391                          | 0,391 - 78,2                                 |
| <b>NIP-PEI-BGE</b>     | 0,391                          | 0,391 - 78,2                                 |
| <b>NIP-PEI-GTMAC</b>   | 0,391                          | 0,391 - 78,2                                 |
| <b>MIP-PEI</b>         | 0,0782                         | 0,0782 - 78,2                                |
| <b>MIP-PEI-FGE</b>     | 0,0782                         | 0,0782 - 78,2                                |
| <b>MIP-PEI-BGE</b>     | 0,0391                         | 0,0391 - 78,2                                |
| <b>MIP-PEI-GTMAC</b>   | 0,0782                         | 0,0782 - 78,2                                |

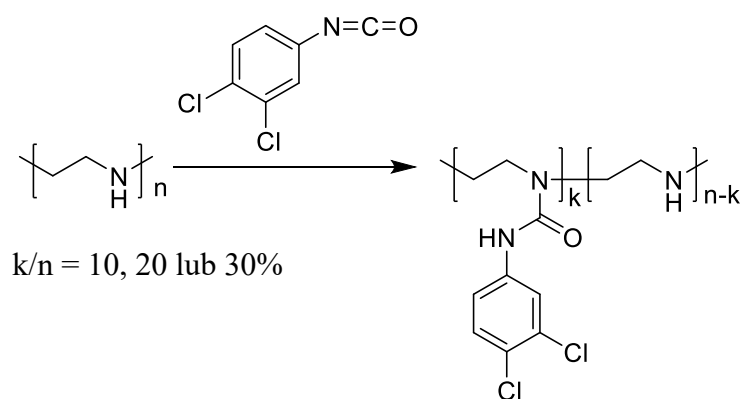
Opracowaną procedurę zastosowałem następnie do oznaczania 2,4,5-T w próbkach wody rzecznej pobranych z Warty. Próbki po filtracji wzbogaciłem analitem do stężeń 39,1, 3,91 oraz 0,391  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , a następnie wprowadziłem do nich MIPy. Po ustaleniu równowagi sorpcyjnej wykonałem analizy i porównałem z wynikami otrzymanymi dla próbek 2,4,5-T. W przypadku pomiarów wykonanych tego samego dnia odzyski mieściły się w zakresie 95,9-108,3%, natomiast dla analiz powtarzanych w kolejnych dniach wynosiły 95,7-104,2%. Maksymalna różnica względem wartości rzeczywistej nie przekraczała 8,3%, a wartości RSD pozostawały poniżej 6,0% dla serii pomiarów wykonanych w tym samym dniu oraz poniżej 8,6% dla pomiarów prowadzonych w różnych dniach.

### 6.3. Podsumowanie pracy P3

#### Syntezy

Publikacja P3 dotyczyła opracowania dwufunkcyjnych materiałów polimerowych opartych na LPEI, przeznaczonych jednocześnie do selektywnej adsorpcji pikloramu i diklofenaku. W celu zwiększenia zdolności rozpoznawania molekularnego PEI poddałem wcześniejszej funkcjonalizacji za pomocą 3,4-DCPI, wprowadzając do struktury polimeru grupy dichlorofenyłowe połączone z łańcuchem głównym przez ugrupowania mocznikowe. Tak zaprojektowana modyfikacja miała na celu wzmocnienie oddziaływań hydrofobowych, oraz aromatycznych pomiędzy matrycą polimerową a analitami.

Przygotowałem serie polimerów o nominalnym stopniu funkcjonalizacji wynoszącym 0, 10, 20 i 30% (Rysunek 19). Następnie każdy wariant PEI wykorzystałem do otrzymania dwóch serii materiałów: MIPów z odciskiem molekularnym pikloramu oraz z odciskiem molekularnym diklofenaku. Sieciowanie prowadziłem z użyciem BDE, natomiast materiały kontrolne bez odcisku molekularnego otrzymałem w analogicznych warunkach, ale bez dodatku cząsteczki wzorca. Dodatkowo przygotowałem klasyczne materiały metakrylanowe oparte na MAA i EGDMA, które posłużyły jako punkt odniesienia do oceny przewagi układu opartego na funkcjonalizowanym PEI. Przygotowane materiały zestawione zostały w poniższej tabeli (Tabela 8).



Rys.19. Schemat funkcjonalizacji PEI za pomocą 3,4-DCPI.

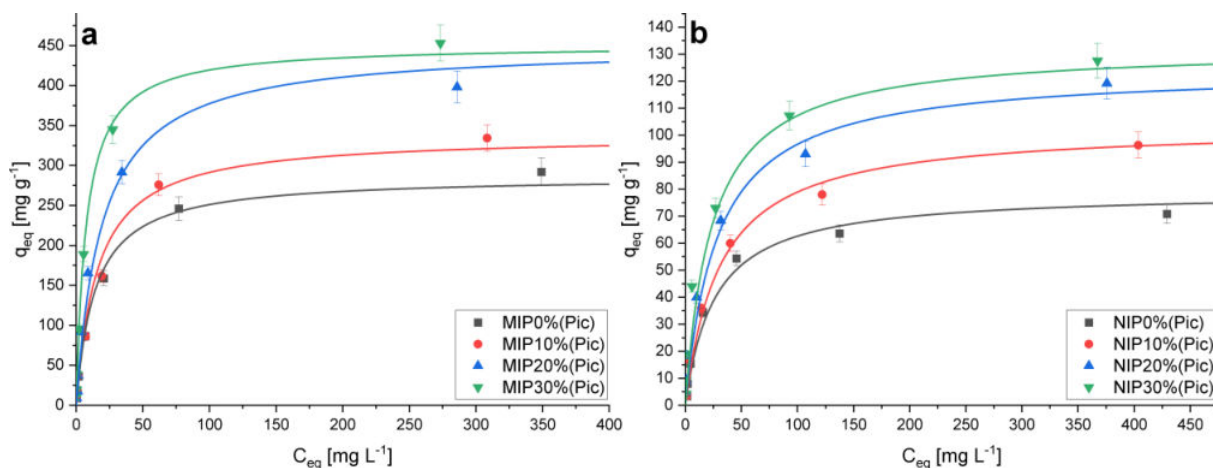
Tab.8. Zestawienie serii materiałów otrzymanych w pracy P3.

| Seria materiałów            | Anality użyte jako wzorzec | Stopień funkcjonalizacji 3,4-DCPI [%] |
|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| <b>MIP 0-30% (Pic)</b>      | pikloram                   | 0, 10, 20, 30                         |
| <b>NIP 0-30% (Pic)</b>      | -                          | 0, 10, 20, 30                         |
| <b>MIP 0-30% (Diclo)</b>    | diklofenak                 | 0, 10, 20, 30                         |
| <b>NIP 0-30% (Diclo)</b>    | -                          | 0, 10, 20, 30                         |
| <b>MIP-PMMA (Pic/Diclo)</b> | pikloram lub diklofenak    | -                                     |

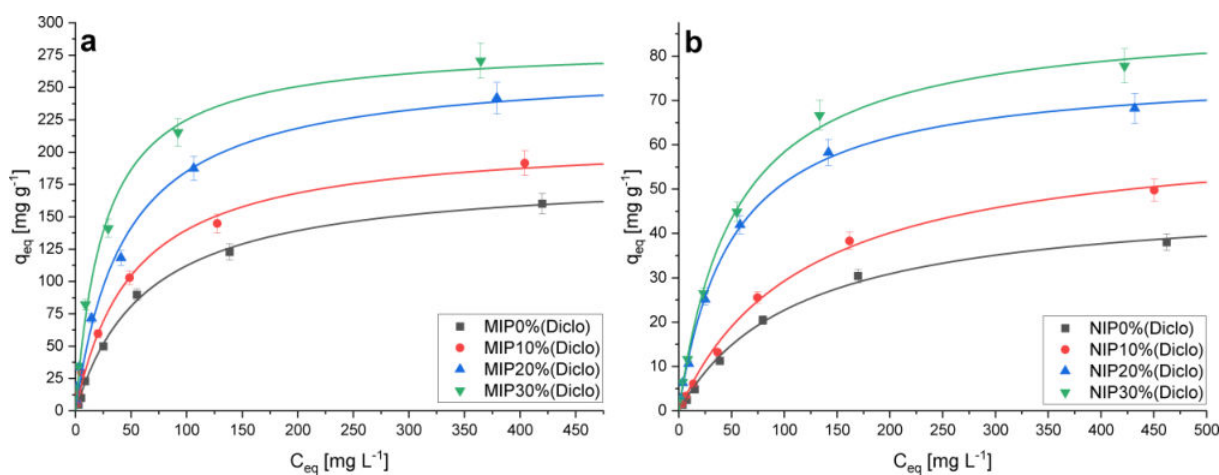
Zastosowanie 3,4-DCPI umożliwiło wprowadzenie do struktury PEI fragmentów aromatycznych zawierających atomy chloru, a więc elementów strukturalnie powiązanych z badanymi związkami.

## Izotermy adsorpcji

W badaniach izoterm adsorpcji oceniono zdolność otrzymanych materiałów do wiązania pikloramu i diklofenaku w warunkach równowagowych. Dane eksperymentalne dopasowano do modeli Langmuira, Freundlicha oraz Sipsa. Najwyższą zgodność z wynikami uzyskano dla modelu Langmuira, dla którego wartości  $R^2$  dla wszystkich badanych układów przekraczały 0,99. Izotermy dla pikloramu (Rysunek 20) oraz diklofenaku (Rysunek 21) przedstawiono poniżej. Wprowadzenie 3,4-DCPI wyraźnie poprawiało parametry adsorpcyjne. Dla pikloramu wartość  $q_m$  wzrosła od 315 mg g<sup>-1</sup> dla MIPu niemodyfikowanego do 466 mg g<sup>-1</sup> dla MIPu o najwyższym stopniu funkcjonalizacji. Dla diklofenaku od 189 do 282 mg g<sup>-1</sup>. Analogiczny, choć znacznie słabszy, wzrost obserwowano również dla NIPów. Materiały z odciskiem molekularnym zachowywały jednak wyraźną przewagę nad NIPami, osiągając zwykle około trzykrotnie lub czterokrotnie większe pojemności całkowite. Najkorzystniejsze właściwości uzyskano dla materiałów o najwyższym stopniu funkcjonalizacji. W przypadku pikloramu szczególnie wysoką wartość stałej Langmuira odnotowano dla próbki MIPu o stopniu funkcjonalizacji 30%. Dla diklofenaku zależność była bardziej regularna, ponieważ wraz ze wzrostem udziału 3,4-DCPI systematycznie zwiększały się zarówno pojemność adsorpcyjna, jak i powinowactwo do analitu. Model Freundlicha dawał słabsze dopasowanie niż model Langmuira, dlatego jego parametry potraktowano jedynie jako uzupełniające. Model Sipsa również dobrze opisywał dane, jednak jego wyznaczone parametry sprowadzały się w praktyce do izoterm Langmuira. Porównanie z klasycznymi materiałami metakrylanowymi wykazało natomiast znaczną przewagę funkcjonalizowanego PEI: MIP-PMMA dla pikloramu osiągnął jedynie 28,6 mg g<sup>-1</sup> a MIP-PMMA dla diklofenaku 42,8 mg g<sup>-1</sup>, czyli wielokrotnie mniej niż odpowiadające im materiały oparte na PEI (Tabela 9).



Rys.20. Izotermie adsorpcji pikloramu na powierzchni materiałów na bazie LPEI: a) MIPów, b) NIPów.



Rys.21. Izotermie adsorpcji diklofenaku na powierzchni materiałów na bazie LPEI: a) MIPów, b) NIPów.

Tab.9. Najważniejsze wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej wyznaczone z modelu Langmuira.

| Adsorbent             | Anality    | $q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ] | R <sup>2</sup> modelu Langmuira |
|-----------------------|------------|-----------------------------|---------------------------------|
| <b>MIP0% (Pic)</b>    | pikloram   | 315 ± 18                    | 0,998                           |
| <b>MIP30% (Pic)</b>   | pikloram   | 466 ± 28                    | 0,999                           |
| <b>NIP0% (Pic)</b>    | pikloram   | 74,1 ± 5,4                  | 0,998                           |
| <b>NIP30% (Pic)</b>   | pikloram   | 137 ± 8                     | 0,996                           |
| <b>MIP0% (Diclo)</b>  | diklofenak | 189 ± 11                    | 0,993                           |
| <b>MIP30% (Diclo)</b> | diklofenak | 282 ± 17                    | 0,995                           |
| <b>NIP0% (Diclo)</b>  | diklofenak | 49,3 ± 2,9                  | 0,993                           |

|                         |            |            |       |
|-------------------------|------------|------------|-------|
| <b>NIP30% (Diclo)</b>   | diklofenak | 88,5 ± 5,3 | 0,995 |
| <b>MIP-PMMA (Pic)</b>   | pikloram   | 28,6 ± 1,7 | 0,996 |
| <b>MIP-PMMA (Diclo)</b> | diklofenak | 42,8 ± 2,5 | 0,998 |

## Kinetyka adsorpcji

Kinetykę adsorpcji przeanalizowano na podstawie zmian stężenia analitu w czasie, a uzyskane dane dopasowano do modeli pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. W odróżnieniu od wcześniejszych układów badanych dla innych herbicydów, w tej pracy lepszą zgodność z wynikami eksperymentalnymi uzyskano dla modelu pseudo-pierwszego rzędu. Potwierdzały to wyższe wartości  $R^2$  w porównaniu z modelem pseudo-drugiego rzędu, zwłaszcza dla adsorpcji pikloramu na MIPach. Z tego względu parametr  $k_1$  przyjęto jako podstawowy wskaźnik szybkości wiązania analitów przez otrzymane materiały. Wartości  $k_1$  rosły wraz ze wzrostem stopnia funkcjonalizacji 3,4-DCPI, co wskazuje, że wprowadzenie ugrupowań dichlorofenylowych nie tylko zwiększało pojemność adsorpcyjną, ale także przyspieszało dochodzenie układu do równowagi. MIPy wykazywały zwykle większe wartości  $k_1$  niż odpowiadające im NIPy, jednak różnice kinetyczne były mniej wyraźne niż różnice w wartościach  $q_m$ . Oznacza to, że obecność odcisku molekularnego w większym stopniu decydowała o liczbie i jakości miejsc wiążących niż o samym tempie adsorpcji. Adsorpcja pikloramu zachodziła szybciej niż adsorpcja diklofenaku, co było zgodne z wyższymi pojemnościami adsorpcyjnymi uzyskanymi dla serii próbek materiałów uzyskanych przy użyciu pikloramu jako szablonu.

## Termodynamika

Analiza termodynamiczna wykazała istotną różnicę pomiędzy mechanizmem adsorpcji na MIPach oraz NIPach. W przypadku wszystkich materiałów z odciskiem molekularnym wartości  $\Delta H$  były ujemne, co wskazywało na egzotermiczny charakter wiązania pikloramu i diklofenaku. Co istotne, wraz ze wzrostem stopnia funkcjonalizacji 3,4-DCPI wartości  $\Delta H$  stawały się bardziej ujemne, co można interpretować jako wzrost udziału korzystnych oddziaływań energetycznych pomiędzy analitem a miejscami wiążącymi. Dla NIPów proces miał natomiast charakter endotermiczny, chociaż większa zawartość 3,4-DCPI zmniejszała niekorzystny udział entalpowy.

Wartości  $\Delta S$  były dodatnie dla wszystkich układów, co oznaczało wzrost nieuporządkowania na granicy faz podczas adsorpcji. Jednocześnie wzrost funkcjonalizacji prowadził do obniżenia

$\Delta S$ , sugerując tworzenie bardziej uporządkowanego środowiska adsorpcyjnego w silnie zmodyfikowanych polimerach. Ujemne wartości  $\Delta G$  potwierdziły samorzutność procesu, a ich przesunięcie w kierunku bardziej ujemnym wraz ze wzrostem temperatury oraz stopnia funkcjonalizacji wskazywało na zwiększenie termodynamicznej korzystności adsorpcji. Dla MIPów wartości bezwzględne wyznaczonych  $\Delta G$  były wyższe niż dla NIPów, co potwierdziło większe powinowactwo selektywnych miejsc wiążących do badanych analitów.

### **Wpływ wartości pH na adsorpcję**

Wpływ pH oceniono w zakresie 2-10, ponieważ obejmuje on warunki typowe dla próbek środowiskowych, a jednocześnie nie prowadzi do nadmiernej degradacji badanych materiałów. Najwyższe wartości  $q_{eq}$  uzyskano przy pH 6 dla obu analitów oraz dla wszystkich serii polimerów. Przesunięcie pH w stronę silnie kwaśną lub silnie zasadową powodowało istotne obniżenie pojemności adsorpcyjnej, zwykle około 2,5-3 razy względem maksimum. Szczególnie niekorzystne okazały się warunki zasadowe, co można powiązać z przejściem pikloramu i diklofenaku w formy anionowe oraz osłabieniem oddziaływań odpowiedzialnych za selektywne wiązanie w miejscach z odciskiem molekularnym. Dla funkcjonalizowanych MIPów serii pikloramu zaobserwowano dodatkowo, że różnice wynikające ze stopnia modyfikacji 3,4-DCPI stawały się mniej widoczne przy pH 4 i niższym oraz przy pH 8 i wyższym. Oznacza to, że poza optymalnym zakresem pH rola ugrupowań dichlorofenylowych w wiązaniu pikloramu była ograniczona. Tego efektu nie obserwowano w takim samym stopniu dla NIPów ani dla układów zawierających diklofenak, gdzie różnice pomiędzy materiałami o różnym stopniu funkcjonalizacji utrzymywały się w szerszym zakresie pH.

### **Selektywność oraz cykle adsorpcji/desorpcji**

Selektywność materiałów oceniono w układach konkurencyjnych, w których badany analit występował razem ze związkiem o zbliżonej strukturze lub podobnym charakterze chemicznym. Dla serii pikloramu zastosowano kwas pikolinowy, natomiast dla serii diklofenakowej wykorzystano aceklofenak, ibuprofen oraz naproksen. Tak dobrany zestaw analogów molekularnych pozwolił sprawdzić, czy otrzymane polimery wykazują rzeczywiste rozpoznawanie molekularne, czy jedynie ogólną preferencję wobec związków hydrofobowych lub zawierających grupę karboksylową. MIPy wykazywały znacznie wyższe współczynniki selektywności niż odpowiadające im NIPy. Dla pikloramu wartości względem kwasu pikolinowego mieściły się w zakresie 5,39-6,14 i rosły wraz ze wzrostem zawartości 3,4-DCPI.

NIPy wykazywały natomiast większe powinowactwo do cząsteczki kwasu pikolinowego, dlatego ich współczynniki selektywności były niższe niż 1. W przypadku diklofenaku najtrudniejszym konkurentem był aceklofenak, dla którego współczynniki selektywności MIPów wynosiły 4,31-5,80. Znacznie większe rozróżnienie uzyskano wobec ibuprofenu i naproksenu, ponieważ cząsteczki te nie zawierają układu 2,6-dichlorodifenyloaminowego charakterystycznego dla diklofenaku. Najwyższą selektywność uzyskał MIP o najwyższym stopniu funkcjonalizacji z serii diklofenaku, osiągając wartość 9,22 względem ibuprofenu i 7,37 względem naproksenu (Tabela 10).

Tab.10 Współczynniki selektywności otrzymane dla badanych materiałów.

| Adsorbent                           | Pikloram/kwas pikolinowy | Diklofenak/aceklofenak | Diklofenak/ibuprofen | Diklofenak/naproksen |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| <b>MIP0%</b><br><b>(Pic/Diclo)</b>  | 5,39                     | 4,31                   | 8,13                 | 6,63                 |
| <b>MIP10%</b><br><b>(Pic/Diclo)</b> | 5,52                     | 4,97                   | 8,49                 | 6,82                 |
| <b>MIP20%</b><br><b>(Pic/Diclo)</b> | 5,97                     | 5,39                   | 8,81                 | 7,04                 |
| <b>MIP30%</b><br><b>(Pic/Diclo)</b> | 6,14                     | 5,80                   | 9,22                 | 7,37                 |
| <b>NIP0%</b>                        | 0,856                    | 1,25                   | 2,61                 | 1,89                 |
| <b>NIP10%</b>                       | 0,822                    | 1,40                   | 2,81                 | 2,01                 |
| <b>NIP20%</b>                       | 0,791                    | 1,58                   | 3,07                 | 2,21                 |
| <b>NIP30%</b>                       | 0,742                    | 1,72                   | 3,19                 | 2,38                 |

W badaniach adsorpcji/desorpcji sprawdzono pięć kolejnych cykli. Po każdym etapie adsorpcji analit usuwano z materiału za pomocą mieszaniny metanolu i kwasu octowego, a następnie ten sam adsorbent wykorzystywano ponownie. Po pięciu cyklach spadek pojemności wynosił około 13%, co potwierdziło dobrą stabilność strukturalną otrzymanych MIPów. Wynik ten jest istotny nie tylko z punktu widzenia analitycznego, lecz także aplikacyjnego, ponieważ pokazuje możliwość regeneracji materiału i jego ponownego wykorzystania w procesach oczyszczania wody.

### **Badania FAPA-MS i analiza próbek środowiskowych**

Do ilościowej interpretacji za pomocą metody FAPA-MS wykorzystano EIC dla jonów o m/z 241 w przypadku pikloramu oraz m/z 296 w przypadku diklofenaku. Zastosowanie materiałów

polimerowych jako selektywnych adsorbentów znacząco poprawiło parametry oznaczania. Dla bezpośredniej analizy roztworu LOD wynosił  $6 \mu\text{mol L}^{-1}$  dla pikloramu i  $7,6 \mu\text{mol L}^{-1}$  dla diklofenaku. Dla funkcjonalizowanych MIPów serii pikloramu uzyskano LOD  $0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ , co odpowiadało 200-krotnej poprawie względem analizy samego roztworu. W przypadku diklofenaku wszystkie MIPy osiągnęły LOD  $0,076 \mu\text{mol L}^{-1}$ , czyli około 100-krotnie niższy niż dla bezpośredniego pomiaru roztworu (Tabela 11).

Tab.11. Wyniki FAPA-MS uzyskane dla pikloramu i diklofenaku.

| Adsorbent                  | LOD [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] | Zakres liniowości [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] |
|----------------------------|--------------------------------|--|
| <b>roztwór pikloramu</b>   | 6                              | 6-60   |
| <b>roztwór diklofenaku</b> | 7,6                            | 7,6-60                                       |
| <b>MIP0% (Pic)</b>         | 0,06                           | 0,06-60                                      |
| <b>MIP10% (Pic)</b>        | 0,03                           | 0,03-60                                      |
| <b>MIP20% (Pic)</b>        | 0,03                           | 0,03-60                                      |
| <b>MIP30% (Pic)</b>        | 0,03                           | 0,03-60                                      |
| <b>NIP0% (Pic)</b>         | 0,6                            | 0,6-60                                       |
| <b>NIP10% (Pic)</b>        | 0,6                            | 0,6-60                                       |
| <b>NIP20% (Pic)</b>        | 0,6                            | 0,6-60                                       |
| <b>NIP30% (Pic)</b>        | 0,6                            | 0,6-60                                       |
| <b>MIP0% (Diclo)</b>       | 0,076                          | 0,076-76                                     |
| <b>MIP10% (Diclo)</b>      | 0,076                          | 0,076-76                                     |
| <b>MIP20% (Diclo)</b>      | 0,076                          | 0,076-76                                     |
| <b>MIP30% (Diclo)</b>      | 0,076                          | 0,076-76                                     |
| <b>NIP0% (Diclo)</b>       | 0,76                           | 0,76-76                                      |
| <b>NIP10% (Diclo)</b>      | 0,76                           | 0,76-76                                      |
| <b>NIP20% (Diclo)</b>      | 0,76                           | 0,76-76                                      |
| <b>NIP30% (Diclo)</b>      | 0,38                           | 0,38-76                                      |

Przydatność metody zweryfikowano również w próbkach środowiskowych. Do badań jako rozpuszczalnika wybrano wodę z rzeki Warty oraz osocze bydlęce, które stanowiło znacznie bardziej złożoną matrycę biologiczną. W próbkach wody rzecznej uzyskano bardzo korzystne odzyski, a maksymalne odchylenie od wartości zadanej nie przekraczało 7,0%. Powtarzalność również była wysoka: wartości RSD nie przekraczały 5,3% dla serii wykonanych w tym samym dniu oraz 6,0% dla pomiarów powtarzanych w różnych dniach. Oznacza to, że składniki naturalnej wody rzecznej nie powodowały istotnych zakłóceń oznaczania. W osoczu bydlęcym, pomimo obecności białek, lipidów i innych składników mogących konkurować o miejsca wiążące, metoda zachowała dobrą skuteczność. Odzyski dla pomiarów wykonanych tego samego dnia mieściły się w zakresie 87,1-111,6%, natomiast dla analiz powtarzanych w kolejnych dniach wynosiły 86,8-113,0%. Wartości RSD pozostawały zwykle poniżej 9%.

## **7. Najważniejsze wnioski i osiągnięcia pracy doktorskiej**

Otrzymane wyniki pozwoliły na ocenę funkcjonalizowanej LPEI jako platformy do projektowania materiałów z odciskiem molekularnym przeznaczonych do selektywnego wiązania zanieczyszczeń organicznych oraz ich bezpośredniego oznaczania metodą FAPA-MS. W trzech pracach badawczych zastosowano różne strategie modyfikacji chemicznej PEI, co umożliwiło określenie, w jaki sposób rodzaj grupy funkcyjnej, stopień funkcjonalizacji, typ cząsteczki wzorcowej oraz struktura sieci polimerowej wpływają na pojemność adsorpcyjną, selektywność, kinetykę procesu i końcowe parametry analityczne. Zestawienie najważniejszych wyników z przedłożonych prac znajduje się w poniższej tabeli (Tabela 12).

Tab.12. Porównanie najważniejszych wyników uzyskanych w trzech publikacjach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej.

| Publikacja i analit              | Adsorbent  | Wyniki adsorpcji  | Selektywność, kinetyka i termodynamika   | FAPA-MS i próbki rzeczywiste   | Główny wniosek  |
|----------------------------------|--|---|--|--|---|
| <b>P1: 2,4-D</b>                 | LPEI funkcjonalizowana glicydołem (0, 10, 20, 30% GLY). Sיעiowanie BDE lub NGDE w obecności 2,4-D.   | Najwyższa pojemność: MIP-PEI-BDE, $q_m = 538 \pm 43 \text{ mg g}^{-1}$ . Funkcjonalizacja GLY zmniejszała pojemność, ale zwiększała selektywność. BDE dawał lepsze właściwości adsorpcyjne niż NGDE.  | Najwyższy współczynnik selektywności 2,4-D/2,4,5-T: 5,40 dla MIP-GLY30-BDE. Adsorpcja najlepiej opisywana modelem pseudo-II rzędu. Proces był spontaniczny, endotermiczny i w dużej mierze entropowo napędzany. Największe $q_{eq}$ przy pH 6. Spadek pojemności po 5 cyklach <10%.  | LOD dla roztworu 2,4-D: $1,33 \text{ mg L}^{-1}$ . Po zastosowaniu MIP: $0,0066 \text{ mg L}^{-1}$ dla większości MIP w wodzie dejonizowanej i wodociągowej; $0,0133 \text{ mg L}^{-1}$ w wodzie źródlanej. Poprawa LOD do 200 razy względem analizy bez sorbentu i 20 razy względem NIP. Odzyski w próbkach rzeczywistych: 95-106%.   | PEI może być skutecznym materiałem MIP dla herbicydów fenoksyoctowych. GLY poprawia selektywność, ale nadmierna ilość grup hydroksylowych obniża pojemność.                                     |
| <b>P2:</b>                       | <b>2,4,5-T</b><br>LPEI funkcjonalizowana FGE, BGE lub GTMAC. Sיעiowanie BDE w obecności 2,4,5-T.   | Najwyższa pojemność: MIP-PEI-BGE, $q_m = 685 \text{ mg g}^{-1}$ . BGE zwiększał hydrofobowość materiału i powinowactwo do analitu. GTMAC zwiększał pojemność, ale nie dawał najwyższej selektywności. | Najwyższy współczynnik selektywności 2,4,5-T/MCPA: 3,17 dla MIP-PEI-BGE. Kinetyka najlepiej opisana modelem pseudo-II rzędu; Adsorpcja spontaniczna, egzotermiczna, głównie entalpowo sterowana. Optimum pH: 4. Spadek pojemności po 5 cyklach <13%.   | LOD bez prekoncentracji: $3,91 \text{ umol dm}^{-3}$ . LOD dla NIP: $0,391 \text{ umol dm}^{-3}$ . Najlepszy MIP-PEI-BGE: $0,0391 \text{ umol dm}^{-3}$ ; zakres liniowy $0,0391-78,2 \text{ umol dm}^{-3}$ . Poprawa LOD o dwa rzędy wielkości względem roztworu i o jeden rząd względem NIP. Odzyski w wodzie rzecznej: 95,7-108,3%  | Hydrofobowa funkcjonalizacja BGE była najkorzystniejsza dla 2,4,5-T. Poprawa pojemności bezpośrednio przełożyła się na niższy LOD w FAPA-MS.  |
| <b>P3: pikloram i diklofenak</b> | Dwie serie MIP na bazie LPEI funkcjonalizowanej 3,4-DCPI w stopniu 0-30%. Jedna seria z pikloramem jako szablon, druga z diklofenakiem. Sיעiowanie -przy użyciu BDE. | Najlepsze MIP30%: $q_m = 466 \text{ mg g}^{-1}$ dla pikloramu i $282 \text{ mg g}^{-1}$ dla diklofenaku. Izotermi najlepiej opisane modelem Langmuira.  | Najwyższe współczynniki selektywności: 6,14 dla pikloram/kwas pikolinowy; 5,80 dla diklofenak/aceklofenak; 9,22 dla diklofenak/ibuprofen; 7,37 dla diklofenak/naproksen. Kinetyka zgodna z modelem pseudo-I rzędu. Adsorpcja na MIP spontaniczna i egzotermiczna; na NIP endotermiczna i entropowo sterowana. Spadek pojemności po 5 cyklach <13%. | LOD bez prekoncentracji: $6,00 \text{ umol dm}^{-3}$ dla pikloramu i $7,60 \text{ umol dm}^{-3}$ dla diklofenaku. MIP $0,03 \text{ umol dm}^{-3}$ dla pikloramu i $0,076 \text{ umol dm}^{-3}$ dla diklofenaku. Poprawa do 200 razy dla pikloramu i 100 razy dla diklofenaku. Woda rzeczna: odchylenie od wartości rzeczywistej < 7,0%, RSD 5,3%,-6,0%. Osocze bydlęce: odzyski 87,1-111,6%, 86,8-113,0%, RSD <9%. | Funkcjonalizacja 3,4-DCPI wykazała, że można projektować PEI-MIP dla różnych klas analitów. Materiały łączą funkcję selektywnego sorbentu, medium SPE i potencjalnego adsorbentu do remediacji. |

Na podstawie wszystkich uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski:

- Materiały z odciskiem molekularnym wykazywały wyraźną przewagę nad odpowiadającymi im NIPami w każdym z analizowanych układów. Potwierdziło to, że obserwowany wzrost pojemności adsorpcyjnej i selektywności wynikał z obecności miejsc wiążących powstałych w obecności cząsteczki wzorcowej. Przewaga ta była szczególnie widoczna dla wartości  $q_m$ , które dla MIPów były zwykle kilkukrotnie wyższe niż dla materiałów referencyjnych.
- Możliwość przewidywania selektywności jest większa niż w przypadku samej pojemności adsorpcyjnej, ponieważ selektywność bezpośrednio wynika z kompatybilności strukturalnej i chemicznej układu polimer-szablon. Materiały o najwyższej selektywności uzyskano wtedy, gdy wprowadzone grupy funkcyjne odpowiadały najważniejszym fragmentom struktury analitu lub wzmacniały typ oddziaływań preferowany przez daną cząsteczkę. Dotyczyło to między innymi materiałów GLY30 dla 2,4-D, BGE dla 2,4,5-T oraz 3,4-DCPI dla pikloramu i diklofenaku.
- Mechanizm kinetyki adsorpcji można regulować jedynie pośrednio, ponieważ nie zależy ona wyłącznie od liczby miejsc wiążących. W badaniach P1 i P2 materiały bez odcisku molekularnego często wykazywały szybszy przebieg sorpcji, co wynikało z udziału łatwo dostępnej adsorpcji powierzchniowej. MIPy cechowały się większą pojemnością i selektywnością, ale cząsteczki analitu musiały dyfundować do bardziej specyficznych miejsc wiążących. W pracy P3 wzrost funkcjonalizacji 3,4-DCPI zwiększał wartości  $k_1$ , co wskazuje, że odpowiednia modyfikacja może jednocześnie poprawiać pojemność i przyspieszać osiągnięcie równowagi, jeżeli nie ogranicza dostępności miejsc wiążących.
- Porównanie modeli kinetycznych wskazuje, że mechanizm wiązania zależy od rodzaju analitu oraz konstrukcji materiału. Dla 2,4-D i 2,4,5-T lepszy opis zapewniał model pseudo-drugiego rzędu, natomiast dla pikloramu i diklofenaku korzystniejsze dopasowanie uzyskano dla modelu pseudo-pierwszego rzędu. Oznacza to, że nie można przyjmować jednego uniwersalnego modelu kinetycznego dla wszystkich MIPów opartych na PEI; mechanizm adsorpcji musi być interpretowany w odniesieniu do konkretnego układu polimer-analit.

- Wpływ pH potwierdził, że najwyższe właściwości adsorpcyjne uzyskuje się w warunkach, w których zachowana jest zgodność formy jonowej analitu z charakterem miejsc wiążących. Dla 2,4-D oraz układów z pikloramem i diklofenakiem najkorzystniejsze wyniki uzyskano przy pH zbliżonym do 6, natomiast dla 2,4,5-T optimum przesunęło się w stronę pH 4. Spadek adsorpcji w silnie kwaśnych i zasadowych warunkach wynikał z protonacji lub deprotonacji grup funkcyjnych oraz zmiany komplementarności analitu względem odcisku molekularnego.
- Badania termodynamiczne pokazały, że funkcjonalizacja wpływa nie tylko na pojemność, ale także na charakter energetyczny procesu. W szczególności w pracy P3 adsorpcja na MIPach miała charakter egzotermiczny, podczas gdy dla NIPów była endotermiczna, co potwierdza odmienny mechanizm wiązania w selektywnych miejscach odcisku molekularnego.
- Materiały wykazały dobrą stabilność funkcjonalną w cyklach adsorpcji i desorpcji. Po pięciu cyklach utrata pojemności nie przekraczała około 10% dla materiałów z pracy P1 i około 13% dla układów z prac P2 i P3. Wynik ten potwierdza, że zastosowana strategia syntezy prowadzi do materiałów zachowujących zdolność wiązania po regeneracji, co jest istotne zarówno dla zastosowań analitycznych, jak i potencjalnych układów oczyszczania próbek.
- Najważniejszym osiągnięciem analitycznym pracy było wykazanie, że MIPy oparte na funkcjonalizowanej LPEI mogą pełnić funkcję materiału zdolnego do selektywnej prekoncentracji analitu przed analizą FAPA-MS. Dla 2,4-D uzyskano LOD  $0,030 \mu\text{mol L}^{-1}$ , dla 2,4,5-T  $0,0391 \mu\text{mol L}^{-1}$ , dla pikloramu  $0,030 \mu\text{mol L}^{-1}$ , a dla diklofenaku  $0,076 \mu\text{mol L}^{-1}$ . W porównaniu z bezpośrednią analizą roztworów odpowiadało to poprawie czułości o około 100-200 razy, zależnie od analitu (Tabela 13).
- Wyniki FAPA-MS potwierdzają, że sama wysoka pojemność adsorpcyjna nie jest wystarczająca do uzyskania najlepszych parametrów analitycznych. Najniższe wartości LOD pojawiały się wtedy, gdy wysoka pojemność była połączona z odpowiednią selektywnością i efektywną desorpcją termiczną analitu w układzie FAPA-MS.
- Opracowane metody zachowały użyteczność w próbkach rzeczywistych. Woda rzeczna z Warty nie powodowała istotnego pogorszenia dokładności oznaczania, a w pracy P3 skuteczność układu potwierdzono dodatkowo w osoczu bydlęcym. Wyniki te wskazują, że selektywne miejsca wiążące mogą ograniczać wpływ składników matrycy i umożliwiać analizę bardziej złożonych układów.

- Na podstawie przeprowadzonych badań można zaproponować ogólną zasadę projektowania MIPów opartych na LPEI: najpierw należy określić dominujące fragmenty strukturalne i typy oddziaływań charakterystyczne dla analitu, następnie dobrać grupę funkcyjną wzmacniającą te oddziaływania, a dopiero później optymalizować stopień funkcjonalizacji tak, aby nie ograniczyć nadmiernie sieciowania i dostępności miejsc wiążących.

Tab.13. Najważniejsze osiągnięte wartości LOD po zastosowaniu MIPów wyznaczone metodą FAPA-MS.

| Analit            | LOD roztworu                | Najniższe LOD po zastosowaniu MIPów | Poprawa względem roztworu |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| <b>2,4-D</b>      | 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$    | 0,030 $\mu\text{mol L}^{-1}$        | ok. 200 razy              |
| <b>2,4,5-T</b>    | 3,91 $\mu\text{mol L}^{-1}$ | 0,0391 $\mu\text{mol L}^{-1}$       | ok. 100 razy              |
| <b>Pikloram</b>   | 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$    | 0,030 $\mu\text{mol L}^{-1}$        | ok. 200 razy              |
| <b>Diklofenak</b> | 7,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$  | 0,076 $\mu\text{mol L}^{-1}$        | ok. 100 razy              |

## STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU POLSKIM

Rozprawa doktorska obejmowała opracowanie i zastosowanie materiałów z odciskiem molekularnym opartych na liniowej PEI jako selektywnych sorbentów do oznaczania ilościowego wybranych zanieczyszczeń organicznych. Badania skoncentrowano na związkach istotnych z punktu widzenia monitoringu środowiska wodnego: 2,4-D, 2,4,5-T, pikloramie oraz diklofenaku. Wspólnym założeniem wszystkich etapów pracy było wykorzystanie PEI jako prepolimeru, którego właściwości można modyfikować przed sieciowaniem, a następnie wytwarzać przestrzenną strukturę polimerową w obecności cząsteczki wzorcowej. Takie podejście różni się od klasycznych metod otrzymywania MIPów, ponieważ selektywne miejsca wiążące tworzą się podczas sieciowania wcześniej funkcjonalizowanego polimeru, a nie wyłącznie na etapie polimeryzacji monomerów funkcyjnych.

W pierwszej pracy LPEI modyfikowałem glicydołem w celu wprowadzenia grup hydroksylowych i zweryfikowania ich wpływu na adsorpcję oraz selektywność względem 2,4-D. Otrzymano serie materiałów o stopniu funkcjonalizacji 0, 10, 20 i 30%, które następnie sieciowałem przy użyciu BDE lub NGDE. Wyniki wykazały, że obecność grup hydroksylowych zwiększała powinowactwo i selektywność wobec 2,4-D, natomiast zbyt wysoki udział modyfikacji ograniczał maksymalną pojemność adsorpcyjną, prawdopodobnie ze względu na zmniejszenie liczby grup aminowych dostępnych do sieciowania. Najwyższą pojemność adsorpcyjną uzyskano dla MIPu bez modyfikacji glicydołem, dla którego wartość  $q_m$  wynosiła  $538 \text{ mg g}^{-1}$ , podczas gdy analogiczny NIP osiągał  $145 \text{ mg g}^{-1}$ . Jednocześnie najwyższą selektywność uzyskano dla materiału o najwyższej zawartości grup hydroksylowych, co potwierdziło, że wzrost liczby grup funkcyjnych może poprawiać rozpoznawanie analitu, nawet jeżeli nie prowadzi do zwiększenia całkowitej pojemności.

Druga praca badawcza dotyczyła projektowania materiałów selektywnych wobec 2,4,5-T. W tym celu PEI zmodyfikowano trzema związkami epoksydowymi: FGE, BGE oraz GTMAC, które wprowadzały odpowiednio fragmenty furfurylowe, n-butyłowe oraz trimetyloamoniowe. Stopień funkcjonalizacji ustalono na poziomie 20%, a wszystkie warianty sieciowano BDE w obecności 2,4,5-T. Najkorzystniejsze właściwości uzyskano dla materiału modyfikowanego BGE. Wprowadzenie fragmentów n-butyłowych zwiększało hydrofobowość matrycy, co sprzyjało oddziaływaniom z 2,4,5-T i prowadziło do uzyskania maksymalnej pojemności adsorpcyjnej o wartości  $685 \text{ mg g}^{-1}$ . Materiał ten wykazywał również najwyższą selektywność w obecności analogów molekularnych, co wskazuje, że dopasowanie charakteru chemicznego

grup funkcyjnych do struktury analitu było ważniejsze niż samo zwiększenie liczby potencjalnych miejsc oddziaływania.

Trzecia publikacja rozszerzała opracowaną koncepcję na dwie substancje należące do odmiennych klas związków chemicznych: pikloram oraz diklofenak. LPEI funkcjonalizowałem za pomocą 3,4-DCPI, wprowadzając do łańcucha polimerowego ugrupowania dichlorofenyłowe połączone wiązaniami mocznikowymi. Przygotowano serie materiałów o stopniu funkcjonalizacji 0, 10, 20 i 30%, a następnie otrzymano serie MIPów dla pikloramu i diklofenaku. Wzrost zawartości 3,4-DCPI prowadził do systematycznej poprawy pojemności adsorpcyjnej oraz powinowactwa do obu analitów. Dla pikloramu wartość  $q_m$  zwiększyła się od 315 do 466 mg g<sup>-1</sup>, natomiast dla diklofenaku od 189 do 282 mg g<sup>-1</sup>. Materiały oparte na funkcjonalizowanej PEI wykazywały ponadto zdecydowanie wyższe pojemności niż klasyczne MIPy metakrylanowe, co potwierdziło przewagę zaproponowanej matrycy LPEI nad konwencjonalnym układem opartym na kwasie metakrylanowym (MAA/EGDMA).

Otrzymane materiały poddano charakterystyce z wykorzystaniem technik FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, SEM, TGA, BET, UV-Vis, HPLC, ESI-MS oraz FAPA-MS. Właściwości sorpcyjne analizowano na podstawie izoterm adsorpcji, kinetyki, termodynamiki, wpływu pH, selektywności oraz stabilności w cyklach adsorpcji i desorpcji. W większości układów dane równowagowe najlepiej opisywał model Langmuira, co wskazywało na dominujący udział adsorpcji jednowarstwowej. Analiza kinetyczna wykazała, że mechanizm wiązania zależał od struktury materiału oraz rodzaju analitu: w przypadku 2,4-D i 2,4,5-T lepsze dopasowanie uzyskano dla modelu pseudo-drugiego rzędu, natomiast dla pikloramu i diklofenaku korzystniejszy opis zapewniał model pseudo-pierwszego rzędu. Badania termodynamiczne i pomiary w różnych warunkach pH potwierdziły, że efektywność adsorpcji wynika z połączenia kilku typów oddziaływań, w tym hydrofobowych, elektrostatycznych, wodorowych oraz aromatycznych.

Ważnym elementem rozprawy było połączenie selektywnych materiałów MIP z bezpośrednią analizą FAPA-MS. Materiały pełniły funkcję etapu zatężania analitu, a po adsorpcji były umieszczane bezpośrednio w układzie pomiarowym, gdzie następowała desorpcja termiczna i jonizacja w warunkach otoczenia. Takie rozwiązanie ograniczało liczbę etapów przygotowania próbki i umożliwiało szybkie oznaczanie zanieczyszczeń bez klasycznego rozdzielania chromatograficznego. Zastosowanie MIPów znacząco obniżyło limity detekcji: dla 2,4-D uzyskano LOD 0,030 μmol L<sup>-1</sup> w wodzie demineralizowanej i wodzie kranowej, dla 2,4,5-T najniższy LOD wynosił 0,0391 μmol L<sup>-1</sup>, dla pikloramu 0,030 μmol L<sup>-1</sup>, a dla

diklofenaku  $0,076 \mu\text{mol L}^{-1}$ . W porównaniu z bezpośrednim pomiarem roztworów oznaczało to poprawę czułości od około 100 do 200 razy, zależnie od analitu i zastosowanego materiału. Praktyczną użyteczność opracowanych metod zweryfikowano w próbkach środowiskowych. W tym celu jako rozpuszczalnika, wzbogaconego o określoną ilość analitu, najczęściej stosowano wodę pobraną z Warty. Uzyskane odzyski oraz wartości RSD potwierdziły, że selektywne miejsca wiążące ograniczały wpływ składników matrycy na wynik oznaczenia. Wyniki z przedłożonych prac pokazują, że właściwości materiałów można w znacznym stopniu przewidywać na podstawie relacji pomiędzy strukturą analitu a charakterem grup wprowadzanych do PEI. Opracowane materiały łączą wysoką pojemność adsorpcyjną, selektywność, stabilność po regeneracji oraz zdolność do poprawy czułości pomiarów FAPA-MS, co potwierdza ich potencjał w szybkiej analityce środowiskowej i w przygotowaniu próbek przed oznaczaniem śladowych ilości zanieczyszczeń organicznych.

## STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU ANGIELSKIM

### ABSTRACT OF THE DOCTORAL THESIS

The doctoral dissertation comprised the development and application of molecularly imprinted materials based on linear PEI as selective sorbents for the quantitative determination of selected organic contaminants. The studies focused on compounds relevant to the monitoring of the aquatic environment: 2,4-D, 2,4,5-T, picloram, and diclofenac. The common assumption underlying all stages of the work was to use PEI as a prepolymer whose properties could be modified before cross-linking, followed by the formation of a three-dimensional polymer structure in the presence of the template molecule. This approach differs from classical methods for obtaining MIPs, because selective binding sites were formed during the cross-linking of a previously functionalized polymer, and not solely during the polymerization of functional monomers.

In the first study, I modified LPEI with glycidol to introduce hydroxyl groups and to verify their influence on adsorption and selectivity toward 2,4-D. A series of materials with functionalization degrees of 0, 10, 20, and 30% was obtained and subsequently cross-linked using BDE or NGDE. The results showed that the presence of hydroxyl groups increased the affinity and selectivity toward 2,4-D, whereas an excessively high degree of modification limited the maximum adsorption capacity, probably due to a decrease in the number of amine groups available for cross-linking. The highest adsorption capacity was obtained for the MIP without glycidol modification, for which the  $q_m$  value was  $538 \text{ mg g}^{-1}$ , while the corresponding NIP reached  $145 \text{ mg g}^{-1}$ . At the same time, the highest selectivity was obtained for the material with the highest content of hydroxyl groups, confirming that an increase in the number of functional groups can improve analyte recognition even if it does not lead to an increase in the total capacity.

The second research work concerned the design of materials selective toward 2,4,5-T. For this purpose, PEI was modified with three epoxy compounds: FGE, BGE, and GTMAC, which introduced furfuryl, n-butyl, and trimethylammonium fragments, respectively. The functionalization degree was set at 20%, and all variants were cross-linked with BDE in the presence of 2,4,5-T. The most favorable properties were obtained for the material modified with BGE. The introduction of n-butyl fragments increased the hydrophobicity of the matrix, which promoted interactions with 2,4,5-T and led to a maximum adsorption capacity of  $685 \text{ mg g}^{-1}$ . This material also showed the highest selectivity in the presence of molecular analogs, indicating that matching the chemical character of the functional groups to the structure of the analyte was more important than simply increasing the number of potential interaction sites.

The third publication extended the developed concept to two compounds belonging to different groups of chemical substances: picloram and diclofenac. I functionalized LPEI with 3,4-DCPI, introducing dichlorophenyl moieties connected to the polymer chain by urea linkages. Series of materials with functionalization degrees of 0, 10, 20, and 30% were prepared, followed by the synthesis of MIP series for picloram and diclofenac. Increasing the 3,4-DCPI content led to a systematic improvement in adsorption capacity and affinity toward both analytes. For picloram, the  $q_m$  value increased from 315 to 466 mg g<sup>-1</sup>, whereas for diclofenac it increased from 189 to 282 mg g<sup>-1</sup>. Materials based on functionalized PEI also showed markedly higher capacities than classical methacrylate-based MIPs, confirming the advantage of the proposed LPEI matrix over the conventional system based on MAA/EGDMA.

The obtained materials were characterized using FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, SEM, TGA, BET, UV-Vis, HPLC, ESI-MS, and FAPA-MS. Sorption properties were analyzed on the basis of adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, pH influence, selectivity, and stability in adsorption/desorption cycles. In most systems, the equilibrium data were best described by the Langmuir model, which indicated the dominant contribution of monolayer adsorption. Kinetic analysis showed that the binding mechanism depended on the material structure and the type of analyte: for 2,4-D and 2,4,5-T, a better fit was obtained with the pseudo-second-order model, whereas for picloram and diclofenac the pseudo-first-order model provided a more favorable description. Thermodynamic studies and measurements performed under different pH conditions confirmed that adsorption efficiency resulted from the combination of several types of interactions, including hydrophobic, electrostatic, hydrogen-bonding, and aromatic interactions.

An important element of the dissertation was the combination of selective MIP materials with direct FAPA-MS analysis. The materials served as an analyte preconcentration step and, after adsorption, were placed directly in the measuring system, where thermal desorption and ionization under ambient conditions took place. This solution reduced the number of sample preparation steps and enabled rapid determination of contaminants without classical chromatographic separation. The use of MIPs significantly lowered the detection limits: for 2,4-D, an LOD of 0.030 μmol L<sup>-1</sup> was obtained in demineralized water and tap water; for 2,4,5-T, the lowest LOD was 0.0391 μmol L<sup>-1</sup>; for picloram, 0.030 μmol L<sup>-1</sup>; and for diclofenac, 0.076 μmol L<sup>-1</sup>. Compared with direct measurement of solutions, this corresponded to an improvement in sensitivity of approximately 100 to 200 times, depending on the analyte and the material used.

The practical usefulness of the developed methods was verified in environmental samples. For this purpose, water collected from the Warta River and spiked with a defined amount of analyte was most often used as the matrix. The obtained recoveries and RSD values confirmed that the selective binding sites limited the influence of matrix components on the determination result. The results of the submitted works show that the properties of the materials can be predicted to a considerable extent on the basis of the relationship between the analyte structure and the character of the groups introduced into PEI. The developed materials combine high adsorption capacity, selectivity, stability after regeneration, and the ability to improve the sensitivity of FAPA-MS measurements, which confirms their potential in rapid environmental analysis and in sample preparation before the determination of trace amounts of organic contaminants.

## BIBLIOGRAFIA

1. Chen, L.; Wang, X.; Lu, W.; Wu, X.; Li, J. Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 2137-2211, doi:10.1039/C6CS00061D.
2. Haupt, K.; Mosbach, K. Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 2495-2504, doi:10.1021/cr990099w.
3. BelBruno, J.J. Molecularly Imprinted Polymers. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 94-119, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00171.
4. Mishra, A.; Mathur, A.; Dadial, A.S. An Overview of MIPs as Artificial Antibodies: Fundamentals and Various Applications. In *Molecularly Imprinted Polymers: Path to Artificial Antibodies*, Patra, S., Shukla, S.K., Sillanpää, M., Eds.; Springer Nature Singapore: Singapore, 2024; pp. 1-28.
5. Polyakov, M. Adsorption properties and structure of silica gel. *Zhur Fiz Khim* **1931**, *2*, 799-805.
6. Wulff, G. Fourty years of molecular imprinting in synthetic polymers: origin, features and perspectives. *Microchimica Acta* **2013**, *180*, 1359-1370, doi:10.1007/s00604-013-0992-9.
7. Mudd, S. A hypothetical mechanism of antibody formation. *The Journal of Immunology* **1932**, *23*, 423-427.
8. Pauling, L. A Theory of the Structure and Process of Formation of Antibodies\*. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 2643-2657, doi:10.1021/ja01867a018.
9. Dickey, F.H. The Preparation of Specific Adsorbents. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1949**, *35*, 227-229, doi:10.1073/pnas.35.5.227.
10. Wulff, G. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 341-341.
11. Takagishi, T.; Klotz, I.M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules* **1972**, *11*, 483-491.
12. Arshady, R.; Mosbach, K. Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1981**, *182*, 687-692.
13. 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, doi:10.1021/acsapm.5c02039.
14. Vlatakis, G.; Andersson, L.I.; Müller, R.; Mosbach, K. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting. *Nature* **1993**, *361*, 645-647, doi:10.1038/361645a0.
15. 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.
16. Diao, Y.; Gao, J.; Ma, Y.; Pan, G. Epitope-imprinted biomaterials with tailor-made molecular targeting for biomedical applications. *Bioactive Materials* **2025**, *45*, 162-180, doi:<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2024.11.012>.
17. Schirhagl, R. Bioapplications for Molecularly Imprinted Polymers. *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 250-261, doi:10.1021/ac401251j.
18. Pan, J.; Chen, W.; Ma, Y.; Pan, G. Molecularly imprinted polymers as receptor mimics for selective cell recognition. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 5574-5587, doi:10.1039/C7CS00854F.
19. Cormack, P.A.G.; Elorza, A.Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. *Journal of Chromatography B* **2004**, *804*, 173-182, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.02.013>.
20. Yan, H.; Row, K.H. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences* **2006**, *7*, 155-178, doi:10.3390/i7050155.
21. Spivak, D.A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2005**, *57*, 1779-1794, doi:<https://doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.012>.
22. Ndunda, E.N. Molecularly imprinted polymers—A closer look at the control polymer used in determining the imprinting effect: A mini review. *Journal of Molecular Recognition* **2020**, *33*, e2855, doi:<https://doi.org/10.1002/jmr.2855>.
23. Rao, T.P.; Kala, R.; Daniel, S. Metal ion-imprinted polymers--novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica chimica acta* **2006**, *578*, 105-116, doi:10.1016/j.aca.2006.06.065.
24. Branger, C.; Meouche, W.; Margailan, A. Recent advances on ion-imprinted polymers. *Reactive and Functional Polymers* **2013**, *73*, 859-875, doi:<https://doi.org/10.1016/j.reactfuncpolym.2013.03.021>.
25. 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, doi:<https://doi.org/10.1002/anie.199518121>.

26. Andersson, L.I.; Mosbach, K. Enantiomeric resolution on molecularly imprinted polymers prepared with only non-covalent and non-ionic interactions. *Journal of Chromatography A* **1990**, *516*, 313-322, doi:[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)89273-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)89273-6).
27. 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, doi:10.1021/ja00132a010.
28. Wackerlig, J.; Schirhagl, R. Applications of Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles and Their Advances toward Industrial Use: A Review. *Anal Chem* **2016**, *88*, 250-261, doi:10.1021/acs.analchem.5b03804.
29. Orowitz, T.E.; Ana Sombo, P.P.; Rahayu, D.; Hasanah, A.N. Microsphere Polymers in Molecular Imprinting: Current and Future Perspectives. *Molecules* **2020**, *25*, 3256, doi:10.3390/molecules25143256.
30. Hong, D.; Wang, C.; Gao, L.; Nie, C. Fundamentals, Synthetic Strategies and Applications of Non-Covalently Imprinted Polymers. *Molecules* **2024**, *29*, 3555, doi:10.3390/molecules29153555.
31. Ramanavicius, S.; Jagminas, A.; Ramanavicius, A. Advances in Molecularly Imprinted Polymers Based Affinity Sensors (Review). *Polymers* **2021**, *13*, 974, doi:10.3390/polym13060974.
32. Herrera-Chacón, A.; Cetó, X.; del Valle, M. Molecularly imprinted polymers - towards electrochemical sensors and electronic tongues. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2021**, *413*, 6117-6140, doi:10.1007/s00216-021-03313-8.
33. Paruli, E., III; Soppera, O.; Haupt, K.; Gonzato, C. Photopolymerization and Photostructuring of Molecularly Imprinted Polymers. *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, *3*, 4769-4790, doi:10.1021/acsapm.1c00661.
34. Abdollahi, E.; Abdouss, M.; Salami-Kalajahi, M.; Mohammadi, A. Molecular Recognition Ability of Molecularly Imprinted Polymer Nano- and Micro-Particles by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Polymer Reviews* **2016**, *56*, 557-583, doi:10.1080/15583724.2015.1119162.
35. Veloz Martínez, I.; Ek, J.I.; Ahn, E.C.; Sustaita, A.O. Molecularly imprinted polymers via reversible addition-fragmentation chain-transfer synthesis in sensing and environmental applications. *RSC Advances* **2022**, *12*, 9186-9201, doi:10.1039/D2RA00232A.
36. Onorati, C.L.; Iatta, E.; Lieberzeit, P.A. Synthesis strategies to bring molecularly imprinted polymers closer to applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2026**, *195*, 118599, doi:<https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118599>.
37. Zahedi, P.; Ziaee, M.; Abdouss, M.; Farazin, A.; Mizaikoff, B. Biomacromolecule template-based molecularly imprinted polymers with an emphasis on their synthesis strategies: a review. *Polymers for Advanced Technologies* **2016**, *27*, 1124-1142, doi:<https://doi.org/10.1002/pat.3754>.
38. Malik, M.I.; Shaikh, H.; Mustafa, G.; Bhangar, M.I. Recent Applications of Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry. *Separation & Purification Reviews* **2019**, *48*, 179-219, doi:10.1080/15422119.2018.1457541.
39. Huang, D.-L.; Wang, R.-Z.; Liu, Y.-G.; Zeng, G.-M.; Lai, C.; Xu, P.; Lu, B.-A.; Xu, J.-J.; Wang, C.; Huang, C. Application of molecularly imprinted polymers in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22*, 963-977, doi:10.1007/s11356-014-3599-8.
40. Jäger, M.; Schubert, S.; Ochrimenko, S.; Fischer, D.; Schubert, U.S. Branched and linear poly(ethylene imine)-based conjugates: synthetic modification, characterization, and application. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4755-4767, doi:10.1039/C2CS35146C.
41. Grenda, K.; Idström, A.; Evenäs, L.; Persson, M.; Holmberg, K.; Bordes, R. An analytical approach to elucidate the architecture of polyethyleneimines. *Journal of Applied Polymer Science* **2022**, *139*, 51657, doi:<https://doi.org/10.1002/app.51657>.
42. Rivas, B.L.; Geckeler, K.E. Synthesis and metal complexation of poly(ethyleneimine) and derivatives. In *Polymer Synthesis Oxidation Processes*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1992; pp. 171-188.
43. Chen, Z.; Lv, Z.; Sun, Y.; Chi, Z.; Qing, G. Recent advancements in polyethyleneimine-based materials and their biomedical, biotechnology, and biomaterial applications. *Journal of Materials Chemistry B* **2020**, *8*, 2951-2973, doi:10.1039/C9TB02271F.
44. Godbey, W.T.; Wu, K.K.; Mikos, A.G. Poly(ethylenimine) and its role in gene delivery. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* **1999**, *60*, 149-160, doi:10.1016/s0168-3659(99)00090-5.
45. Samal, S.K.; Dash, M.; Van Vlierberghe, S.; Kaplan, D.L.; Chiellini, E.; van Blitterswijk, C.; Moroni, L.; Dubruel, P. Cationic polymers and their therapeutic potential. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 7147-7194, doi:10.1039/C2CS35094G.

46. Riva, L.; Fiorati, A.; Punta, C. Synthesis and Application of Cellulose-Polyethyleneimine Composites and Nanocomposites: A Concise Review. *Materials* **2021**, *14*, 473.
47. Arshad, F.; Selvaraj, M.; Zain, J.; Banat, F.; Haija, M.A. Polyethylenimine modified graphene oxide hydrogel composite as an efficient adsorbent for heavy metal ions. *Separation and Purification Technology* **2019**, *209*, 870-880, doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.035>.
48. Lungu, C.N.; Diudea, M.V.; Putz, M.V.; Grudziński, I.P. Linear and Branched PEIs (Polyethylenimines) and Their Property Space. *International Journal of Molecular Sciences* **2016**, *17*, 555.
49. Payne, M.E.; Lou, Y.; Zhang, X.; Sahiner, N.; Sandoval, N.R.; Shantz, D.F.; Grayson, S.M. Comparison of Cross-Linked Branched and Linear Poly(ethylene imine) Microgel Microstructures and Their Impact in Antimicrobial Behavior, Copper Chelation, and Carbon Dioxide Capture. *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, *2*, 826-836, doi:10.1021/acsapm.9b01101.
50. Lukovkin, G.M.; Pshezhetsky, V.S.; Murtazaeva, G.A. NMR 13C study of the structure of polyethyleneimine. *European Polymer Journal* **1973**, *9*, 559-565, doi:[https://doi.org/10.1016/0014-3057\(73\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(73)90039-6).
51. Dick, C.R.; Ham, G.E. Characterization of Polyethyleneimine. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1970**, *4*, 1301-1314, doi:10.1080/00222337008081731.
52. Tauhardt, L.; Kempe, K.; Knop, K.; Altuntaş, E.; Jäger, M.; Schubert, S.; Fischer, D.; Schubert, U.S. Linear Polyethyleneimine: Optimized Synthesis and Characterization – On the Way to “Pharmagrade” Batches. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 1918-1924, doi:<https://doi.org/10.1002/macp.201100190>.
53. Sedlacek, O.; Janouskova, O.; Verbraeken, B.; Hoogenboom, R. Straightforward Route to Superhydrophilic Poly(2-oxazoline)s via Acylation of Well-Defined Polyethyleneimine. *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 222-230, doi:10.1021/acs.biomac.8b01366.
54. Perevyazko, I.; Gubarev, A.S.; Tauhardt, L.; Dobrodumov, A.; Pavlov, G.M.; Schubert, U.S. Linear poly(ethylene imine)s: true molar masses, solution properties and conformation. *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 7169-7179, doi:10.1039/C7PY01634D.
55. An, F.; Gao, B.; Feng, X. Adsorption and recognizing ability of molecular imprinted polymer MIP-PEI/SiO<sub>2</sub> towards phenol. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *157*, 286-292, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.095>.
56. Yang, Q.; Sun, Q.; Zhou, T.; Shi, G.; Jin, L. Determination of Parathion in Vegetables by Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polyethyleneimine/Silica Gel Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, *57*, 6558-6563, doi:10.1021/jf901286e.
57. Nie, D.; Han, Z.; Yu, Y.; Shi, G. Composites of multiwalled carbon nanotubes/polyethyleneimine (MWCNTs/PEI) and molecularly imprinted polymers for dinitrotoluene recognition. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *224*, 584-591, doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.103>.
58. Privar, Y.; Malakhova, I.; Pestov, A.; Fedorets, A.; Azarova, Y.; Schwarz, S.; Bratskaya, S. Polyethyleneimine cryogels for metal ions sorption. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *334*, 1392-1398, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.097>.
59. Chandra, A.; Singh, A.A.; Prasad, S.; Andersson, M.R.; Gedefaw, D. Crosslinking Approaches for Polyethylene Imine (PEI) and Its Uses in Adsorption of Heavy Metals, Dyes, and Carbon Dioxide. *Applied Sciences* **2025**, *15*, 4767, doi:10.3390/app15094767.
60. Patnaik, S.; Gupta, K.C. Novel polyethylenimine-derived nanoparticles for in vivo gene delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery* **2013**, *10*, 215-228, doi:10.1517/17425247.2013.744964.
61. Siu, K.S.; Zheng, X.; Liu, Y.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Chen, D.; Yuan, K.; Gillies, E.R.; Koropatnick, J.; Min, W.-P. Single-Walled Carbon Nanotubes Noncovalently Functionalized with Lipid Modified Polyethyleneimine for siRNA Delivery in Vitro and in Vivo. *Bioconjugate Chemistry* **2014**, *25*, 1744-1751, doi:10.1021/bc500280q.
62. Ware, M.J.; Summers, H.D.; Godin, B.; Chemistry, R.S.o. Interactions of Cationic Polymers with Cells. In *Cationic Polymers in Regenerative Medicine*, Samal, S.K., Dubruel, P., Eds.; The Royal Society of Chemistry: 2014; p. 0.
63. Intra, J.; Salem, A.K. Characterization of the transgene expression generated by branched and linear polyethylenimine-plasmid DNA nanoparticles in vitro and after intraperitoneal injection in vivo. *Journal of Controlled Release* **2008**, *130*, 129-138, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2008.04.014>.
64. Wightman, L.; Kircheis, R.; Rössler, V.; Carotta, S.; Ruzicka, R.; Kursu, M.; Wagner, E. Different behavior of branched and linear polyethylenimine for gene delivery in vitro and in vivo. *The Journal of Gene Medicine* **2001**, *3*, 362-372, doi:<https://doi.org/10.1002/jgm.187>.
65. Quiñones, J.P.; Peniche, H.; Peniche, C. Chitosan Based Self-Assembled Nanoparticles in Drug Delivery. *Polymers* **2018**, *10*, doi:10.3390/polym10030235.

66. Delfi, M.; Sartorius, R.; Ashrafizadeh, M.; Sharifi, E.; Zhang, Y.; De Berardinis, P.; Zarrabi, A.; Varma, R.S.; Tay, F.R.; Smith, B.R.; et al. Self-assembled peptide and protein nanostructures for anti-cancer therapy: Targeted delivery, stimuli-responsive devices and immunotherapy. *Nano Today* **2021**, *38*, 101119, doi:<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101119>.
67. Song, Y.; Wang, F.-F.; Lu, G.-X.; Zhou, L.-Y.; Yang, Q.-B. Preparation of PEI nanofiber membrane based on in situ and solution crosslinking technology and their adsorption properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137*, 48279, doi:<https://doi.org/10.1002/app.48279>.
68. Wen, H.; Liu, Z.; Lu, Z.; Yang, Y.; Chen, J.P. High-performance PEI-based nanofiltration membrane by MXene-regulated interfacial polymerization reaction: Design, fabrication and testing. *Journal of Membrane Science* **2025**, *717*, 123568, doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123568>.
69. Jung, H.; Jeon, S.; Jo, D.H.; Huh, J.; Kim, S.H. Effect of crosslinking on the CO<sub>2</sub> adsorption of polyethyleneimine-impregnated sorbents. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *307*, 836-844, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.005>.
70. Jeon, S.; Min, J.; Kim, S.H.; Lee, K.B. Introduction of cross-linking agents to enhance the performance and chemical stability of polyethyleneimine-impregnated CO<sub>2</sub> adsorbents: Effect of different alkyl chain lengths. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *398*, 125531, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125531>.
71. Narayanan, P.; Lively, R.P.; Jones, C.W. Effect of SO<sub>2</sub> on the CO<sub>2</sub> Capture Performance of Self-Supported Branched Poly(ethyleneimine) Scaffolds. *Energy & Fuels* **2023**, *37*, 5257-5269, doi:10.1021/acs.energyfuels.2c03846.
72. Liu, F.; Zhou, L.; Wang, W.; Yu, G.; Deng, S. Adsorptive recovery of Au(III) from aqueous solution using crosslinked polyethyleneimine resins. *Chemosphere* **2020**, *241*, 125122, doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125122>.
73. Malakhova, I.; Privar, Y.; Parotkina, Y.; Eliseikina, M.; Golikov, A.; Skatova, A.; Bratskaya, S. Supermacroporous monoliths based on polyethyleneimine: Fabrication and sorption properties under static and dynamic conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 104395, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104395>.
74. Naga, N.; Sato, M.; Mori, K.; Nageh, H.; Nakano, T. Synthesis of Network Polymers by Means of Addition Reactions of Multifunctional-Amine and Poly(ethylene glycol) Diglycidyl Ether or Diacrylate Compounds. *Polymers* **2020**, *12*, 2047, doi:10.3390/polym12092047.
75. Hamdy, L.B.; Gougsa, A.; Chow, W.Y.; Russell, J.E.; García-Díez, E.; Kulakova, V.; Garcia, S.; Barron, A.R.; Taddei, M.; Andreoli, E. Overcoming mass transfer limitations in cross-linked polyethyleneimine-based adsorbents to enable selective CO<sub>2</sub> capture at ambient temperature. *Materials Advances* **2022**, *3*, 3174-3191, doi:10.1039/D1MA01072G.
76. Hu, B.; Yang, M.; Huang, H.; Song, Z.; Tao, P.; Wu, Y.; Tang, K.; Chen, X.; Yang, C. Triazine-crosslinked polyethyleneimine for efficient adsorption and recovery of gold from wastewater. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, *367*, 120586, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120586>.
77. Xiang, F.; Asri, L.; Ivashenko, O.; Rudolf, P.; Loontjens, T. Preparation and Post-Functionalization of Hyperbranched Polyurea Coatings. *Langmuir* **2015**, *31*, 2761-2769, doi:10.1021/la504412v.
78. Guerrero-Alburquerque, N.; Zhao, S.; Rentsch, D.; Koebel, M.M.; Lattuada, M.; Malfait, W.J. Ureido Functionalization through Amine-Urea Transamidation under Mild Reaction Conditions. *Polymers* **2021**, *13*, 1583, doi:10.3390/polym13101583.
79. Pu, Y.; Huang, D.; Wang, S.; Xu, W. Covalent cross-linking of PEI-HDI to construct superhydrophilic surface of PET film. *Surfaces and Interfaces* **2025**, *72*, 107384, doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107384>.
80. Lindén, J.B.; Larsson, M.; Kaur, S.; Nosrati, A.; Nydén, M. Glutaraldehyde-crosslinking for improved copper absorption selectivity and chemical stability of polyethyleneimine coatings. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133*, doi:<https://doi.org/10.1002/app.43954>.
81. Swamy, A.Y.; Prasad, S.; Pan, X.; Andersson, M.R.; Gedefaw, D. Glutaraldehyde and Glyoxal Crosslinked Polyethyleneimine for Copper Ion Adsorption from Water. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202104318, doi:<https://doi.org/10.1002/slct.202104318>.
82. Movahedi, A.; Lundin, A.; Kann, N.; Nydén, M.; Moth-Poulsen, K. Cu(i) stabilizing crosslinked polyethyleneimine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 18327-18336, doi:10.1039/C5CP02198G.
83. Zhao, F.; Repo, E.; Song, Y.; Yin, D.; Hammouda, S.B.; Chen, L.; Kalliola, S.; Tang, J.; Tam, K.C.; Sillanpää, M. Polyethyleneimine-cross-linked cellulose nanocrystals for highly efficient recovery of rare earth elements from water and a mechanism study. *Green Chemistry* **2017**, *19*, 4816-4828, doi:10.1039/C7GC01770G.

84. Takagishi, T.; Sugimoto, T.; Hayashi, A.; Kuroki, N. Interaction of crosslinked polyethylenimine with a homologous series of methyl orange derivatives in aqueous solution. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983**, *21*, 2311-2322, doi:<https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210817>.
85. You, L.; Huang, C.; Lu, F.; Wang, A.; Liu, X.; Zhang, Q. Facile synthesis of high performance porous magnetic chitosan - polyethylenimine polymer composite for Congo red removal. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, *107*, 1620-1628, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.025>.
86. Gao, B.; An, F.; Zhu, Y. Novel surface ionic imprinting materials prepared via couple grafting of polymer and ionic imprinting on surfaces of silica gel particles. *Polymer* **2007**, *48*, 2288-2297, doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.041>.
87. Xiaogang, L.; Yuwen, C.; Xiu, W.; Minglei, T.; Xiancai, L.; Yifeng, Y. Preparation and Adsorption Properties of Lanthanum Ion MCM-41 Imprinted Polymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2020**, *30*, 1483-1489, doi:10.1007/s10904-019-01318-6.
88. Takáts, Z.; Wiseman, J.M.; Gologan, B.; Cooks, R.G. Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization. *Science* **2004**, *306*, 471-473, doi:10.1126/science.1104404.
89. Cody, R.B.; Laramée, J.A.; Durst, H.D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. *Anal Chem* **2005**, *77*, 2297-2302, doi:10.1021/ac050162j.
90. Cooks, R.G.; Ouyang, Z.; Takats, Z.; Wiseman, J.M. Ambient Mass Spectrometry. *Science* **2006**, *311*, 1566-1570, doi:10.1126/science.1119426.
91. Harris, G.A.; Galhena, A.S.; Fernández, F.M. Ambient sampling/ionization mass spectrometry: applications and current trends. *Anal Chem* **2011**, *83*, 4508-4538, doi:10.1021/ac200918u.
92. Monge, M.E.; Harris, G.A.; Dwivedi, P.; Fernández, F.M. Mass Spectrometry: Recent Advances in Direct Open Air Surface Sampling/Ionization. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 2269-2308, doi:10.1021/cr300309q.
93. Shelley, J.T.; Wiley, J.S.; Hieftje, G.M. Ultrasensitive Ambient Mass Spectrometric Analysis with a Pin-to-Capillary Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow Source. *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 5741-5748, doi:10.1021/ac201053q.
94. Shelley, J.T.; Chan, G.C.; Hieftje, G.M. Understanding the flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) ambient ionization source through optical means. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2012**, *23*, 407-417, doi:10.1007/s13361-011-0292-8.
95. Venter, A.R.; Douglass, K.A.; Shelley, J.T.; Hasman, G., Jr.; Honarvar, E. Mechanisms of Real-Time, Proximal Sample Processing during Ambient Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 233-249, doi:10.1021/ac4038569.
96. Andrade, F.J.; Shelley, J.T.; Wetzel, W.C.; Webb, M.R.; Gamez, G.; Ray, S.J.; Hieftje, G.M. Atmospheric pressure chemical ionization source. 1. Ionization of compounds in the gas phase. *Anal Chem* **2008**, *80*, 2646-2653, doi:10.1021/ac800156y.
97. Andrade, F.J.; Shelley, J.T.; Wetzel, W.C.; Webb, M.R.; Gamez, G.; Ray, S.J.; Hieftje, G.M. Atmospheric pressure chemical ionization source. 2. Desorption-ionization for the direct analysis of solid compounds. *Anal Chem* **2008**, *80*, 2654-2663, doi:10.1021/ac800210s.
98. Pfeuffer, K.P.; Schaper, J.N.; Shelley, J.T.; Ray, S.J.; Chan, G.C.Y.; Bings, N.H.; Hieftje, G.M. Halo-Shaped Flowing Atmospheric Pressure Afterglow: A Heavenly Design for Simplified Sample Introduction and Improved Ionization in Ambient Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 7512-7518, doi:10.1021/ac401524x.
99. Badal, S.P.; Michalak, S.D.; Chan, G.C.Y.; You, Y.; Shelley, J.T. Tunable Ionization Modes of a Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow (FAPA) Ambient Ionization Source. *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 3494-3503, doi:10.1021/acs.analchem.5b03434.
100. Zeiri, O.M.; Storey, A.P.; Ray, S.J.; Hieftje, G.M. Microplasma-based flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) source for ambient desorption-ionization mass spectrometry. *Analytica chimica acta* **2017**, *952*, 1-8, doi:<https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.10.042>.
101. Oliva, M.; Zhang, D.; Prada-Tiedemann, P.; Gamez, G. Laser assisted sampling vs direct desorption flowing atmospheric pressure afterglow mass spectrometry of complex polymer samples: Forensic implications for pressure sensitive tape chemical analysis. *Talanta* **2021**, *231*, 122333, doi:10.1016/j.talanta.2021.122333.
102. Brüggemann, M.; Karu, E.; Stelzer, T.; Hoffmann, T. Real-Time Analysis of Ambient Organic Aerosols Using Aerosol Flowing Atmospheric-Pressure Afterglow Mass Spectrometry (AeroFAPA-MS). *Environmental science & technology* **2015**, *49*, 5571-5578, doi:10.1021/es506186c.
103. Brüggemann, M.; Karu, E.; Hoffmann, T. Critical assessment of ionization patterns and applications of ambient desorption/ionization mass spectrometry using FAPA-MS. *Journal of Mass Spectrometry* **2016**, *51*, 141-149, doi:<https://doi.org/10.1002/jms.3733>.

104. Shelley, J.T.; Hieftje, G.M. Fast transient analysis and first-stage collision-induced dissociation with the flowing atmospheric-pressure afterglow ionization source to improve analyte detection and identification. *Analyst* **2010**, *135*, 682-687, doi:10.1039/B927389A.
105. Smoluch, M.; Silberring, J.; Reszke, E.; Kuc, J.; Grochowalski, A. Determination of hexabromocyclododecane by flowing atmospheric pressure afterglow mass spectrometry. *Talanta* **2014**, *128*, 58-62, doi:<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.042>.
106. Umpleby, R.J.; Baxter, S.C.; Rampey, A.M.; Rushton, G.T.; Chen, Y.; Shimizu, K.D. Characterization of the heterogeneous binding site affinity distributions in molecularly imprinted polymers. *Journal of Chromatography B* **2004**, *804*, 141-149, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.01.064>.
107. Ansell, R.J. Characterization of the Binding Properties of Molecularly Imprinted Polymers. In *Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology*, Mattiasson, B., Ye, L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp. 51-93.
108. Umpleby, R.J.; Baxter, S.C.; Bode, M.; Berch, J.K.; Shah, R.N.; Shimizu, K.D. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. *Analytica chimica acta* **2001**, *435*, 35-42, doi:[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01211-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01211-3).
109. Kim, H.; Kaczmariski, K.; Guiochon, G. Thermodynamic analysis of the heterogenous binding sites of molecularly imprinted polymers. *Journal of chromatography. A* **2006**, *1101*, 136-152, doi:10.1016/j.chroma.2005.09.092.

**ZAŁĄCZONE PRACE WCHODZĄCE W SKŁAD PRACY DOKTORSKIEJ WRAZ Z  
MATERIAŁAMI UZUPEŁNIAJĄCYMI**

**P1**

**Tomasz Nazim**, Adam Kubiak, Michał Cegłowski, *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, Volume 467, 2024, 133661, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133661>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

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

## Quantification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental samples using imprinted polyethyleneimine with enhanced selectivity as a selective adsorbent in ambient plasma mass spectrometry

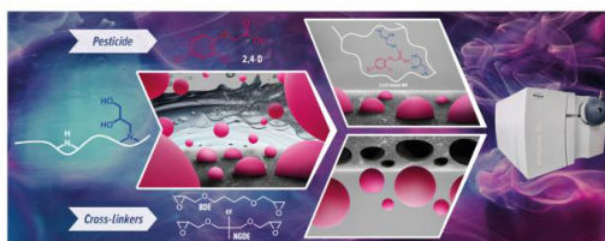
Tomasz Nazim, Adam Kubiak, Michał Ceglowski\*

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

## HIGHLIGHTS

- Linear polyethyleneimine was modified with glycidol to synthesize MIPs.
- MIPs were imprinted with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, a phenoxy herbicide.
- Glycidol functionalization allowed to increase the selectivity towards the template.
- MIPs were combined with ambient plasma mass spectrometry for direct quantification.
- Analysis of real-life water samples allowed to reach very good recovery values.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Molecularly imprinted polymers  
Polyethyleneimine  
Phenoxy herbicide  
Ambient mass spectrometry  
Quantification

## ABSTRACT

Detection and quantification of various organic chemicals in the environment is critical to track their fate and control their levels. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is a widely applied phenoxy herbicide with potential toxicity to fish and other aquatic organisms. In this study, we address the need for improved detection of 2,4-D by introducing a novel analytical method for its quantification. This method relies on the selective extraction of 2,4-D using MIPs and their subsequent direct analysis using ambient plasma mass spectrometry. During the synthesis, MIPs with various degrees of glycidol (GLY) functionalization were obtained. Experimental data showed that MIPs with no GLY functionalization displayed the highest adsorption capacity. Conversely, MIPs with 30% GLY functionalization exhibited the greatest selectivity for 2,4-D, rendering them valuable for extraction of 2,4-D even in the presence of other contaminants. Finally, the obtained MIPs were applied for quantification of 2,4-D in various water samples through direct analysis using a specially designed ambient plasma mass spectrometry setup. This approach improved the detection limits by 200-fold compared to pure solution analysis. The quantification of 2,4-D in river water samples yielded highly satisfactory recoveries, demonstrating the effective utility of the proposed analytical setup for real-life water sample analysis.

\* Corresponding author.

E-mail address: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl) (M. Ceglowski).<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133661>

Received 28 July 2023; Received in revised form 26 January 2024; Accepted 28 January 2024

Available online 30 January 2024

0304-3894/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is a widely used synthetic herbicide that belongs to the class of phenoxyacetic acids. Due to its widespread use, numerous studies and analyses have been conducted to assess its safety for humans and the environment [1–5]. World Health Organization (WHO) has classified this compound as moderately hazardous (class II), while the United States Environmental Protection Agency (USEPA) has rated it as slightly to moderately toxic (class II–III) [6]. 2,4-D is known to exhibit moderate persistence in the environment. When applied in fields via spraying, it primarily enters surface water as a major pathway and poses potential risks to the environment, human, and animal health, due to its reasonable solubility in water [2]. Given the prevalent occurrence of 2,4-D in water sources and the associated environmental and health concerns, monitoring and analyzing its content is crucial. Regular monitoring can help identify potential sources of contamination and initiate mitigation efforts to protect human and ecological health. Due to the stringent limits on 2,4-D content in individual countries (e.g. 70 ppb in drinking water in the USA and 0.01 mg kg<sup>-1</sup> in food products in the European Union), accurate analysis of 2,4-D concentrations is essential to determine compliance with regulatory standards and assess potential risks to human health and the environment [7,8]. The concentration of 2,4-D in water is typically measured through extraction, derivatization, and separation using gas or liquid chromatography. These processes can be time-consuming, which highlights the need for the development of new, rapid 2,4-D detection methods.

One of the most promising techniques for adsorption is molecular imprinting. Molecularly imprinted polymers (MIPs) offer several advantages over other materials used in adsorption, such as activated carbon and ion exchange resins. One of the key benefits of MIPs is their selectivity. MIPs can be designed to selectively adsorb a target molecule or a group of molecules. This property is achieved through the imprinting process, which involves formation of binding sites in the polymer that are complementary to the target molecule. Another advantage of MIPs is their stability. They can withstand harsh chemical and physical conditions, which makes them suitable for a wide range of applications. Additionally, MIPs are highly reusable, as they can be easily regenerated and used multiple times without a significant loss of performance. This not only reduces the cost but also minimizes the environmental impact of adsorption processes [9–11].

MIPs have garnered significant attention across various fields of science and technology due to their unique properties. They find applications in diverse areas, including the separation and purification of target molecules. MIPs enable the selective extraction or purification of a wide range of target molecules, such as pharmaceuticals [12–14], environmental pollutants [15–17], and biomolecules [18–22]. Furthermore, MIPs have been employed in environmental remediation and play a vital role in the removal of pollutants from contaminated soils and water bodies [23–26]. Additionally, MIPs can be successfully utilized in analytical chemistry through a method known as molecularly imprinted solid-phase extraction (MISPE). In MISPE, a selectively adsorbing molecularly imprinted material is transferred and immobilized on a solid support, such as a column or membrane, which enhances the quantification precision of chromatographic analysis [27–30].

Polyethyleneimine (PEI) is a water-soluble, cationic polymer with a high density of amine groups, which can form strong interactions with template molecules through ionic interactions and hydrogen bonding [31]. PEI has been widely utilized as a chelating agent for the removal of heavy metal ions due to high abundance of amine groups present in its structure and strong complexation ability [32–34]. The use of PEI in MIP synthesis offers several advantages. Firstly, PEI is highly versatile and can be easily modified to optimize its binding properties toward the target molecule. Secondly, the high density of amine groups in PEI enables the formation of numerous binding sites within the polymer matrix, resulting in a high binding capacity and selectivity. Additionally,

PEI is relatively inexpensive and readily available, making it an attractive choice for MIP synthesis.

In this study, we present the synthesis of MIPs using linear PEI as the polymer matrix and 2,4-D as the template molecule. We introduced hydroxy groups into the linear PEI matrix by functionalizing it with glycidol (GLY) at different percentages (0%, 10%, 20%, and 30%). To the best of our knowledge, this type of modification has not been previously reported in the scope of synthesis of PEI-based MIPs. Subsequently, the functionalized polymers were crosslinked with either 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDE) or neopentyl glycol diglycidyl ether (NGDE) in the presence of the template molecule, with the aim to create selective adsorbents for 2,4-D. The variation in the degree of functionalization and the use of two different cross-linking compounds were planned with the intention to modify the chemical structure, which, in turn, influences the interactions formed between the polymer and the template. This approach allowed us to establish which MIPs exhibit the highest selectivity and binding affinity towards 2,4-D.

It should be emphasized that this work applied a novel analytical method to quantitatively detect 2,4-D in environmental samples. The method involves the selective extraction of 2,4-D using PEI-based MIPs, which were subsequently subjected to thermal desorption to release the adsorbed molecules as vapors. The resulting vapors were then immediately analyzed using ambient mass spectrometry. This approach eliminates the need for extensive sample preparation and allows to simplify and accelerate the analytical process. The proposed analytical setup, which includes the use of functional MIPs and ambient mass spectrometry, expands the application of ambient ionization techniques to new types of analytes [35].

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and chemicals

The following chemicals were procured and used as the commercially available forms during the synthesis: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (for synthesis, Sigma-Aldrich), 1,4-butanediol diglycidyl ether (>93% TCI Chemicals), methanol (≥99.9%, Sigma Aldrich, HPLC grade), chloroform (≥99.8%, Honeywell, HPLC grade), 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) (>95%, Combi-Blocks), acetonitrile (≥99.9%, Sigma Aldrich, HPLC grade), methyl *p*-toluenesulfonate (MeOTs) (>98%, Sigma Aldrich), 2-Ethyl-2-oxazoline (EtOx) (≥99.9%, Sigma Aldrich).

Linear PEI was obtained by the method proposed by Sedlacek [36].  $M_n$  (SEC) = 600 Da,  $D$  (SEC) = 1.24.

### 2.2. Instrumentation

The <sup>1</sup>H NMR spectra were obtained at room temperature using a Bruker Avance 600 MHz spectrometer. The  $\delta$  values of the chemical shifts were determined by referencing the residual hydrogenated solvent peaks of H<sub>2</sub>O (3.27 ppm). Additionally, the spectra exhibited a peak for CH<sub>3</sub>OH (4.72 ppm), which was employed as the solvent during the functionalization reactions. Size Exclusion Chromatography (SEC) measurements were carried out, using HPLC Ultimate 3000 system (Dionex, USA), equipped with a TSKgel G5000PWXL-CP 300 × 7.8 mm, 10  $\mu$ m column. UV-Vis measurements were conducted using a Thermo Scientific Evolution 220 UV-Vis spectrophotometer. Samples were placed in quartz cuvettes with a path length of 1.0 cm, and the measurements were carried out in the wavelength range of 200 to 750 nm. FT-IR spectra were collected using a BRUKER IFS 66/s Fourier Transform Infrared Spectrometer. Samples were prepared as KBr pellets and measured in the 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> range. SEM images were acquired using a Quanta 250 FEG (FEI) scanning electron microscope. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a Setaram Setsys 1200 instrument, in case of which the samples were subjected to a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under a nitrogen atmosphere. HPLC analysis

was performed using a Vanquish Core HPLC System (Thermo Scientific) equipped with a C18 column. The Zetasizer Nano ZS, equipped with an autotitrator from Malvern Instruments Ltd., UK, was utilized to measure electrophoretic mobility. During the testing process, any alterations in conductivity and pH levels were continually monitored. An automatic titrator was employed to adjust the pH of the sample (0.01 g), using either hydrochloric acid or sodium hydroxide (both at  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$ ) to maintain a constant pH at a temperature of  $25^\circ\text{C}$ . Prior to the assessment, the sample dispersions were stabilized through a 10-minute ultrasonic bath treatment. The zeta potential was determined based on the electrophoretic mobility using the Smoluchowski equation. A Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer (Bremen, Germany) was used to obtain ESI-MS spectra of the analyte solutions, in negative polarization mode and a detection range of  $100\text{--}1000 \text{ m/z}$ . The samples were injected into the ion source at a flow rate of  $10 \mu\text{L min}^{-1}$  and the capillary voltage was set at  $4.5 \text{ kV}$ . FAPA-MS (Flowing atmospheric-pressure afterglow – mass spectroscopy) spectra were obtained using a Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer (MS) with a NOVA011 (ERTEC, Poland) flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) ambient plasma ion source. The sample holder temperature was gradually increased to  $400^\circ\text{C}$  to facilitate the desorption of adsorbed analytes. Helium flow was maintained at  $2.5 \text{ L min}^{-1}$  to generate the plasma, and the capillary voltage was set at  $1 \text{ kV}$ . Further information regarding the ambient plasma ionization setup can be found in our previous publications [37–39].

### 2.3. Synthesis

#### 2.3.1. PEI functionalization

All PEI samples were obtained based on the following procedure: 5 g of the polymer were dissolved in 25 mL of methanol in a round-bottomed flask and then a stoichiometric amount of GLY was added to obtain 10%, 20%, and 30% degrees of functionalization. All samples were refluxed at  $70^\circ\text{C}$  overnight. Subsequently, the solvent was evaporated using a rotary evaporator.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.79\text{--}3.71$  (br, 1 H,  $>\text{CH-OH}$ ),  $3.57\text{--}3.41$  (br, 2 H,  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $2.75\text{--}2.40$  (br, 4 H,  $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$  and  $>\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ). The signal peak originating from the  $>\text{N-CH}_2$  protons was overlapped with polymer backbone protons. The degree of functionalization was determined for each sample by calculating the ratio of the areas under the peak associated with the  $>\text{CH-OH}$  proton and backbone protons  $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$ . The results were in line with the targeted values as shown in Table 1.

#### 2.3.2. MIPs and NIPs synthesis

MIPs were synthesized using four different linear PEI polymers with varying GLY functionalization degrees: 0%, 10%, 20%, and 30%. Cross-linking was performed using two different crosslinkers: BDE or NGDE. In each case, 1 g of PEI polymer was dissolved in 30 mL of chloroform in 50 mL round-bottom flasks. A 2,4-D template was added to each flask to reach 10% molar equivalents relative to the number of amine groups (both secondary and tertiary) present in the PEI polymer. After a 30-minute period, the crosslinker was added to each sample in a stoichiometric amount to achieve complete cross-linking of the secondary amine groups present in the PEI polymer. A total of eight unique MIP materials were thus obtained. The mixtures were allowed to react overnight at

$70^\circ\text{C}$  until the solvent had evaporated, resulting in solid materials. Subsequently, the MIPs were dried in a vacuum dryer and mechanically ground. The ground materials were then subjected to dialysis to remove the template molecules. Dialysis was conducted using a solution of MeOH and acetic acid (in a 9:1 v/v ratio) for 24 h, followed by dialysis in MeOH for 2 additional days. The procedure for the synthesis of non-imprinted polymers (NIPs) closely mirrored that of MIPs, except that the 2,4-D template was omitted from the reaction mixture.

We designated the obtained materials with abbreviations structured as follows: the first part of the abbreviation indicates whether it is an MIP or NIP, the middle part indicates the use of either unmodified PEI (labeled as PEI) or GLY-modified PEI with information about GLY content (e.g., GLY10), while the last part of the abbreviation indicates the cross-linker used during synthesis (BDE or NGDE).

### 2.4. Adsorption experiments

#### 2.4.1. Adsorption isotherms

The adsorption behavior of MIPs and NIPs was investigated via batch experiments to obtain equilibrium adsorption isotherms. To this end, 10 mg of MIPs or NIPs were added to each sample containing 10 mL of a 2,4-D solution with concentrations ranging from 5 to  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . After reaching the adsorption equilibrium by shaking for 24 h at room temperature, UV-Vis measurements were conducted to determine the amount of adsorbed analyte. The calculations were based on the difference in concentrations before ( $C_0$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ]) and after the adsorption process ( $C_{eq}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ]) using the equation:

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

In this equation,  $q_{eq}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the adsorbed amount of 2,4-D,  $m$  [g] is the polymer mass and  $V$  [L] is the 2,4-D solution volume.

#### 2.4.2. Adsorption kinetics

The investigation of adsorption kinetics was carried out by preparing 50 mg of MIPs or NIPs and adding them to 50 mL of a 2,4-D solution with an initial concentration of  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . The amount of 2,4-D adsorbed by MIPs or NIPs was determined as a function of time ( $t$ ) using the provided equation:

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

In this equation,  $q_t$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the adsorption capacity at time  $t$  [h],  $C_0$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] is the initial 2,4-D concentration,  $C_t$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] is the 2,4-D concentration at time  $t$ ,  $V$  is the solution volume (L) and  $m$  [g] is the adsorbent mass [39]. The solution was collected at preset time intervals. Samples were collected at 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 min, and after 24 h.

#### 2.4.3. Adsorption thermodynamics

Sets of samples were equilibrated at different temperatures for thermodynamic adsorption studies. Each set consisted of 10 mg of MIPs and NIPs mixed with 10 mL of a 2,4-D solution with an initial concentration of  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . The experiments were conducted at three different temperatures: 20, 40, and  $60^\circ\text{C}$ . The samples were shaken for 24 h to reach equilibrium and then analyzed using UV-Vis spectroscopy.

#### 2.4.4. Influence of pH on adsorption

The influence of pH on adsorption was examined by preparing sets of samples at various pH conditions. Each sample consisted of 10 mg of MIPs and NIPs and 10 mL of a 2,4-D methanol/water (1:1 v/v) solution with an initial concentration of  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . The pH of the samples was adjusted to 4, 6, 8, and 10 using 0.1 M HCl or 0.1 M NaOH solutions. The concentration of 2,4-D was measured before and after the adsorption process.

Selectivity measurements.

**Table 1**

Polymer functionalization parameters calculated for 5 g of PEI.

| Polymer abbreviations | Targeted functionalization [%] | Calculated functionalization [%] | Volume of GLY added [mL] |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| GLY10                 | 10.00                          | 10.02                            | 0.73                     |
| GLY20                 | 20.00                          | 20.83                            | 1.46                     |
| GLY30                 | 30.00                          | 30.98                            | 2.19                     |

The competitive binding experiments were carried out using 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) as the competing molecule which is structurally similar to the template molecule. This approach allowed to verify the selectivity of the obtained materials. To this end, 10 mg of each polymer was mixed with an equimolar solution of 2,4-D (0.25 mmol; 55 mg L<sup>-1</sup>) and 2,4,5-T (0.25 mmol; 64 mg L<sup>-1</sup>). After reaching equilibrium, the liquid phase was analyzed to estimate the changes in concentrations before and after adsorption of both analytes using the HPLC system.

#### 2.4.5. Adsorption/desorption cycles

The sets of samples, containing 20 mg of MIPs and 10 mL of 100 mg L<sup>-1</sup> 2,4-D solution, underwent adsorption/desorption studies. After each adsorption cycle, the solid phase was kept in a desorption solution composed of MeOH and acetic acid (95:5) for 24 h, followed by washing using MeOH and separation from the liquid phase. The concentration of 2,4-D before and after adsorption was determined using UV-Vis measurements. To assess the reusability of the adsorbent, the adsorption/desorption cycles were repeated five times using the same adsorbent.

#### 2.4.6. FAPA-MS measurements

The FAPA-MS technique was employed to characterize the analytical parameters of the proposed quantification technique. Each polymer (10 mg) was exposed to 2,4-D solutions (MeOH/water 1:1) with concentrations ranging from  $6.63 \times 10^{-4}$  mg L<sup>-1</sup> to 66.3 mg L<sup>-1</sup>. After reaching equilibrium, the polymers were loaded into the thermal heater of the FAPA-MS setup. Analysis was performed for approximately 5 min for each sample after starting the sample heating. For experiments with pure 2,4-D solutions, 10  $\mu$ L of the solution was loaded into the heater, and the liquid samples were analyzed using the same procedure as the solid samples. The measurements were performed for 2,4-D solutions prepared using deionized (DI) water, tap water, and spring water from a local source.

##### Analysis of real-life samples.

Environmental water samples were collected from the Warta river (Poland). The samples were spiked with 2,4-D to reach a concentration of 100 mg L<sup>-1</sup>. Each MIP was then immersed in 10 mL of thus prepared solution. After the adsorption reached equilibrium, the materials were dried, separated from the liquid phase, and subjected to FAPA-MS analysis.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Materials synthesis and characterization

PEI possesses multiple amine groups that can be easily functionalized using dedicated reagents. It is essential to use linear PEI for functionalization, as this ensures that all amine groups are characterized by almost identical reactivity and are equally accessible for the functionalization reagent. As a result, well-defined short-chain functional polymers are formed that ensure uniform interactions with template molecules.

In the present study, PEI was obtained using complete acid-based hydrolysis of poly(2-ethyl-2-oxazoline) with DP equal to 20. This procedure allowed to obtain well-defined PEI chains, as the commercially available ones are usually branched and exhibit wide polydispersity. Subsequently, thus obtained PEI was functionalized using GLY, which possesses an epoxide group that can readily undergo ring opening with amine groups. This functionalization enables the introduction of additional hydroxyl groups into the polymer, which is hypothesized to influence interactions with 2,4-D template, particularly with oxygen atoms in its structure. Three modification degrees were obtained, equal to 10%, 20%, and 30% GLY molar content, and unmodified (0%) PEI was used as a reference. These functionalization degrees allowed to investigate the influence of GLY % content on the final MIPs adsorption

properties towards 2,4-D. Based on our experience and literature data, a further increase in functionalization degrees results in a lower number of cross-links, which negatively affects the recognition abilities and adsorption properties of MIPs [40]. Unreacted amine groups present within the PEI structure are used for cross-linking, resulting in the formation of MIPs. In order to establish the influence of cross-linking agents on the properties of the final materials, two compounds, namely BDE and NGDE, were used for cross-linking in the presence of the 2,4-D template (Fig. 1). The amount of 2,4-D used for imprinting was equal to 0.5 eq of cross-linking agent to ensure high content of molecular imprints. In the final MIPs structure, both tertiary amine groups and hydroxyl groups are present, which should form strong interactions with 2,4-D template molecules.

Exemplary FT-IR absorbance spectra of 2,4-D loaded and unloaded MIP-GLY30-BDE and MIP-GLY30-NGDE and corresponding NIPs are presented in Fig. 2. FT-IR absorbance spectra obtained for all other materials are presented in Figs. S1-S6 in Supplementary Information. All polymers consist of PEI cross-linked using two diglycidyl compounds, thus their main polymeric structure is very similar, which is reflected by their very similar FT-IR spectra. As a result, in all spectra, the following absorption bands can be observed (cm<sup>-1</sup>): 3420 (amine N-H stretching), 2924 (C-H asymmetrical stretching), 2856 (C-H symmetrical stretching), 1620 (N-H bending), 1480 (C-H bending), and 1110 (C-O stretching). In the spectra of 2,4-D-loaded materials, additional signals at 1760 (C=O stretching), 1402 (C-H bending), and 1287 (C-O-C asymmetric) can be observed, which are associated with the presence of the template in the structures of these materials [41]. In the NIPs and 2,4-D-unloaded materials, a very weak signal at 1738 cm<sup>-1</sup> can be observed. This signal is presumably associated with O-H or N-H vibrations. The shift of this signal in MIPs to 1760 cm<sup>-1</sup> is likely caused by the formation of interactions between molecular cavities and 2,4-D molecules. Additionally, it partially overlaps with the signal of C=O stretching vibrations which is present in the 2,4-D molecule. The appearance of new bands at 1402 and 1287 cm<sup>-1</sup> in the MIPs structure is a result of the presence of the mentioned vibration modes in the MIPs material, which originate from the presence of 2,4-D molecules. Their slight shift in the FT-IR spectrum compared to pure 2,4-D is presumably caused by interactions formed within the MIPs molecular cavities.

The results of surface analysis with the use of SEM imaging are presented in Fig. S7. The figure consists of exemplary SEM images of template-unloaded MIP-PEI-BDE, MIP-PEI-NGDE, MIP-GLY30-BDE, and MIP-GLY30-NGDE. These materials were presented in Fig. S7, since the structural differences between them should be most notable. Nevertheless, no visual differences for these materials can be observed, as a uniform and smooth surface was obtained in all cases with some minor irregularities. This is presumably a result of the materials' high cross-linking degree. Moreover, no visual differences in SEM images between template-loaded and unloaded MIPs as well as corresponding NIPs could be observed. This result suggests that template presence does not actually influence the morphology of materials, which is in accordance with recent research showing that molecular cavities are too small to be easily observed using microscopy techniques [42].

The exemplary results of thermogravimetric analysis of NIP-PEI-BDE, 2,4-D-loaded MIP-PEI-BDE, NIP-GLY30-BDE, and 2,4-D-loaded MIP-GLY30-BDE are presented in Fig. 3. Similar TGA curves can be observed for all materials. Generally, two major decomposition steps can be distinguished. The first observed step starts at approx. 120 °C and ends at approx. 250 °C. This step is presumably associated with the initial decomposition of less thermally stable functional groups and complete solvent removal, as a minor polymer mass loss of approx. 10% is observed. The second step starts at approx. 300 °C and ends at approx. 450 °C. This is the main decomposition step during which almost complete pyrolysis of organic material occurs. The residual mass after this step is below 10% of the initial sample mass. Interestingly, the mass loss observed for 2,4-D-loaded MIPs is higher than for NIPs. This observation is in accordance with expectations that 2,4-D present in the structure of

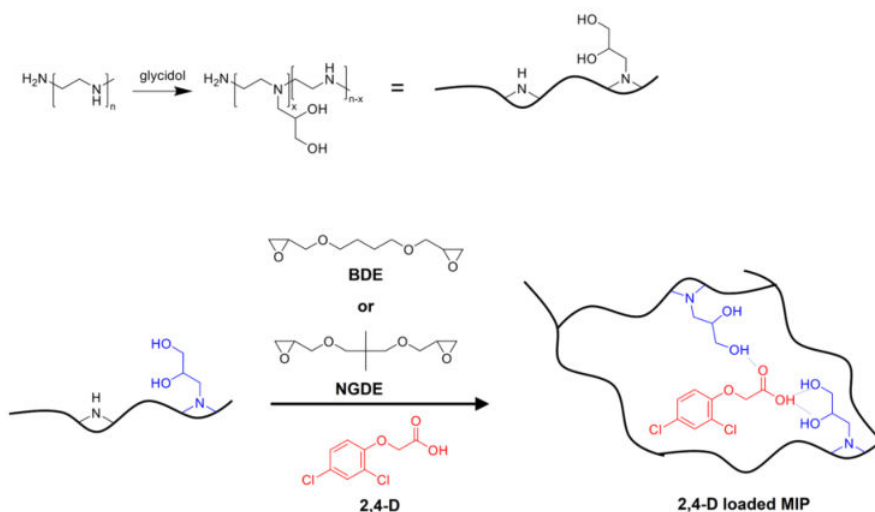


Fig. 1. Schematic synthesis of functional PEI-based MIPs and their hypothesized structure.

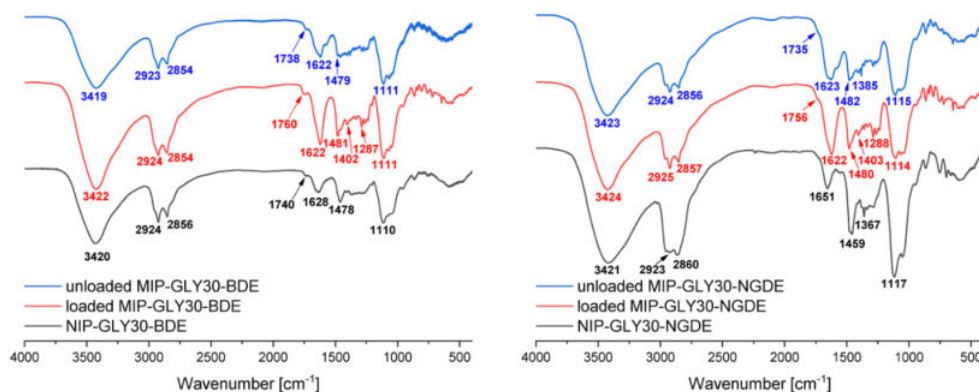


Fig. 2. FT-IR spectra of (left) unloaded MIP-GLY30-BDE, loaded MIP-GLY30-BDE, NIP-GLY30-BDE, and (right) unloaded MIP-GLY30-NGDE, loaded MIP-GLY30-NGDE, NIP-GLY30-NGDE.

polymers undergoes complete pyrolysis, ultimately leading to higher mass loss of the whole material. TGA results for other materials were presented in Figs. S8-S13 in Supplementary Information.

#### Adsorption isotherms.

Reaching equilibrium in the adsorption system allows for calculating various parameters that characterize the adsorption process. Essential parameters can be obtained after plotting adsorption isotherms and fitting them with various mathematical models. The adsorption isotherms for all MIPs and NIPs, obtained by plotting  $q_{eq}$  as a function of equilibrium concentrations, are presented in Fig. 4. The mathematical models applied for data characterization include Langmuir, Freundlich, and Sips (Langmuir-Freundlich). These models give insight into the adsorption mechanism and type of interactions formed between 2,4-D molecules and MIPs or NIPs.

The equation for a Langmuir adsorption isotherm can be written as:

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

In this equation,  $C_{eq}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] is the 2,4-D concentration at equilibrium,  $q_{eq}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the 2,4-D amount adsorbed at a particular concentration,  $q_m$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the maximum adsorption capacity, and  $K$  [ $\text{L mg}^{-1}$ ] is the binding equilibrium constant.

The parameters obtained using the Langmuir adsorption model, including  $K$ ,  $q_m$ , and correlation coefficients ( $R^2$ ) are presented in Table 2. All NIPs exhibit  $R^2$  values which exceed 0.99, while MIPs are characterized by  $R^2$  values that exceed 0.97. This suggests that both materials conform to the Langmuir adsorption model. NIPs primarily undergo non-selective surface adsorption, whereas MIPs experience both non-selective surface adsorption and selective adsorption within molecular cavities. The conformity to the Langmuir adsorption model indicates that no additional interactions between adsorbate molecules

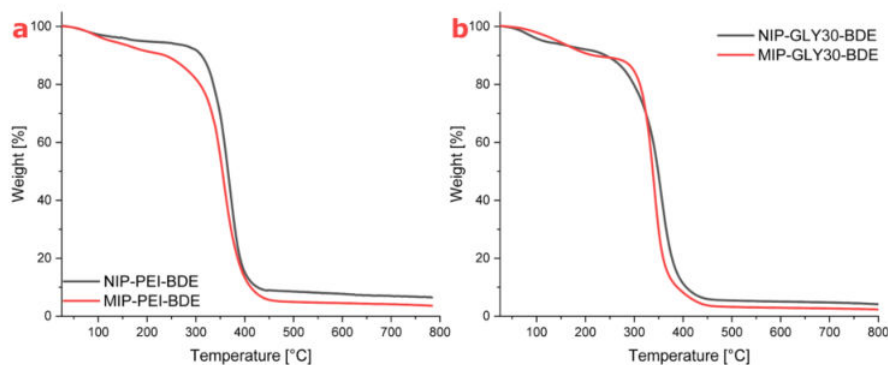


Fig. 3. TGA results of (a): NIP-PEI-BDE and 2,4-D-loaded MIP-PEI-BDE; (b): NIP-GLY30-BDE and 2,4-D-loaded MIP-GLY30-BDE.

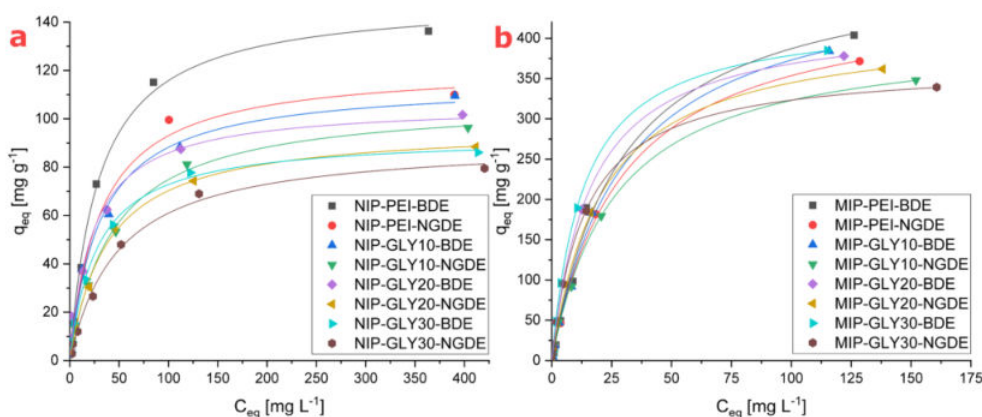


Fig. 4. Adsorption isotherms of 2,4-D adsorption on (a): NIPs; (b): MIPs.

are observed for both types of adsorption. In order to assess the effectiveness of selective adsorption, the  $q_m$  values between NIPs and MIPs can be compared. Notably, for all MIPs, the maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) is approximately four times higher than that of the corresponding NIPs with identical functionalization degrees. These results highlight the substantial generation of molecular cavities when functional PEI and cross-linking agents are used. Furthermore, functionalization of PEI with increasing GLY content consistently reduced the maximum adsorption capacities for both NIPs and MIPs, irrespective of the cross-linking agent used. The Langmuir  $K$  parameter values, which represent binding equilibrium constants, offer insights into adsorbent affinity [43]. While  $K$  values for NIPs vary based on their GLY functional degree, no discernible trend is evident. In contrast, a clear trend emerges for MIPs synthesized with both cross-linking agents, as higher GLY content leads to increased  $K$  values. These results suggest that greater GLY content enhances interactions between the template and the molecular cavities within MIPs, resulting in higher binding equilibrium constants. Interestingly, MIPs cross-linked with BDE exhibit higher maximum adsorption capacities, which indicates that BDE is better suited for obtaining MIPs with more abundant molecular cavities and makes it a superior choice for MIP synthesis.

The  $q_m$  values obtained for 2,4-D adsorption on the presented MIPs surpass those reported for other materials, including functionalized

multi-walled carbon nanotubes impregnated with magnetite (51.4 mg g<sup>-1</sup>) [44], Ce-based MOF with UiO-66 structure on the surface of electrospun nanofibers (200.8 mg g<sup>-1</sup>) [45], cationic surfactant-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles (12.79 mg g<sup>-1</sup>) [46] or activated polyaniline (34.48 mg g<sup>-1</sup>) [47]. Remarkably, the  $q_m$  values obtained for the described MIPs are comparable to those reported for Fe-Zr-based metal-organic frameworks (357 mg g<sup>-1</sup>) [48].

The equation for the second model applied, the Freundlich adsorption model, is expressed as follows:

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

In these equations,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] is the 2,4-D amount adsorbed at a specific concentration,  $K_f$  and  $1/n$  are Freundlich adsorption parameters, and  $C_{eq}$  [mg L<sup>-1</sup>] is the 2,4-D concentration at equilibrium.

The parameters calculated for the Freundlich adsorption model, specifically  $K_f$ ,  $1/n$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table 2. In general, the obtained  $R^2$  values are slightly lower than those obtained using the Langmuir adsorption model. This suggests that the Freundlich model is somewhat less suitable for fitting the experimental data and indicates that the Langmuir model should be the primary choice for data characterization. However, it is worth noting that for some MIPs, the differences in  $R^2$  values obtained between the

**Table 2**  
Langmuir and Freundlich adsorption parameters.

| Adsorbent      | Langmuir                       |               |       | Freundlich  |             |       |
|----------------|--------------------------------|---------------|-------|---|-------------|-------|
|                | $q_m$<br>[mg g <sup>-1</sup> ] | $K$           | $R^2$ | $K_f$ [mg g <sup>-1</sup><br>(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ] | $1/n$       | $R^2$ |
| NIP-PEI-BDE    | 145 ± 11                       | 0.041 ± 0.003 | 0.997 | 8.48 ± 0.68   | 0.54 ± 0.04 | 0.959 |
| NIP-PEI-NGDE   | 117 ± 9                        | 0.040 ± 0.003 | 0.997 | 6.98 ± 0.56   | 0.53 ± 0.04 | 0.956 |
| NIP-GLY10-BDE  | 115 ± 9                        | 0.021 ± 0.002 | 0.996 | 8.22 ± 0.66   | 0.49 ± 0.04 | 0.970 |
| NIP-GLY10-NGDE | 104 ± 8                        | 0.028 ± 0.002 | 0.997 | 5.01 ± 0.40   | 0.56 ± 0.04 | 0.949 |
| NIP-GLY20-BDE  | 105 ± 8                        | 0.058 ± 0.005 | 0.997 | 9.46 ± 0.76   | 0.46 ± 0.04 | 0.921 |
| NIP-GLY20-NGDE | 95 ± 7                         | 0.031 ± 0.002 | 0.998 | 5.10 ± 0.41   | 0.54 ± 0.04 | 0.960 |
| NIP-GLY30-BDE  | 92 ± 7                         | 0.035 ± 0.003 | 0.998 | 4.83 ± 0.39   | 0.56 ± 0.04 | 0.895 |
| NIP-GLY30-NGDE | 89 ± 7                         | 0.020 ± 0.002 | 0.995 | 2.90 ± 0.23   | 0.62 ± 0.05 | 0.925 |
| MIP-PEI-BDE    | 538 ± 43                       | 0.017 ± 0.001 | 0.984 | 10.1 ± 0.8  | 0.80 ± 0.06 | 0.982 |
| MIP-PEI-NGDE   | 464 ± 37                       | 0.032 ± 0.003 | 0.995 | 14.4 ± 1.2  | 0.76 ± 0.06 | 0.961 |
| MIP-GLY10-BDE  | 488 ± 39                       | 0.032 ± 0.003 | 0.971 | 15.7 ± 1.3  | 0.76 ± 0.06 | 0.954 |
| MIP-GLY10-NGDE | 405 ± 32                       | 0.040 ± 0.003 | 0.987 | 16.2 ± 1.3  | 0.70 ± 0.06 | 0.930 |
| MIP-GLY20-BDE  | 469 ± 38                       | 0.068 ± 0.005 | 0.984 | 28.1 ± 2.2  | 0.65 ± 0.05 | 0.980 |
| MIP-GLY20-NGDE | 393 ± 31                       | 0.078 ± 0.006 | 0.979 | 38.2 ± 3.1  | 0.41 ± 0.03 | 0.833 |
| MIP-GLY30-BDE  | 416 ± 33                       | 0.101 ± 0.008 | 0.990 | 36.5 ± 2.9  | 0.53 ± 0.04 | 0.954 |
| MIP-GLY30-NGDE | 360 ± 29                       | 0.096 ± 0.008 | 0.996 | 28.9 ± 2.3  | 0.56 ± 0.05 | 0.968 |

Langmuir and Freundlich models are relatively low, indicating that both models can provide insights into the adsorption process. The  $1/n$  parameter in the Freundlich model represents adsorption intensity, with values lower than one suggesting a Langmuir isotherm and values higher than one suggesting cooperative adsorption [49]. For all examined materials, the  $1/n$  values are lower than one, further supporting the suitability of the Langmuir model for data fitting. The  $K_f$  values, which are associated with the partition coefficient, are generally higher for MIPs than for NIPs, which indicates differences in adsorption mechanisms.  $K_f$  can be considered as a partition coefficient only when the Freundlich exponent is equal to 1 [50]. When  $1/n$  values vary, direct comparisons of  $K_f$  values should be avoided. Nevertheless, for some adsorbents, identical or nearly identical exponent values were obtained, as can be seen in the case of NIP-GLY10-NGDE and MIP-GLY30-NGDE. The significantly higher values of  $K_f$  clearly demonstrate that MIPs adsorb 2,4-D from the surrounding solution to a much greater extent than NIPs, which corresponds well with the data obtained from the Langmuir model. Notably, the  $K_f$  values obtained for MIPs are generally consistent with those reported in the literature for other imprinted polymers [51].

The equation for the last model applied, which is the Sips adsorption model, can be expressed as follows:

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

In this equation,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] is the 2,4-D amount adsorbed at a specific concentration,  $q_m$  [mg g<sup>-1</sup>] is the maximum adsorption capacity,  $K_s$  is the Sips constant associated with adsorption energy, and  $C_{eq}$  [mg L<sup>-1</sup>] is the 2,4-D concentration at equilibrium.

The Sips adsorption model combines characteristics of the Langmuir and Freundlich models. It follows the Freundlich model at low adsorbate

concentrations, while at high concentrations, it assumes monolayer adsorption similar to the Langmuir model [52,53]. The Sips adsorption parameters, including  $q_m$ ,  $K_s$ ,  $1/n$ , and correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table S1. The correlation coefficients are relatively high, and their values are similar to those obtained for the classical Langmuir model. Similarly, the maximum adsorption capacities are close to those calculated using the Langmuir model. However, the  $1/n$  values differ significantly from those obtained using the Freundlich model. This suggests that during data fitting, the Sips model aligns more with the Langmuir plot, resulting in significantly different  $1/n$  values compared to those calculated using the simple Freundlich model. Therefore, it confirms the earlier observations that the adsorption of 2,4-D on all materials can be well-described by the Langmuir adsorption model.

### 3.2. Adsorption kinetics

Investigation of adsorption kinetics allows for a deeper understanding of the adsorption mechanism. Kinetic plots are generated by monitoring changes in 2,4-D concentration over time during the adsorption process until equilibrium is reached (Figs. S14 and S15). The obtained experimental data were analyzed using two kinetic models: the pseudo-first-order and the pseudo-second-order models.

The pseudo-first-order model, initially proposed by Lagergren and Svenska, can be written as:

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

In this equation,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] is the 2,4-D amount adsorbed after reaching equilibrium,  $q_t$  [mg g<sup>-1</sup>] is the 2,4-D amount adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_1$  [h<sup>-1</sup>] is the pseudo-first-order rate constant. The adsorption parameters calculated using this model, particularly  $k_1$  and correlation coefficients ( $R^2$ ), are given in Table 3.

The pseudo-second-order model is based on equilibrium adsorption and can be written as:

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

In this equation,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] is the 2,4-D amount adsorbed after reaching equilibrium,  $q_t$  [mg g<sup>-1</sup>] is the 2,4-D amount adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_2$  [g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] is the pseudo-second-order rate constant. The kinetic parameters calculated using the pseudo-second-order model, particularly  $k_2$  and correlation coefficients ( $R^2$ ), are given in Table 3.

The  $R^2$  values calculated for the pseudo-second-order model for all examined materials are significantly higher than those obtained for the pseudo-first-order model. These results indicate that the 2,4-D adsorption process follows a pseudo-second-order model, and the kinetic

**Table 3**  
Kinetic parameters of the adsorption process.

| Adsorbent      | Pseudo-first-order model |       | Pseudo-second-order model                   |       |
|----------------|--------------------------|-------|---|-------|
|                | $k_1$ [h <sup>-1</sup> ] | $R^2$ | $k_2$ [g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ] | $R^2$ |
| NIP-PEI-BDE    | 0.493 ± 0.039            | 0.991 | 0.060 ± 0.005                               | 0.992 |
| NIP-PEI-NGDE   | 0.565 ± 0.045            | 0.687 | 0.889 ± 0.071                               | 0.999 |
| NIP-GLY10-BDE  | 0.398 ± 0.032            | 0.880 | 0.077 ± 0.006                               | 0.993 |
| NIP-GLY10-NGDE | 0.443 ± 0.035            | 0.952 | 0.118 ± 0.009                               | 0.996 |
| NIP-GLY20-BDE  | 0.562 ± 0.045            | 0.982 | 0.063 ± 0.005                               | 0.989 |
| NIP-GLY20-NGDE | 0.887 ± 0.071            | 0.879 | 0.101 ± 0.008                               | 0.991 |
| NIP-GLY30-BDE  | 0.674 ± 0.054            | 0.824 | 0.072 ± 0.006                               | 0.988 |
| NIP-GLY30-NGDE | 0.671 ± 0.054            | 0.966 | 0.087 ± 0.007                               | 0.989 |
| MIP-PEI-BDE    | 0.832 ± 0.067            | 0.939 | 0.018 ± 0.001                               | 0.995 |
| MIP-PEI-NGDE   | 0.730 ± 0.058            | 0.744 | 0.025 ± 0.002                               | 0.997 |
| MIP-GLY10-BDE  | 0.711 ± 0.057            | 0.879 | 0.015 ± 0.001                               | 0.993 |
| MIP-GLY10-NGDE | 0.808 ± 0.065            | 0.919 | 0.033 ± 0.003                               | 0.999 |
| MIP-GLY20-BDE  | 0.541 ± 0.043            | 0.954 | 0.008 ± 0.001                               | 0.981 |
| MIP-GLY20-NGDE | 0.769 ± 0.062            | 0.810 | 0.017 ± 0.001                               | 0.994 |
| MIP-GLY30-BDE  | 0.640 ± 0.051            | 0.939 | 0.022 ± 0.002                               | 0.998 |
| MIP-GLY30-NGDE | 0.511 ± 0.041            | 0.851 | 0.037 ± 0.003                               | 0.997 |

constant ( $k_2$ ) calculated using this model should be used to characterize the adsorption process. Generally, the  $k_2$  values are notably higher for NIPs than for MIPs, which indicates different adsorption mechanisms for these materials, in agreement with theoretical expectations. The higher  $k_2$  values for NIPs also imply faster adsorption, primarily due to non-selective surface adsorption. In contrast, selective adsorption occurs more slowly in MIPs because the analyte needs to bond with the molecular cavities in MIPs. Notably, no correlation can be observed between the degree of GLY functionalization and  $k_2$  values, which suggests that the presence of additional functional groups does not significantly affect the adsorption kinetics. Interestingly, higher  $k_2$  values were obtained for materials cross-linked with NGDE compared to BDE. These results, coupled with the lower maximum adsorption capacity observed for NGDE-cross-linked materials, suggest that cross-linking with NGDE results in fewer molecular cavities which leads to a higher degree of non-selective adsorption and, consequently, higher adsorption kinetics.

### 3.3. Adsorption thermodynamics

Adsorption thermodynamic parameters are determined by conducting adsorption experiments at different temperatures. This allows for the calculation of 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>]) using the following equations:

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

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e \rho} \quad (9)$$

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

In these equations,  $K_d$  represents the distribution coefficient,  $R$  is the gas constant (8.314 [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]),  $T$  [K] is the temperature during the adsorption process,  $C_{Ae}$  [mmol g<sup>-1</sup>] is the amount of adsorbate adsorbed,  $C_e$  [mmol mL<sup>-1</sup>] is the equilibrium concentration and  $\rho$  is the density of the solution [g mL<sup>-1</sup>]. Enthalpy and entropy changes were calculated using linear regression parameters obtained from Eq. 8, and Gibbs free energy values were estimated for all investigated temperatures. All calculated thermodynamic parameters are presented in Table S2.

The values of enthalpy changes are positive for all materials, which indicates that the adsorption of 2,4-D on these materials is an endothermic process. Additionally, for all MIPs and NIPs cross-linked with BDE, there is a noticeable trend: an increase in GLY functionalization degree leads to an increased enthalpy change. This suggests that higher GLY content results in a more endothermic adsorption process for these materials. However, this correlation was not observed for materials cross-linked with NGDE. For all adsorbents, the changes in Gibbs free energy are negative, and their absolute values increase with temperature. This indicates that adsorption is a spontaneous process, and increase of the temperature enhances its spontaneity. Notably, there is a clear relationship between the GLY functionalization degree and the changes in Gibbs free energy value for all materials. Specifically, increase of the GLY content results in less negative values of Gibbs free energy changes. This suggests that functionalizing MIPs and NIPs with GLY makes both selective and non-selective adsorption less spontaneous. Furthermore, high values of entropy changes were observed for all materials. When combined with the positive enthalpy changes and negative Gibbs free energy changes, these results strongly indicate that adsorption is an entropy-driven process. It is likely that the high entropy changes result from the release of solvent molecules from the adsorbent's surface during adsorption, which contributes to a significant increase in spontaneity.

To further characterize the influence of temperature on the adsorption process, complete adsorption isotherms were obtained at

temperatures of 20 °C, 40 °C, and 60 °C. Exemplary isotherms obtained for NIP-GLY30-BDE and MIP-GLY30-BDE are presented in Fig. 5, while isotherms for all other materials are shown in Figs. S16 to S22. The data obtained from these complete isotherms further confirm the findings observed during the determination of the thermodynamic adsorption parameters: increase of the temperature enhances the adsorption capacity for both NIPs and MIPs. This identical trend was observed for all materials, with the highest adsorption capacities recorded at 60 °C.

### 3.4. Influence of pH on adsorption

PEI was employed as the starting polymer, and its functionalization and cross-linking with epoxides led to the transformation of secondary amine groups into tertiary amino groups. Consequently, the resulting MIPs and NIPs contained a substantial number of functional groups capable of undergoing protonation reactions in acidic environments. Thus, it is imperative to investigate the influence of pH on the adsorption properties of these materials. Understanding this influence is crucial, especially considering the potential application of MIPs for the pre-concentration of 2,4-D from various environmental samples with different pH levels.

The influence of pH on the adsorption properties of MIPs and NIPs was explored across a pH range of 4, 6, 8, and 10. It is worth noting that for pH values outside this range, gradual material hydrolysis was observed, rendering the experimental results unusable for material characterization. The resulting plots, which illustrate the dependency of  $q_{eq}$  values on solution pH, are presented in Fig. 6. Remarkably, the highest  $q_{eq}$  values were achieved at a pH of 6 for both MIPs and NIPs. Consistent with the findings for Langmuir  $q_m$  values, the  $q_{eq}$  values for MIPs were approximately four times higher than those of corresponding NIPs. Additionally, the adsorption capacity decreased progressively with an increase in GLY functionalization degree. Furthermore, MIPs cross-linked with BDE exhibited higher adsorption capacities compared to those cross-linked with NGDE.

Interestingly, different pH-related behaviors were observed for MIPs and NIPs. In the case of NIPs, a significant decline in adsorption properties was noted when the pH was reduced to 4, likely due to the surface protonation of adsorbents. Conversely, only a minor reduction in adsorption properties was observed when the pH was raised to 10, suggesting that the deprotonation of 2,4-D under these conditions had a minimal impact on non-selective adsorption. For MIPs, a slight reduction in adsorption properties was observed as the pH decreased to 4, implying that protonation had only a minor influence on the structure of molecular cavities. However, a substantial decrease in  $q_{eq}$  was observed when the pH was increased to 10, leading to the deprotonation of 2,4-D. Consequently, the structure of 2,4-D, particularly in the form of a carboxylate ion, became less complementary to the structure of molecular cavities, resulting in significantly reduced adsorption properties of MIPs toward 2,4-D.

MIPs were further analyzed to determine their zeta potential. Fig. S23 displays the average zeta potential profile obtained for MIPs. Electrophoretic mobility measurements were conducted within the pH range of 2 to 10 following a pH stabilization process. After subjecting the test samples to sonication, the initial pH levels were approximately 6, with zeta potentials ranging from +5 mV to -5 mV. To adjust the suspension's pH, both hydrochloric acid and sodium hydroxide were used. The zeta potential profiles exhibited a consistent shape across all tested samples. However, the isoelectric point was directly measured, which resulted in an average value of 5.55 for MIPs. It is worth noting that as the pH exceeds 5.5, the surface of MIPs becomes more negatively charged, thereby its electrostatic interaction with positively charged molecules is enhanced [54].

### 3.5. Selectivity measurements

Selectivity measurements enable the assessment of MIPs' preference

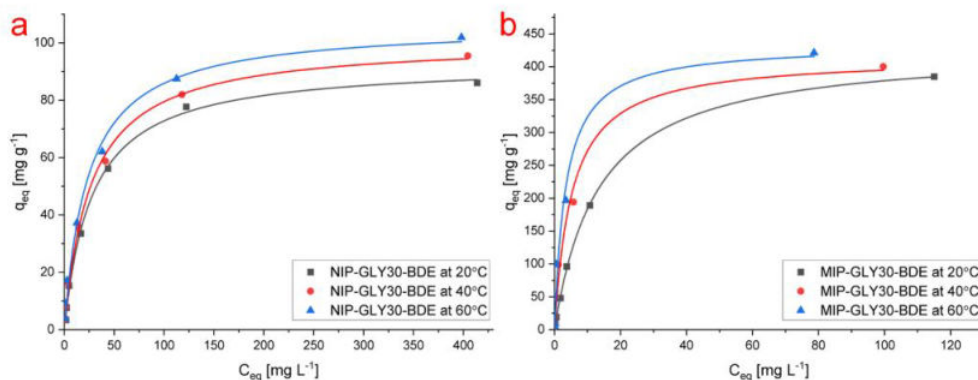


Fig. 5. Adsorption isotherms obtained for NIP-GLY30-BDE and MIP-GLY30-BDE at 20, 40 and 60 °C.

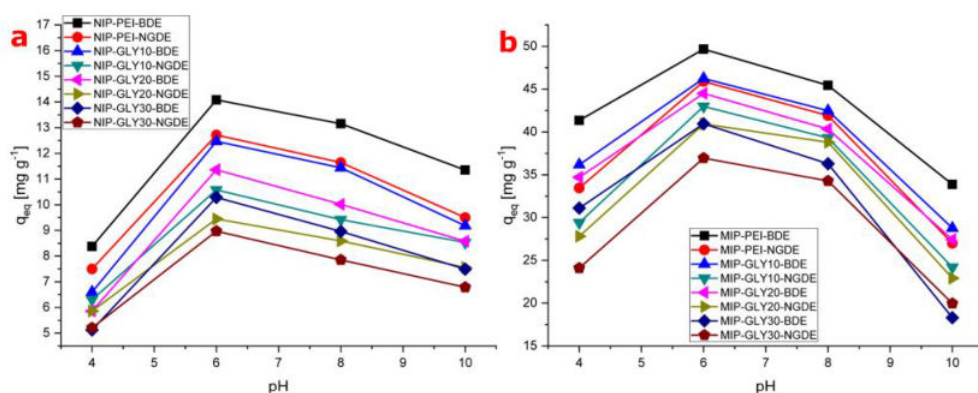


Fig. 6. The pH influence on adsorption capacity of (a): NIPs; (b): MIPs.

for specific templates over compounds with similar structures. In our study, 2,4-D, the template used during synthesis, was selected for evaluation, alongside 2,4,5-T, a compound belonging to the chlorophenoxy herbicides group. Given that both of these compounds can be found in river water and agricultural waste, it is crucial to determine the selectivity of MIPs during 2,4-D detection and quantification using our proposed analytical procedure.

In order to establish the selectivity of MIPs and NIPs, we employed an equimolar mixture of 2,4-D and 2,4,5-T for adsorption experiments. The  $q_{eq}$  values obtained for both adsorbates were expressed in  $\text{mmol g}^{-1}$  units and then divided by the value calculated for 2,4,5-T (Table 4). The results reveal that all NIPs exhibit similar selectivity, with a slightly higher preference for 2,4-D over 2,4,5-T. No discernible trend was observed with regard to increasing GLY functionalization degree or the type of cross-linker used. In contrast, all MIPs displayed significantly higher selectivity factors, which confirms their suitability for the selective extraction of specific compounds. An increase in GLY functionalization degree notably improved the selectivity factor, indicating that the presence of GLY in the MIPs' structure facilitated the formation of molecular cavities better suited for the 2,4-D template. Furthermore, higher selectivity factors were achieved for materials cross-linked with BDE compared to those cross-linked with NGDE.

In summary, considering the data obtained during adsorption

Table 4

Results of selectivity measurements (adsorption efficacy [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] obtained for 2,4-D divided by adsorption efficacy [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] obtained for 2,4,5-T).

| Adsorbent      | Selectivity factor |
|----------------|--------------------|
| NIP-PEI-BDE    | 1.36               |
| NIP-PEI-NGDE   | 1.32               |
| NIP-GLY10-BDE  | 1.19               |
| NIP-GLY10-NGDE | 1.34               |
| NIP-GLY20-BDE  | 1.55               |
| NIP-GLY20-NGDE | 1.60               |
| NIP-GLY30-BDE  | 1.45               |
| NIP-GLY30-NGDE | 1.41               |
| MIP-PEI-BDE    | 3.44               |
| MIP-PEI-NGDE   | 3.35               |
| MIP-GLY10-BDE  | 4.14               |
| MIP-GLY10-NGDE | 4.04               |
| MIP-GLY20-BDE  | 4.70               |
| MIP-GLY20-NGDE | 4.41               |
| MIP-GLY30-BDE  | 5.40               |
| MIP-GLY30-NGDE | 5.11               |

studies, it can be concluded that functionalization with GLY led to the production of materials with lower maximum adsorption capacity but significantly improved selectivity. Cross-linking with BDE also resulted

in better selectivity and higher adsorption properties compared to cross-linking with NGDE.

### 3.6. Adsorption/desorption cycles

The reusability of the materials was assessed through five consecutive adsorption and desorption cycles. This study aimed to determine the potential for reusing the materials after adsorption and to demonstrate their structural stability over multiple uses. The  $q_{eq}$  values obtained in the cycles are presented in Table S3. The overall decrease in adsorption capacity for all MIPs and NIPs after five adsorption/desorption cycles did not exceed 10%, which clearly indicates that all materials effectively retain their adsorption properties. This suggests that these materials can be successfully reused following the appropriate desorption procedure, making them valuable for various applications.

### 3.7. FAPA-MS measurements

All the obtained MIPs and NIPs were utilized for direct quantification of 2,4-D using an FAPA-MS setup. The proposed analytical procedure involved placing 2,4-D-loaded MIPs and NIPs into a specially designed electric heater located directly below the FAPA plasma stream. This heater facilitated the thermal desorption of 2,4-D, which then ionized in the plasma stream immediately after evaporation and was directed to the MS inlet. During each analysis, an extracted ion chromatogram (EIC) was recorded, in addition to the mass spectrum, which allowed us to monitor changes in the relative intensities of the ion of interest. For 2,4-D, the most intense signal was observed at  $m/z$  219 in negative ion mode. The obtained EICs were integrated, which allowed for quantitative analysis. This involved conducting measurements for each material in triplicate and calculating the average EIC value based on these results.

To establish reference (blank) experiments, we conducted an identical set of measurements using pure solvent instead of a 2,4-D solution. This allowed us to determine the threshold for the limit of detection (LOD) for each material using the following formula: mean blank value + standard deviation multiplied by three. The lowest 2,4-D concentration for which the average EIC value exceeded this calculated threshold was determined as the corresponding LOD. The obtained LODs and linearity results are summarized in Table 5. To compare the effectiveness of MIPs and NIPs in 2,4-D quantification, we also performed reference experiments in which a pure analyte solution was introduced into the thermal heater. These results are also summarized in Table 5.

The LOD values obtained for NIPs are consistent and one order of magnitude lower than the LOD obtained for the pure analyte solution. This improvement in LOD value is attributed to non-selective

adsorption, which occurs on NIPs. In contrast, MIPs exhibit a much more substantial improvement in LOD values. During 2,4-D DI solution analysis, identical LOD values of 0.0066 [mg L<sup>-1</sup>] were achieved for all MIPs except MIP-GLY30-NGDE, representing a 200-fold enhancement compared to the LOD of 1.33 [mg L<sup>-1</sup>] obtained for the pure analyte solution. However, for MIP-GLY30-NGDE, a slightly less significant improvement was observed, resulting in an LOD of 0.0133 [mg L<sup>-1</sup>], corresponding to a 100-fold enhancement compared to the result obtained for the pure analyte solution. For the 2,4-D tap water solutions, identical LOD and linearity values were obtained as for the DI water solution. This is presumably due to the fact that tap water possesses a low amount of inorganic or organic impurities, which do not influence non-selective adsorption and do not cause high interferences in the selective adsorption that occurs on MIPs. During the analysis of the 2,4-D spring water solutions, no differences in LODs and linearity were observed for NIPs. However, for all MIPs, LOD values of 0.0133 [mg L<sup>-1</sup>] were observed, except for MIP-GLY30-NGDE in case of which the values deteriorated. This is presumably associated with the presence of inorganic salts that can be found in spring water, which can lead to the formation of 2,4-D salts in the solution. These salts can affect the selective adsorption on MIPs. Beyond a certain 2,4-D concentration, the influence of salts becomes less dominant, causing NIPs to have the same LODs as in DI and tap water solutions.

It is worth noting that the reduced performance of MIP-GLY30-NGDE in 2,4-D quantification performed in DI water may be attributed to its lower maximum adsorption capacity observed during adsorption isotherm studies. For all MIPs, except MIP-GLY30-NGDE, a 20-fold improvement in LOD compared to corresponding NIPs was achieved, while for MIP-GLY30-NGDE, only a 10-fold enhancement in this value was observed. These results emphasize the importance of increasing the materials' adsorption capacity for their application in quantification procedures. Additionally, they underscore the potential of combining MIPs with ambient plasma mass spectrometry as a promising tool for rapidly quantifying various volatile and semi-volatile organic contaminants.

Linearity ranges provide additional information about the entire analytical procedure and demonstrate the applicability of the method for samples with a wide range of concentrations. The linearity can be observed for all the materials across a broad spectrum of concentrations. The lower limit of linearity corresponds to the measured LOD value, while the upper limit is set at 66.3 [mg L<sup>-1</sup>] for all materials. It is important to note that this upper threshold is determined by the apparatus's limit, specifically ion trap oversaturation.

The obtained limits of detection are superior to those achieved in 2,4-D quantification based on extraction with molecularly imprinted core-

**Table 5**  
FAPA-MS results obtained for 2,4-D solutions.

| Adsorbent      | DI water                   |                                 | Tap water                  |                                 | Spring water               |                                 |
|----------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
|                | LODs [mg L <sup>-1</sup> ] | Linearity [mg L <sup>-1</sup> ] | LODs [mg L <sup>-1</sup> ] | Linearity [mg L <sup>-1</sup> ] | LODs [mg L <sup>-1</sup> ] | Linearity [mg L <sup>-1</sup> ] |
| 2,4-D solution | 1.33                       | 1.33 – 66.3                     | 1.33                       | 1.33 – 66.3                     | 1.33                       | 6 – 66.3                        |
| NIP-PEI-BDE    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| NIP-PEI-NGDE   | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| NIP-GLY10-BDE  | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| NIP-GLY10-NGDE | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| NIP-GLY20-BDE  | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| NIP-GLY20-NGDE | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| NIP-GLY30-BDE  | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| NIP-GLY30-NGDE | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    | 0.133                      | 0.133 – 66.3                    |
| MIP-PEI-BDE    | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |
| MIP-PEI-NGDE   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |
| MIP-GLY10-BDE  | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |
| MIP-GLY10-NGDE | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |
| MIP-GLY20-BDE  | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |
| MIP-GLY20-NGDE | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |
| MIP-GLY30-BDE  | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0066                     | 0.0066 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |
| MIP-GLY30-NGDE | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   | 0.0133                     | 0.0133 – 66.3                   |

shell Au nanoparticles and their analysis using surface-enhanced Raman spectroscopy ( $0.011 \text{ [mg L}^{-1}\text{]}$ ) [55] and quantification performed with electrochemical sensors based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyaniline glassy carbon electrode ( $0.046 \text{ [mg L}^{-1}\text{]}$ ) [56]. These presented LODs are comparable to the LOD obtained using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with molecularly imprinted polymers for the quantification of 2,4-D in milk ( $0.0059 \text{ [mg L}^{-1}\text{]}$ ) [57].

The described analytical procedure involving preconcentration on MIPs and their subsequent direct analysis using FAPA-MS was employed to quantify 2,4-D in spiked river water samples. This series of experiments was conducted to assess the impact of various real-life contaminants present in surface waters on the efficacy of the analytical procedure. Water collected from the local Warta river was spiked with 2,4-D to achieve a concentration of  $100 \text{ [mg L}^{-1}\text{]}$ . Quantification was conducted following the procedure described for MIPs experiments with FAPA-MS. Data from previous experiments with MIPs was utilized to construct a calibration curve for quantifying real water samples. Consequently, we could analyze the sample using the FAPA-MS setup and compare the calculated concentration with the actual concentration the sample was spiked with. The obtained recovery values fall within the range of 95% to 106% (Table S4), demonstrating that this analytical procedure enables accurate measurements of 2,4-D content in real water samples. The highest total measurement error observed was 6%, which can be considered the total method error. These results confirm that the presence of naturally occurring contaminants in surface waters does not significantly impact the quantification of 2,4-D when using the combination of MIPs and FAPA mass spectrometry.

#### 4. Conclusions

In summary, we successfully functionalized PEI with GLY to generate molecularly imprinted polymers (MIPs) that demonstrate improved selectivity for 2,4-D. Although the incorporation of GLY resulted in a decrease in the maximum adsorption capacity, it notably enhanced the selectivity and affinity for 2,4-D. MIPs cross-linked with BDE exhibited superior adsorption properties in comparison to those cross-linked with NGDE. Non-selective adsorption on NIPs showed higher adsorption kinetics than the selective adsorption observed on MIPs. Interestingly, BDE cross-linked materials exhibited lower adsorption kinetics but higher adsorption capacity compared to NGDE-based MIPs. Thermodynamic studies suggested that adsorption is spontaneous, with increasing temperature promoting spontaneity.

We integrated MIPs with FAPA-MS for rapid quantification of 2,4-D in water samples, achieving a 200-fold improvement in limit of LOD values compared to pure solution analysis and a 20-fold improvement over non-selective adsorption with NIPs. Analysis of authentic water samples demonstrated recovery values within 6% of the added value, validating the method's accuracy.

In conclusion, our findings substantiate the efficacy of MIPs based on functional PEI cross-linked with bisepoxides and coupled with FAPA-MS for quantifying 2,4-D in environmental water samples. This analytical approach holds promise for further exploration in developing selective adsorbents for the rapid quantification of various organic contaminants in liquid environmental samples.

#### Environmental Implication

The manuscript presents a new method for rapid quantification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in environmental samples. This herbicide is widely applied in agriculture, forestry, and weed control, leading to its potential release into the environment through runoff and spray drift. Mobility of 2,4-D in soil and water can result in its transport to nearby water bodies, where it may contaminate aquatic ecosystems and drinking water sources. 2,4-D has been associated with adverse effects on non-target plant species and aquatic organisms, disrupting ecological balance. Thus, it is of high importance to develop new

analytical techniques which will allow for quantification of 2,4-D in real-life samples.

#### CRedit authorship contribution statement

**Kubiak Adam:** Writing – review & editing, Formal analysis. **Cegłowski Michał:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Conceptualization. **Nazim Tomasz:** Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis.

#### Declaration of Competing Interest

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

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### Acknowledgments

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

#### Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.jhazmat.2024.133661](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133661).

#### References

- [1] Munro, I.C., Carlo, G.L., Orr, J.C., Sund, K.G., Wilson, R.M., Kennepohl, E., et al., 1992. A comprehensive, integrated review and evaluation of the scientific evidence relating to the safety of the herbicide 2,4-D. *J Am Coll Toxicol* 11, 559–664.
- [2] Islam, F., Wang, J., Farooq, M.A., Khan, M.S.S., Xu, L., Zhu, J., et al., 2018. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environ Int* 111, 332–351.
- [3] Burns, C.J., Swaen, G.M., 2012. Review of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) biomonitoring and epidemiology. *Crit Rev Toxicol* 42, 768–786.
- [4] Reuber, M.D., 1983. Carcinogenicity and toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Sci Total Environ* 31, 203–218.
- [5] Bus, J.S., Leber, A.P., 2012. Miscellaneous chlorinated hydrocarbon pesticides. In: Bingham, E., Cohrssen, B., Powell, C.H. (Eds.), *Patty's Toxicology*. Wiley, pp. 429–469.
- [6] Li, Q., Su, H., Yang, Y., Zhang, J., Xia, C., Guo, Z., 2023. Adsorption property and mechanism of glutaraldehyde-crosslinked chitosan for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water. *Environ Sci Water Res Technol* 9, 294–307.
- [7] United States Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations. (<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>) (accessed 13 July 2023).
- [8] European Food Safety, A., Carrasco Cabrera, L., Medina Pastor, P., 2022. The 2020 European union report on pesticide residues in food. *EFSA J* 20, e07215.
- [9] Chen, L., Xu, S., Li, J., 2011. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chem Soc Rev* 40, 2922–2942.
- [10] Chen, L., Wang, X., Lu, W., Wu, X., Li, J., 2016. Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chem Soc Rev* 45, 2137–2211.
- [11] Arabi, M., Ostovan, A., Li, J., Wang, X., Zhang, Z., Choo, J., et al., 2021. Molecular imprinting: green perspectives and strategies. *Adv Mater* 33, 2100543.
- [12] Tan, L., Zhou, L.-D., Jiang, Z.F., Ma, R.R., He, J.Y., Xia, Z.N., et al., 2021. Selective separation and inexpensive purification of paclitaxel based on molecularly imprinted polymers modified with ternary deep eutectic solvents. *J Pharm Biomed Anal* 192, 113661.
- [13] Wang, D., Luo, X., Wang, M., Zhou, K., Xia, Z., 2020. Selective separation and purification of polydatin by molecularly imprinted polymers from the extract of *Polygoni Cuspidati Rhizoma et Radix*, rats' plasma and urine. *J Chromatogr B Biomed Appl* 1156, 122307.
- [14] Javanbakht, M., Pishro, K.A., Nasab, A.H., Akbari-Adergani, B., 2012. Extraction and purification of penicillin G from fermentation broth by water-compatible molecularly imprinted polymers. *Mater Sci Eng C* 32, 2367–2373.
- [15] Chen, J., Zhao, W., Tan, L., Wang, J., Li, H., Wang, J., 2019. Separation and detection of trace atrazine from seawater using dummy-template molecularly

- imprinted solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography. *Mar Pollut Bull* 149, 110502.
- [16] Lian, Z., Liang, Z., Wang, J., 2015. Selective extraction and concentration of mebendazole in seawater samples using molecularly imprinted polymer as sorbent. *Mar Pollut Bull* 91, 96–101.
- [17] Lian, Z., Wang, J., 2018. Selective detection of chloramphenicol based on molecularly imprinted solid-phase extraction in seawater from Jiaozhou Bay, China. *Mar Pollut Bull* 133, 750–755.
- [18] He, X., Lian, Z., Wang, J., 2018. Selective separation and purification of  $\beta$ -estradiol from marine sediment using an optimized core-shell molecularly imprinted polymer. *J Sep Sci* 41, 3848–3854.
- [19] Xie, W., Wang, H., Tong, Y.W., Sankarakumar, N., Yin, M., Wu, D., et al., 2019. Specific purification of a single protein from a cell broth mixture using molecularly imprinted membranes for the biopharmaceutical industry. *RSC Adv* 9, 23425–23434.
- [20] Zhang, Z., Li, L., 2018. Efficient synthesis of molecularly imprinted polymers with bio-recognition sites for the selective separation of bovine hemoglobin. *J Sep Sci* 41, 2479–2487.
- [21] Chen, R.R., Qin, L., Jia, M., He, X.W., Li, W.Y., 2010. Novel surface-modified molecularly imprinted membrane prepared with iniferter for permselective separation of lysozyme. *J Membr Sci* 363, 212–220.
- [22] Lusina, A., Ceglowski, M., 2022. Molecularly imprinted polymers as state-of-the-art drug carriers in hydrogel transdermal drug delivery applications. *Polymers* 14, 640.
- [23] Ezazi, M., Shrestha, B., Kwon, G., 2021. Lower critical solution temperature-driven catch and release of perfluoroalkyl substances from water: remediation and sampling. *ACS Appl Polym Mater* 3, 4139–4146.
- [24] Grace Sumita, V., Murab, S., Krupadam Reddithota, J., 2012. Removal of 17 $\beta$ -estradiol from groundwater using nanoporous molecularly imprinted polymer adsorbent. *J Hazard Toxic Radioact Waste* 16, 183–189.
- [25] Ritt, C.L., Chisholm, B.J., Bezbaruah, A.N., 2019. Assessment of molecularly imprinted polymers as phosphate sorbents. *Chemosphere* 226, 395–404.
- [26] Krupadam, R.J., Patel, G.P., Balasubramanian, R., 2012. Removal of cyanotoxins from surface water resources using reusable molecularly imprinted polymer adsorbents. *Environ Sci Pollut Res* 19, 1841–1851.
- [27] Shen, Z.L., Yuan, D., Su, Q.D., Zhang, H., Wang, J., Zhu, J.H., et al., 2011. Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for analysis of methamidophos in water and soil samples. *Biosci Biotechnol Biochem* 75, 473–479.
- [28] Lian, Z., Liang, Z., Wang, J., 2015. Determination of melamine in aquaculture feed samples based on molecularly imprinted solid-phase extraction. *J Sep Sci* 38, 3655–3660.
- [29] Murakami, T., Iwamuro, Y., Ishimaru, R., Chinaka, S., Hasegawa, H., 2018. Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction of synthetic cathinones from urine and whole blood samples. *J Sep Sci* 41, 4506–4514.
- [30] Yilmaz, H., Basan, H., 2015. Preconcentration of indapamide from human urine using molecularly imprinted solid-phase extraction. *J Sep Sci* 38, 3090–3095.
- [31] Gao, B., Jiang, P., An, F., Zhao, S., Ge, Z., 2005. Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. *Appl Surf Sci* 250, 273–279.
- [32] Segut, O., Herlem, G., Lakard, B., Blondeau-Patissier, V., Nardin, M., Gree, S., et al., 2010. Electrochemically deposited polyethyleneimine films and their characterization. *Synth Met* 160, 1359–1364.
- [33] Gao, B., Li, Y., An, F., 2011. Preparation of iminoacetic acid-type composite chelating material IAA-PEI/SiO<sub>2</sub> and preliminary studies on chelating adsorption property towards heavy metal ions. *J Macromol Sci A* 48, 823–831.
- [34] Fèvre, J., Leveille, E., Jeanson, A., Santucci-Darmanin, S., Pierrefite-Carle, V., Carle, G.F., et al., 2022. Chelating polymers for targeted decontamination of actinides: application of PEI-MP to hydroxyapatite-Th(IV). *Int J Mol Sci* 9, 4732.
- [35] Chen, M., Huang, Q., Li, Y., Li, B., Zhang, Z., Zhang, L., et al., 2023. Ambient ionization mass spectrometry for rapid detection of biological warfare agents and their simulants. *Microchem J* 194, 109275.
- [36] Sedláček, O., Janouškova, O., Verbracken, B., Hoogenboom, R., 2019. Straightforward route to superhydrophilic poly(2-oxazoline)s via acylation of well-defined polyethylenimine. *Biomacromolecules* 20, 222–230.
- [37] Pawlaczek, M., Ceglowski, M., Frański, R., Kurczewska, J., Schroeder, G., 2021. The electrospray (ESI) and flowing atmosphere-pressure afterglow (FAPA) mass spectrometry studies of nitrophenols (plant growth stimulants) removed using strong base-functionalized materials. *Materials* 14, 6388.
- [38] Ceglowski, M., Smoluch, M., Reszke, E., Silberring, J., Schroeder, G., 2017. Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents for ambient plasma mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 409, 3393–3405.
- [39] Ceglowski, M., Schroeder, G., Hoogenboom, R., 2020. Porous poly(2-oxazoline)-based polymers for removal and quantification of phenolic compounds. *Chem Mater* 32, 6425–6436.
- [40] Zhang, Z., Li, H., Liao, H., Nie, L., Yao, S., 2005. Influence of cross-linkers' amount on the performance of the piezoelectric sensor modified with molecularly imprinted polymers. *Sens Actuators B Chem* 105, 176–182.
- [41] Bartczak, P., Zóltowska, S., Norman, M., Klapiszewski, L., Zdarła, J., Komosa, A., et al., 2016. Saw-sedge *Cladium mariscus* as a functional low-cost adsorbent for effective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous systems. *Adsorption* 22, 517–529.
- [42] Boventi, M., Mauri, M., Golker, K., Wiklander, J.G., Nicholls, I.A., Simonutti, R., 2022. Porosity of molecularly imprinted polymers investigated by 129Xe NMR spectroscopy. *ACS Appl Polym Mater* 4, 8740–8749.
- [43] Ghosal, P.S., Gupta, A.K., 2017. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant revisited. *J Mol Liq* 225, 137–146.
- [44] Pereira, H.A., da Boit Martinello, K., Vieira, Y., Diel, J.C., Netto, M.S., Reske, G.D., et al., 2023. Adsorptive behavior of multi-walled carbon nanotubes immobilized magnetic nanoparticles for removing selected pesticides from aqueous matrices. *Chemosphere* 325, 138384.
- [45] Zhang, H., Wang, J., Teng, Y., Jia, S., Huang, H., Li, Y., et al., 2023. Ce-MOF composite electrospinning as antibacterial adsorbent for the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chem Eng J* 462, 142195.
- [46] Le, T.D., Nguyen, D.T., Nguyen, Q.L., Duong, V.D., Doan, T.H.Y., Nadda, A.K., et al., 2023. Adsorptive removal of dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using novel nanoparticles based on cationic surfactant-coated titania nanoparticles. *Environ Sci Pollut Res* 30, 42367–42377.
- [47] George, H.S., Aravind, P., Selvaraj, H., Ilangoan, A., Sundaram, M., Vasudevan, S., 2023. Effective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions using polyaniline recovered from non-recyclable pigment effluent via electro polymerization. *J Water Process Eng* 51, 103407.
- [48] Liu, B., Guo, N., Wang, Z., Wang, Y., Hao, X., Yang, Z., et al., 2022. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over Fe-Zr based metal-organic frameworks: synthesis, characterization, kinetics, and mechanism studies. *J Environ Chem Eng* 10, 107472.
- [49] Fytianos, K., Voudrias, E., Kokkalis, E., 2000. Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments. *Chemosphere* 40, 3–6.
- [50] Kozerski, G.E., Xu, S., Miller, J., Durham, J., 2014. Determination of soil-water sorption coefficients of volatile methylsiloxanes. *Environ Toxicol Chem* 33, 1937–1945.
- [51] Zhi, K., Wang, L., Zhang, Y., Zhang, X., Zhang, L., Liu, L., et al., 2018. Preparation and evaluation of molecularly imprinted polymer for selective recognition and adsorption of gossypol. *J Mol Recognit* 31, e2627.
- [52] Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, İ., 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater* 146, 362–371.
- [53] Pérez-Marín, A.B., Zapata, V.M., Ortuño, J.F., Aguilar, M., Sáez, J., Lloréns, M., 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J Hazard Mater* 139, 122–131.
- [54] Anirudhan, T.S., Sandeep, S., 2011. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer of N-maleoylchitosan-grafted-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and its controlled delivery and recognition of bovine serum albumin. *Polym Chem* 2, 2052–2061.
- [55] Feng, S., Hu, Y., Chen, L., Lu, X., 2022. Molecularly imprinted core-shell Au nanoparticles for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid detection in milk using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal Chim Acta* 1227, 340333.
- [56] Goswami, B., Mahanta, D., 2021. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline nanocomposite for non-enzymatic electrochemical detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *ACS Omega* 6, 17239–17246.
- [57] Hua, M.Z., Feng, S., Wang, S., Lu, X., 2018. Rapid detection and quantification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in milk using molecularly imprinted polymers-surface-enhanced Raman spectroscopy. *Food Chem* 258, 254–259.



Supporting Information

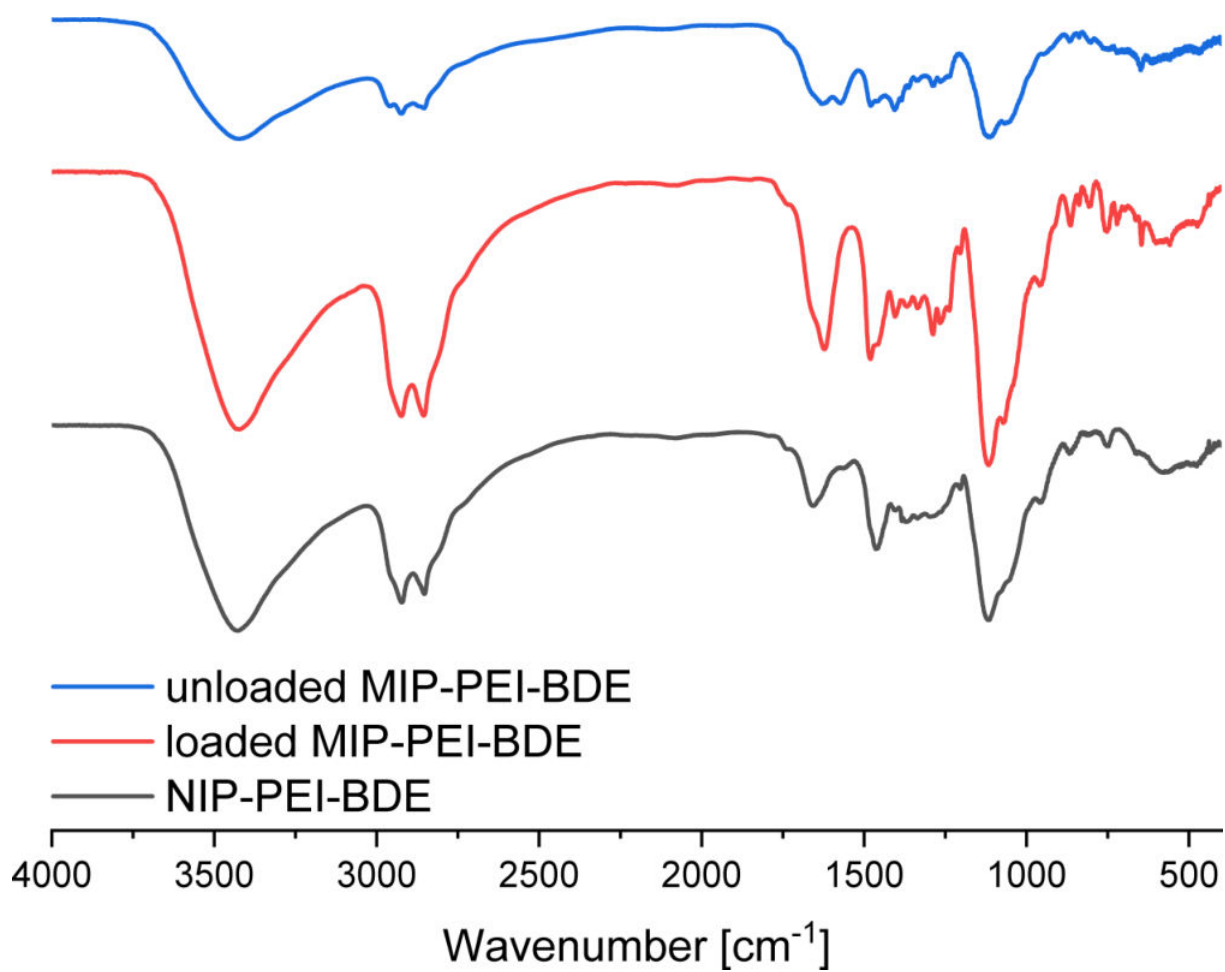
**Quantification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental samples using imprinted polyethyleneimine with enhanced selectivity as selective adsorbent in ambient plasma mass spectrometry**

Tomasz Nazim<sup>1</sup>, Adam Kubiak<sup>1</sup> and Michał Cegłowski<sup>1,\*</sup>

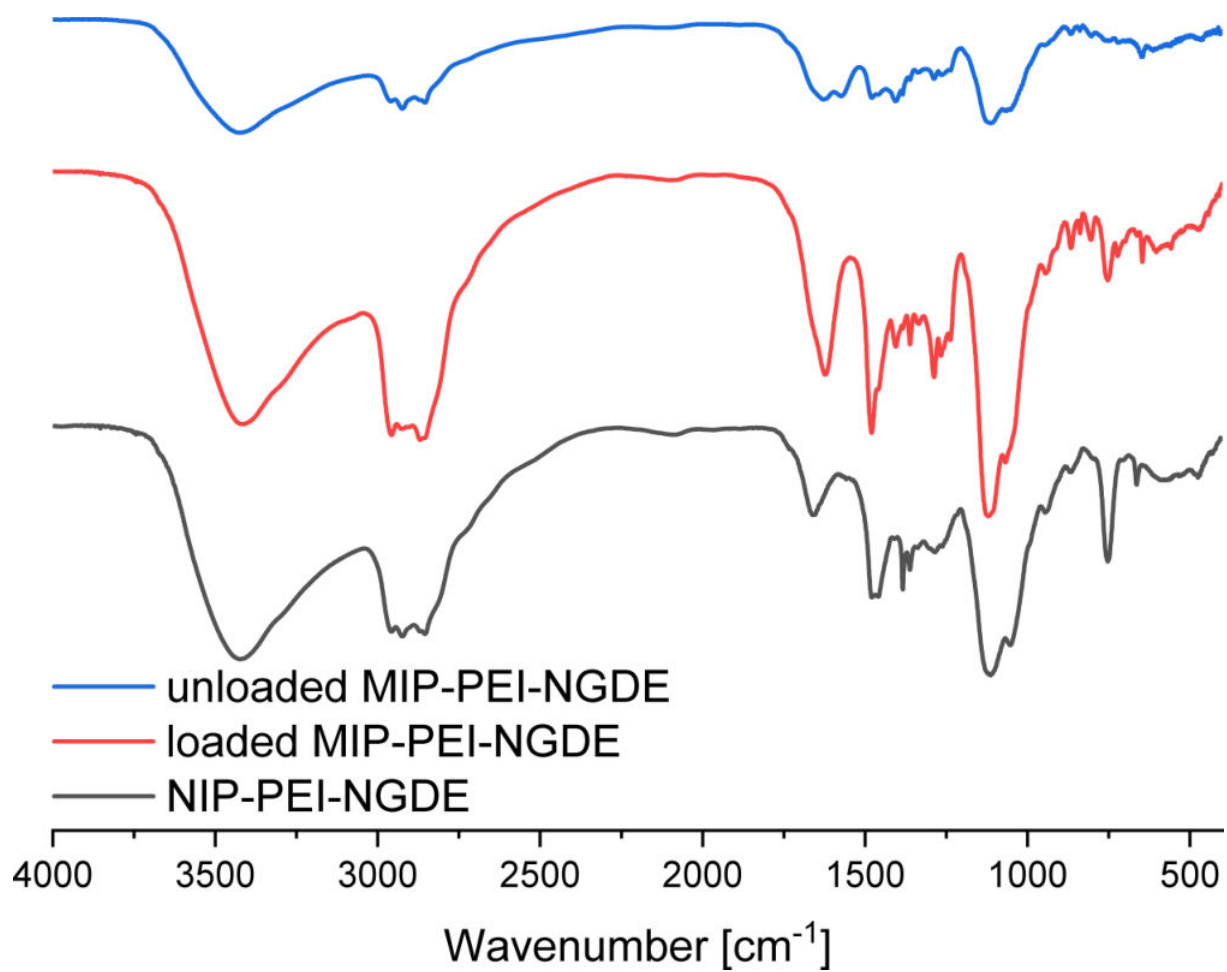
<sup>1</sup> *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland*

**Corresponding Author**

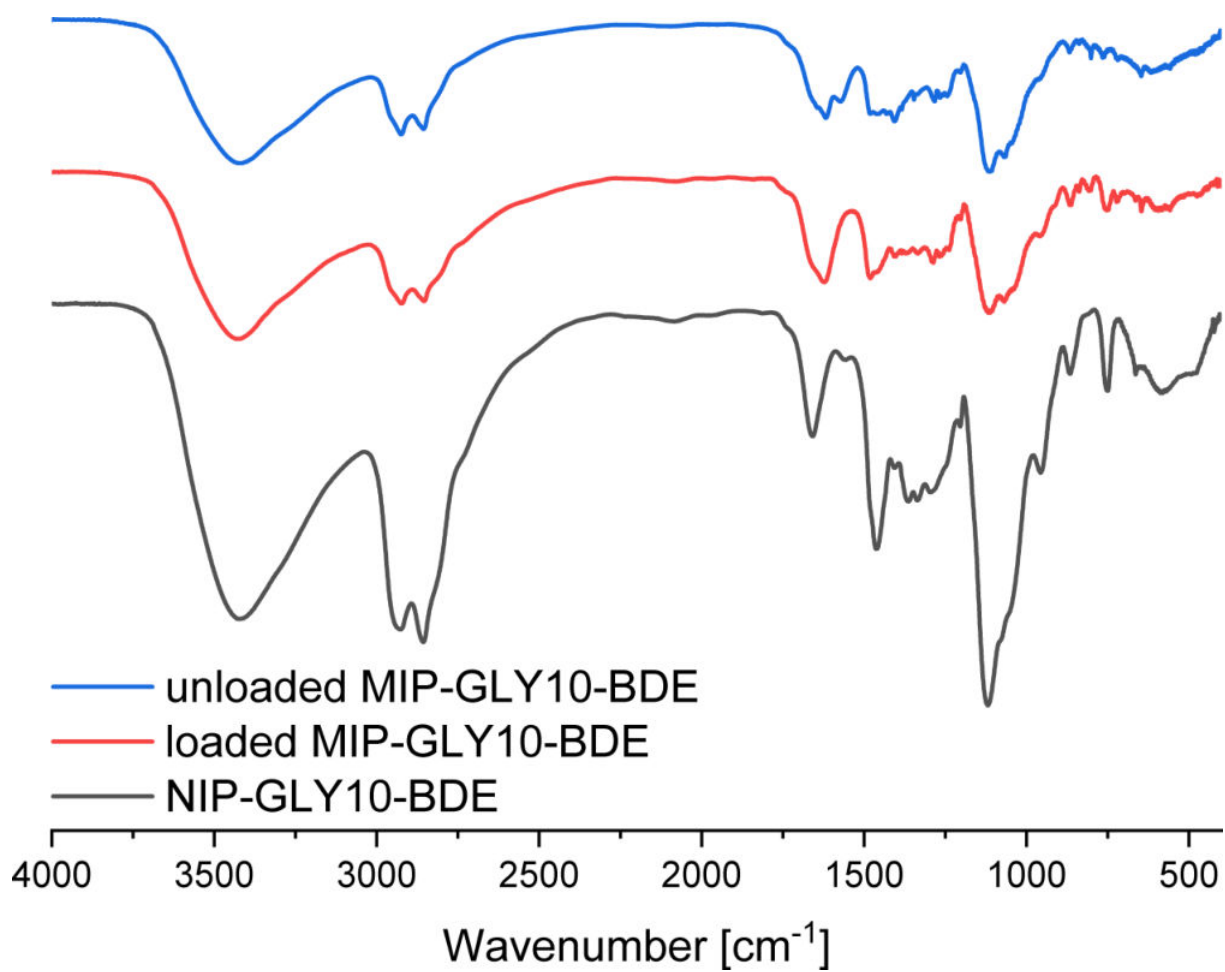
\*Michał Cegłowski, e-mail: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl)



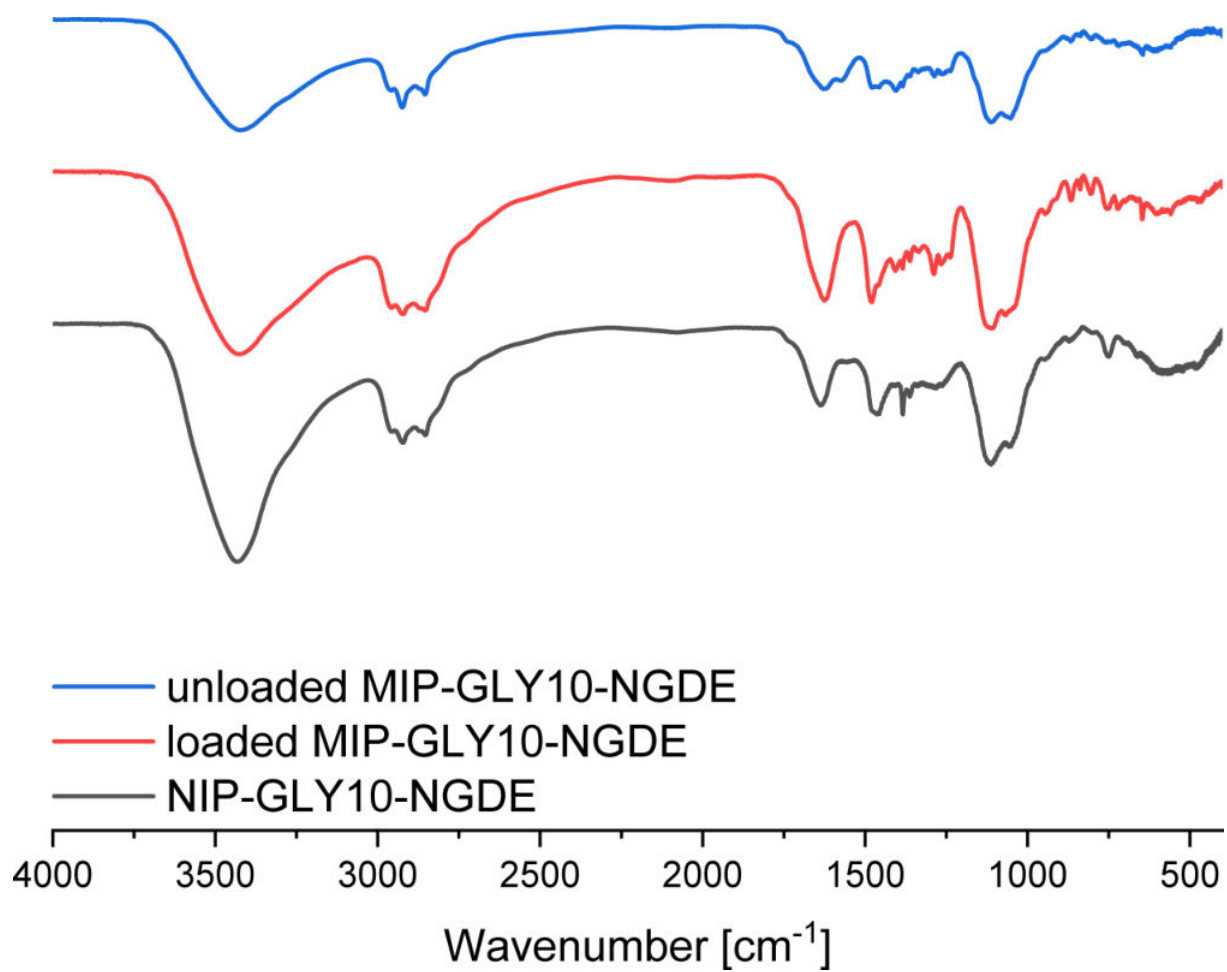
**Figure S1.** FT-IR spectra of unloaded MIP-PEI-BDE, loaded MIP-PEI-BDE, NIP-PEI-BDE.



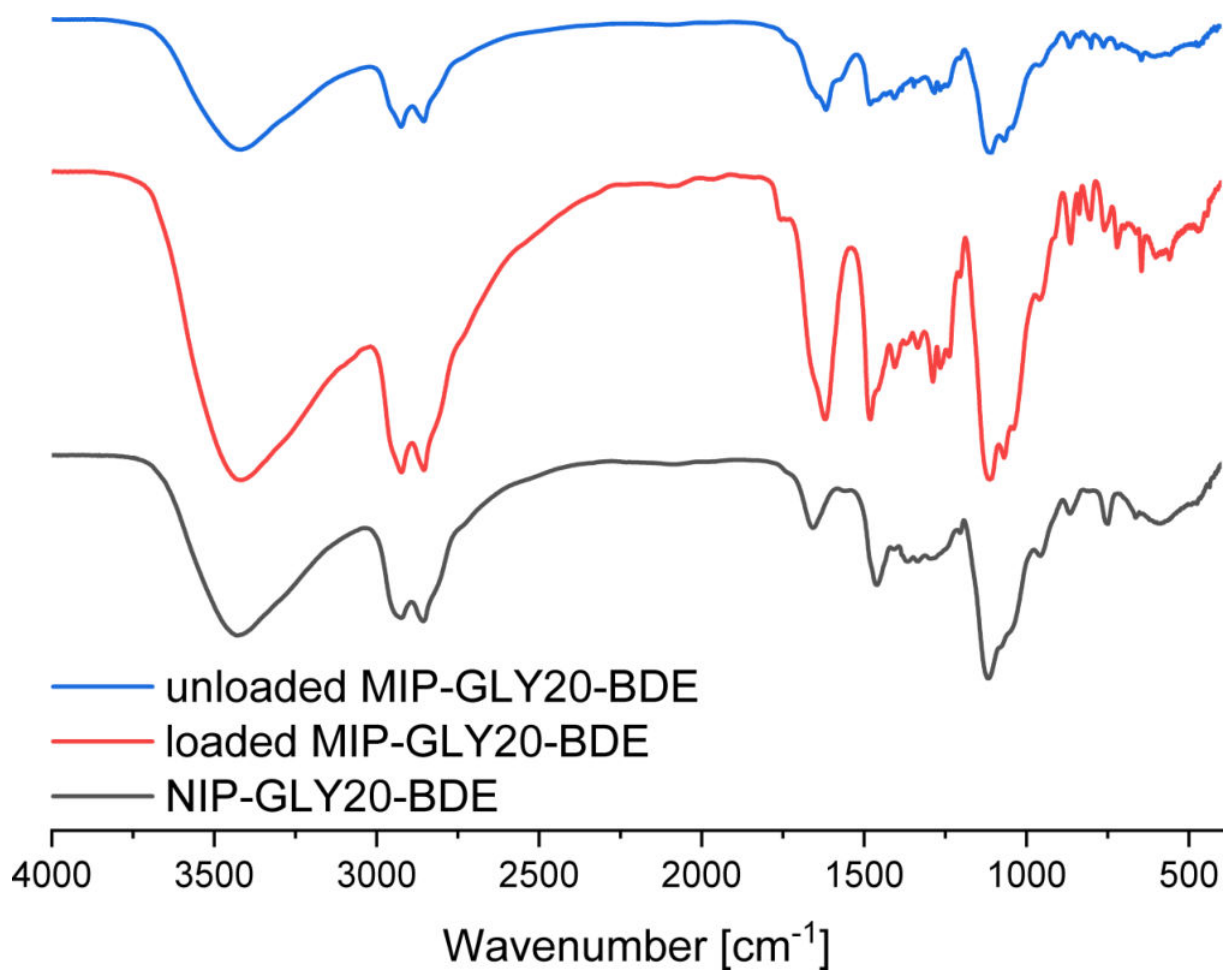
**Figure S2.** FT-IR spectra of unloaded MIP-PEI-NGDE, loaded MIP-PEI-NGDE, NIP-PEI-NGDE.



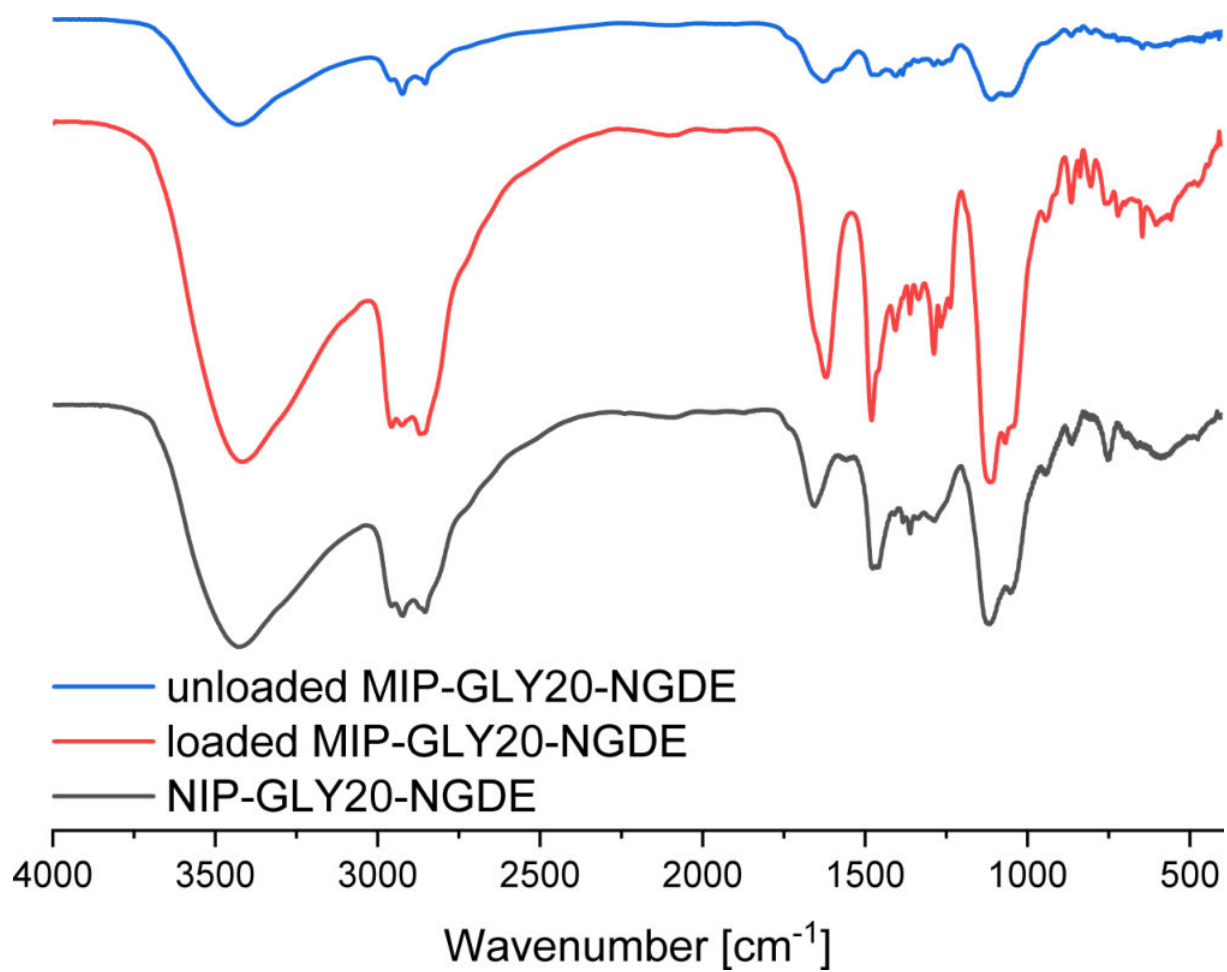
**Figure S3.** FT-IR spectra of unloaded MIP-GLY10-BDE, loaded MIP-GLY10-BDE, NIP-GLY10-BDE.



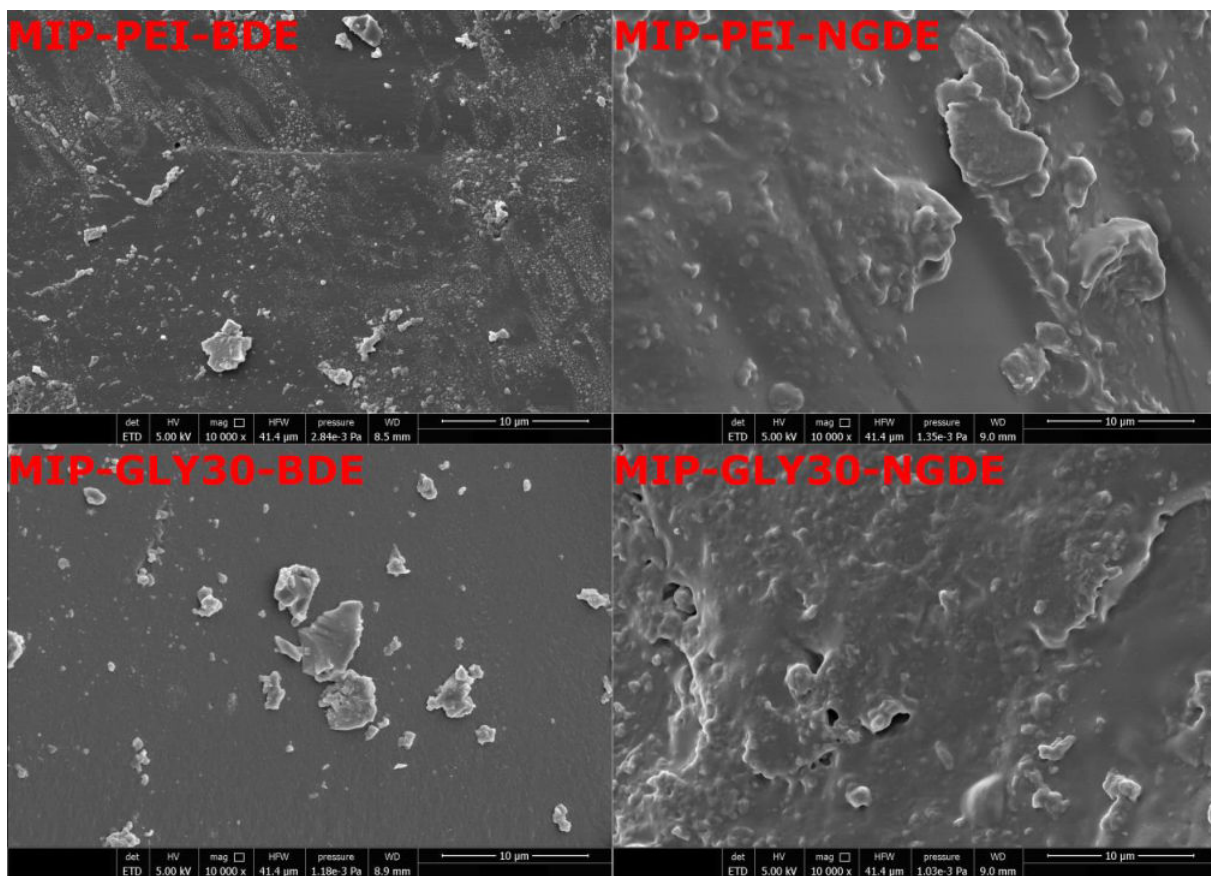
**Figure S4.** FT-IR spectra of unloaded MIP-GLY10-NGDE, loaded MIP-GLY10-NGDE, NIP-GLY10-NGDE.



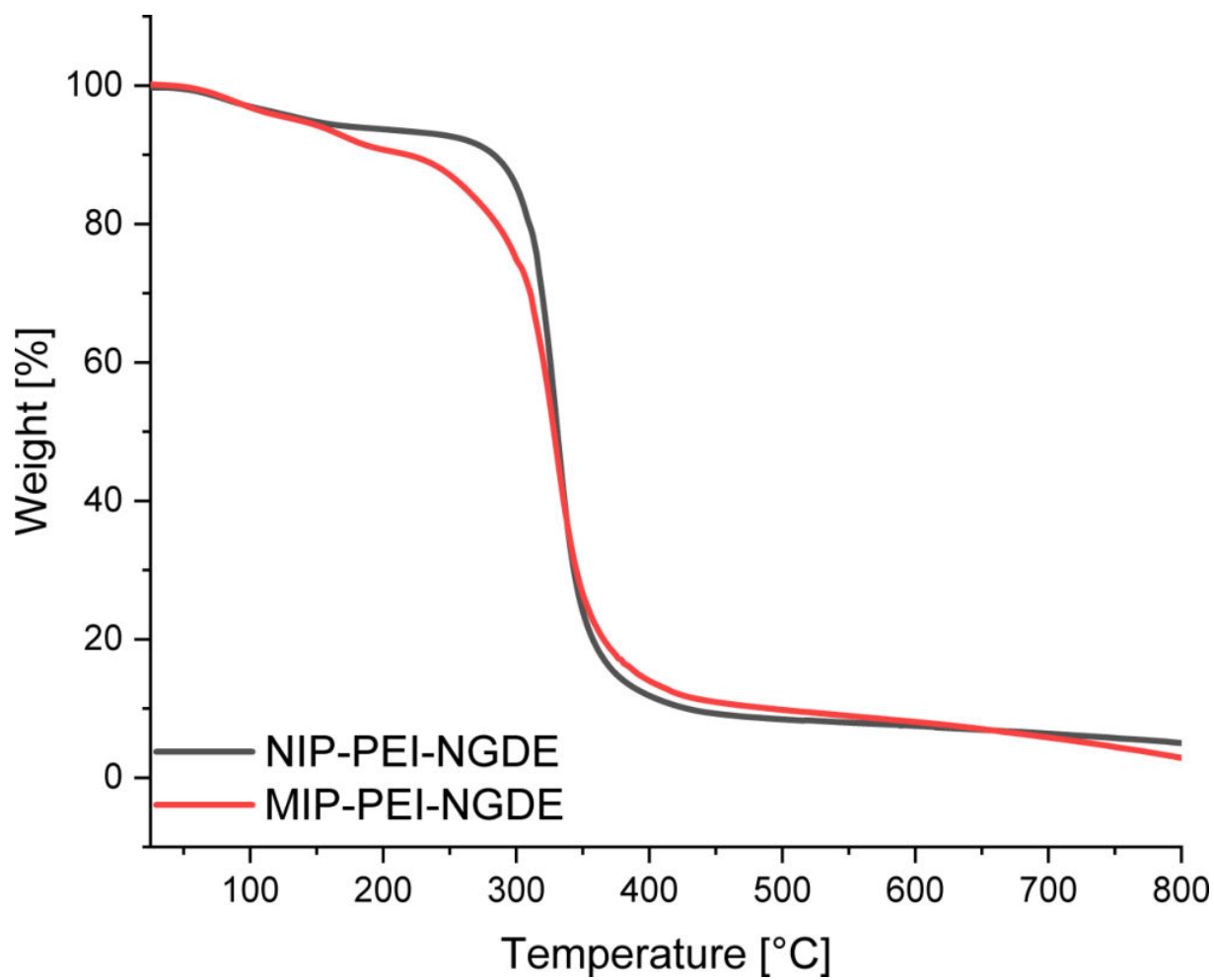
**Figure S5.** FT-IR spectra of unloaded MIP-GLY20-BDE, loaded MIP-GLY20-BDE, NIP-GLY20-BDE.



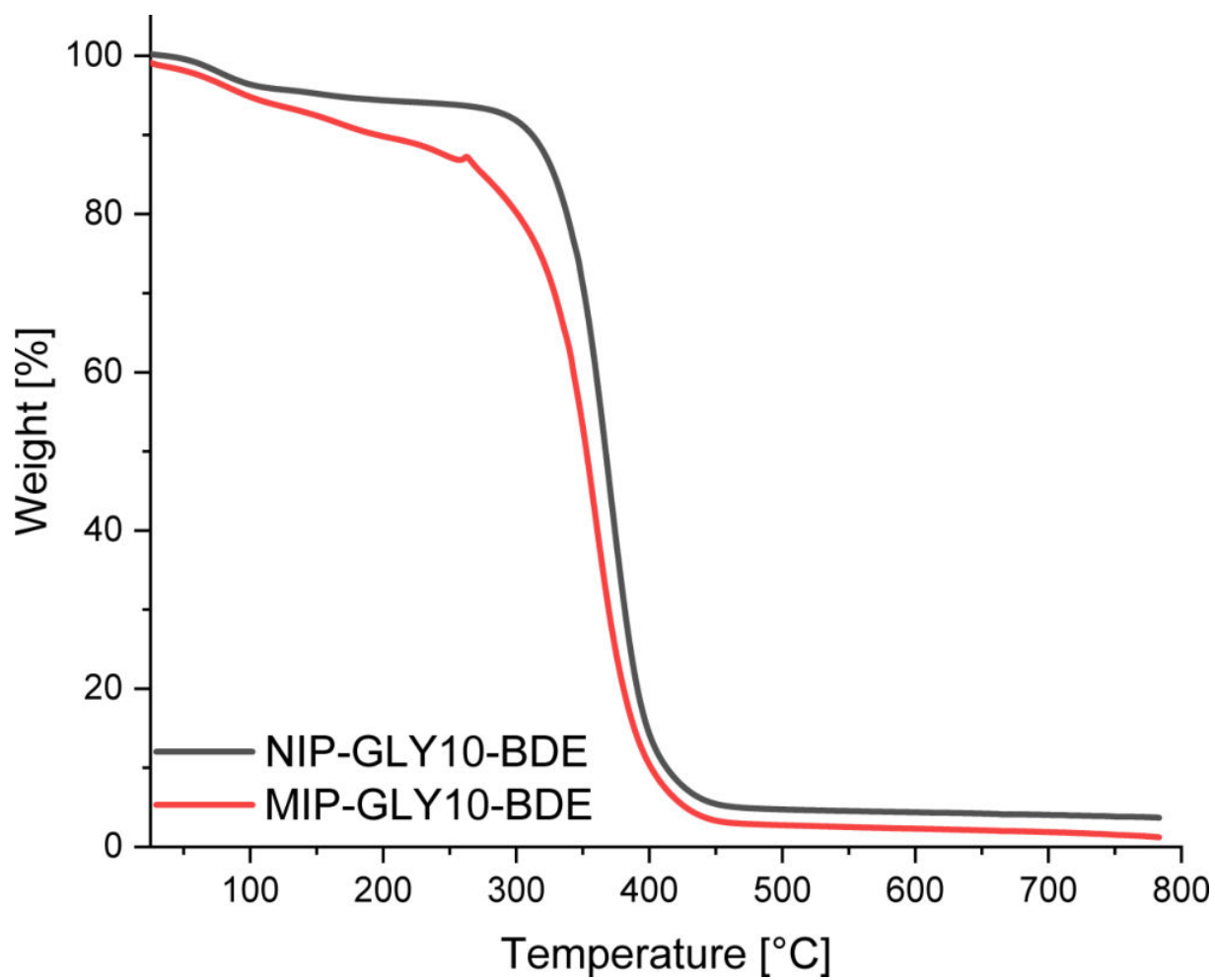
**Figure S6.** FT-IR spectra of unloaded MIP-GLY20-NGDE, loaded MIP-GLY20-NGDE, NIP-GLY20-NGDE.



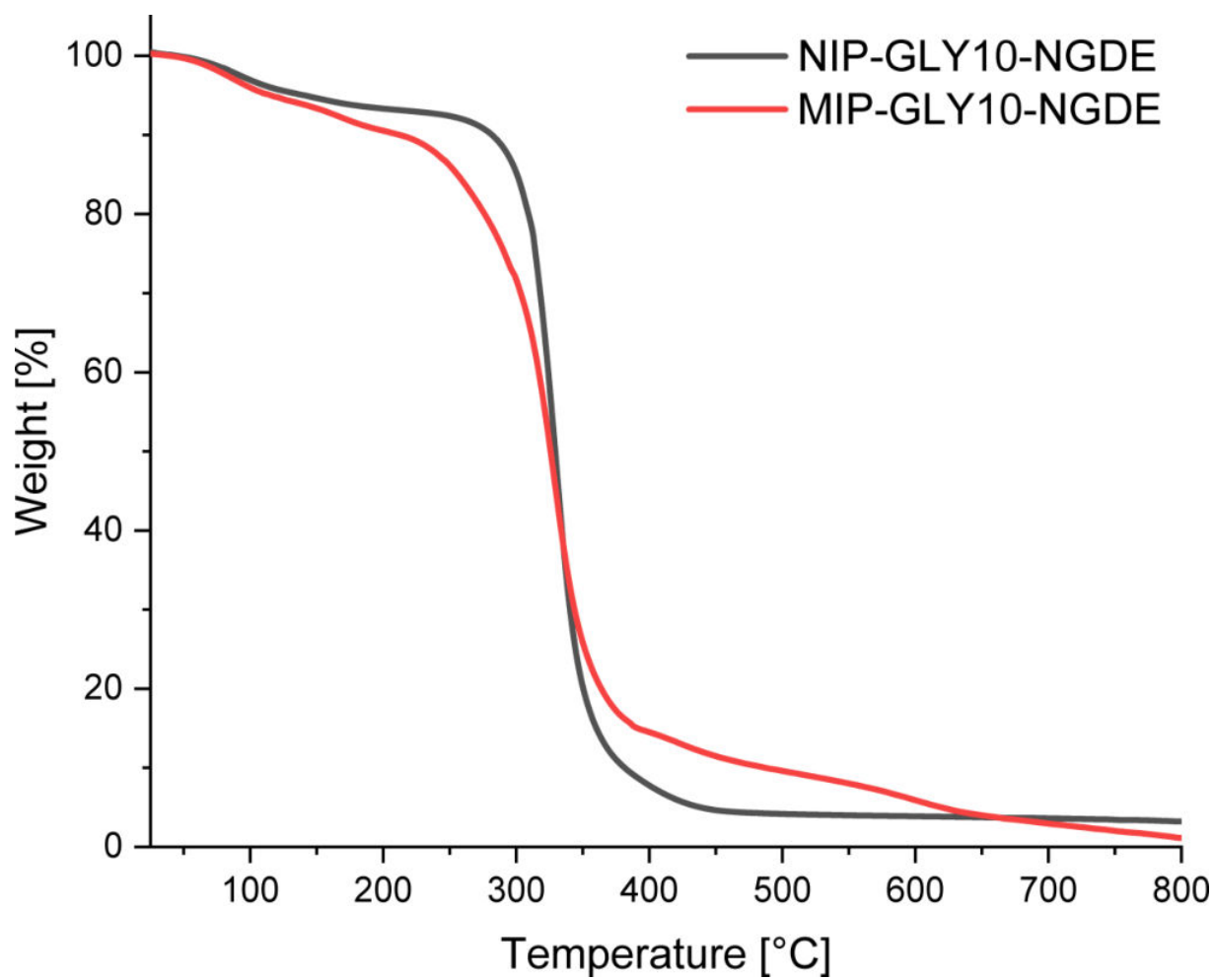
**Figure S7.** SEM images of MIP-PEI-BDE, MIP-PEI-NGDE, MIP-GLY30-BDE, and MIP-GLY30-NGDE.



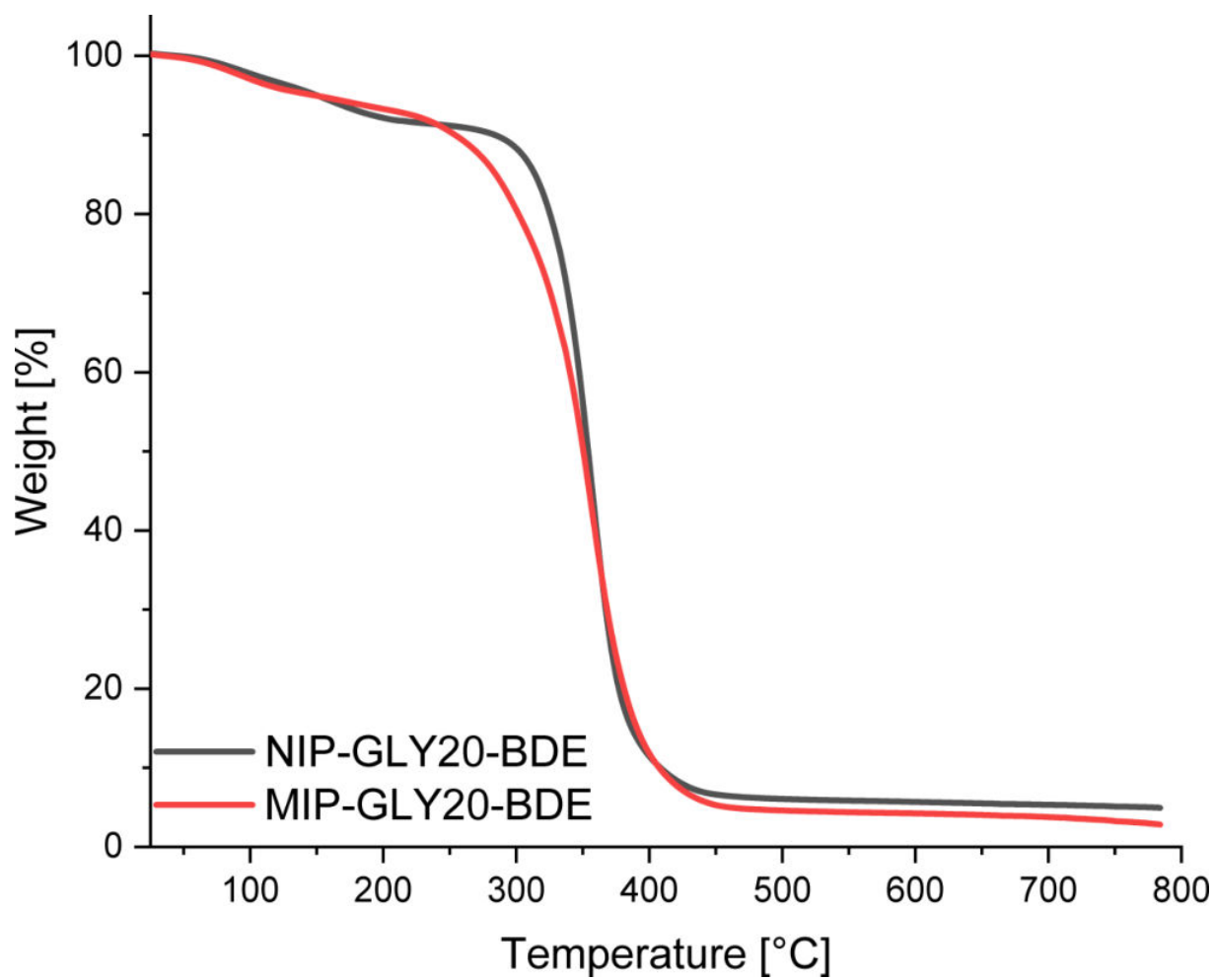
**Figure S8.** TGA results of NIP-PEI-NGDE and 2,4-D loaded MIP-PEI-NGDE.



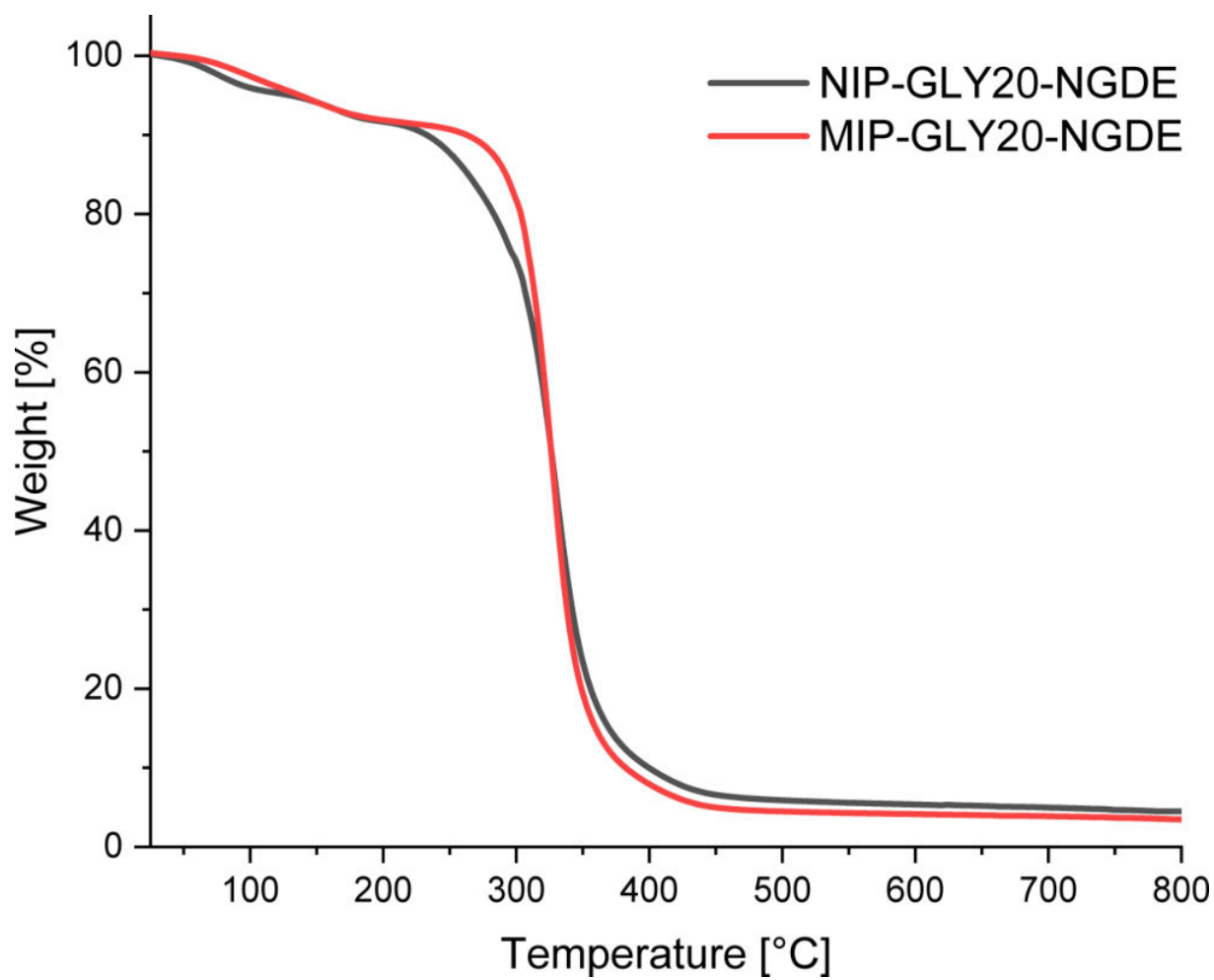
**Figure S9.** TGA results of NIP-GLY10-BDE and 2,4-D loaded MIP-GLY10-BDE.



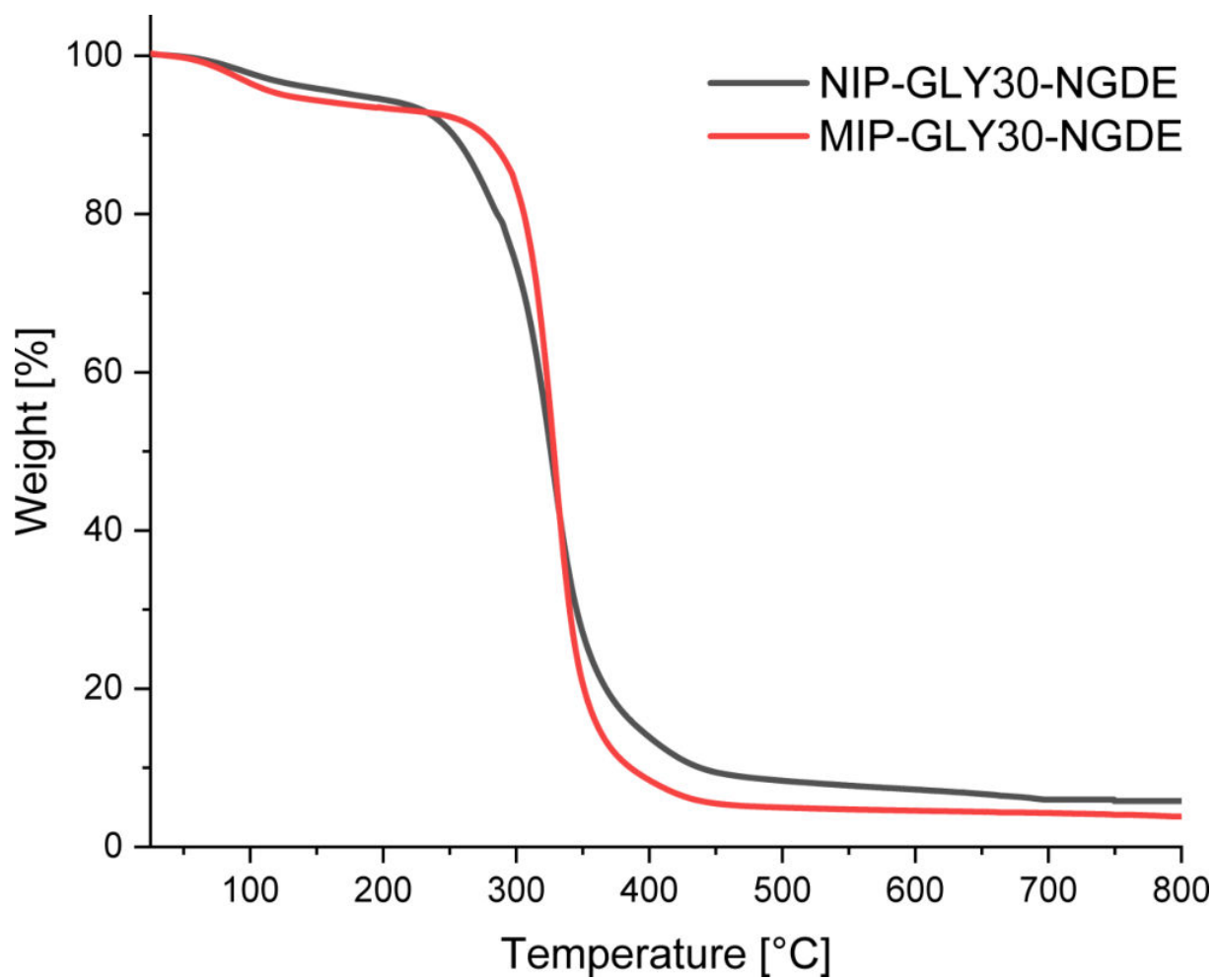
**Figure S10.** TGA results of NIP-GLY10-NGDE and 2,4-D loaded MIP-GLY10-NGDE.



**Figure S11.** TGA results of NIP-GLY20-BDE and 2,4-D loaded MIP-GLY20-BDE.



**Figure S12.** TGA results of NIP-GLY20-NGDE and 2,4-D loaded MIP-GLY20-NGDE.



**Figure S13.** TGA results of NIP-GLY30-NGDE and 2,4-D loaded MIP-GLY30-NGDE.

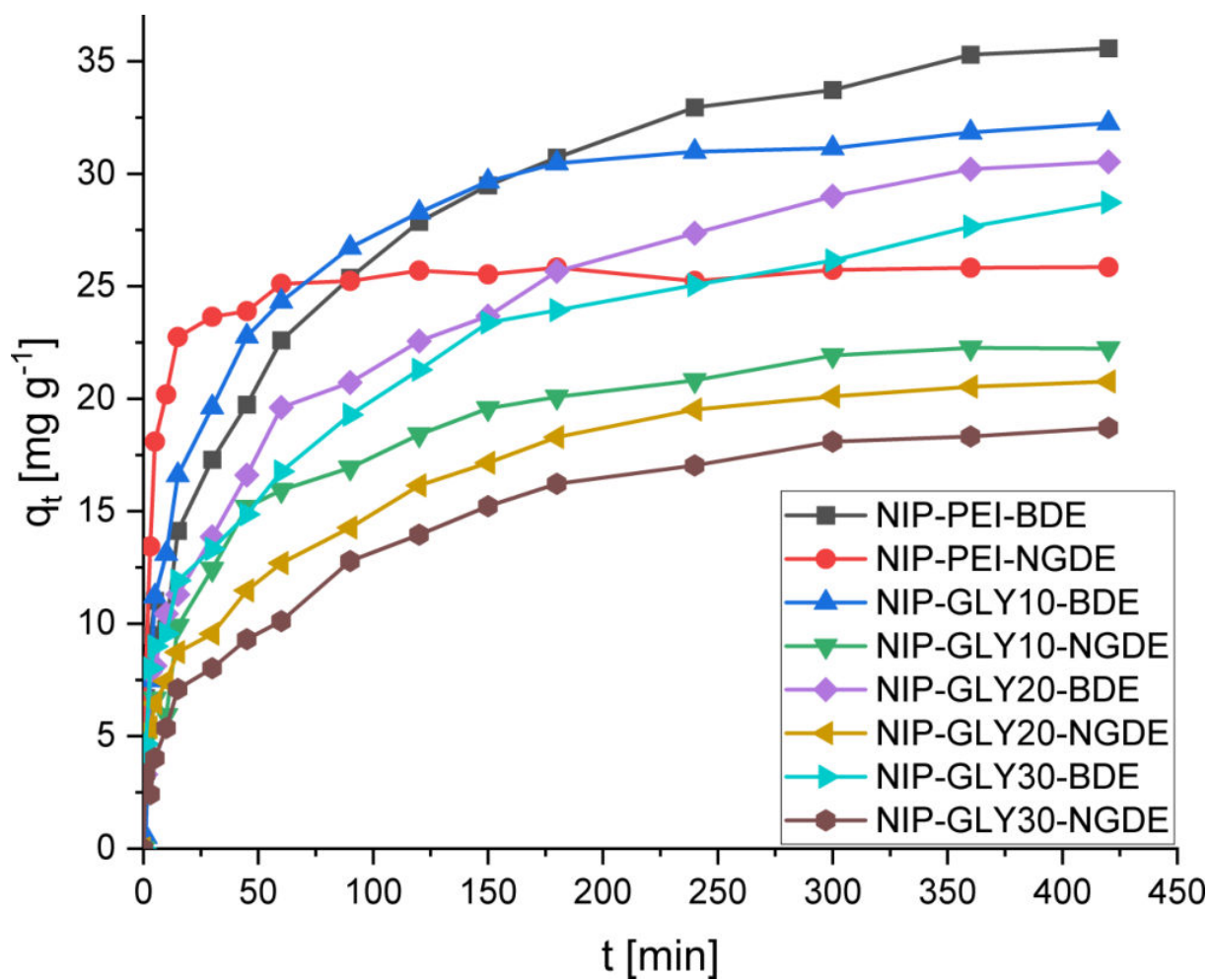


Figure S14. Kinetic plots obtained for 2,4-D adsorption on NIPs.

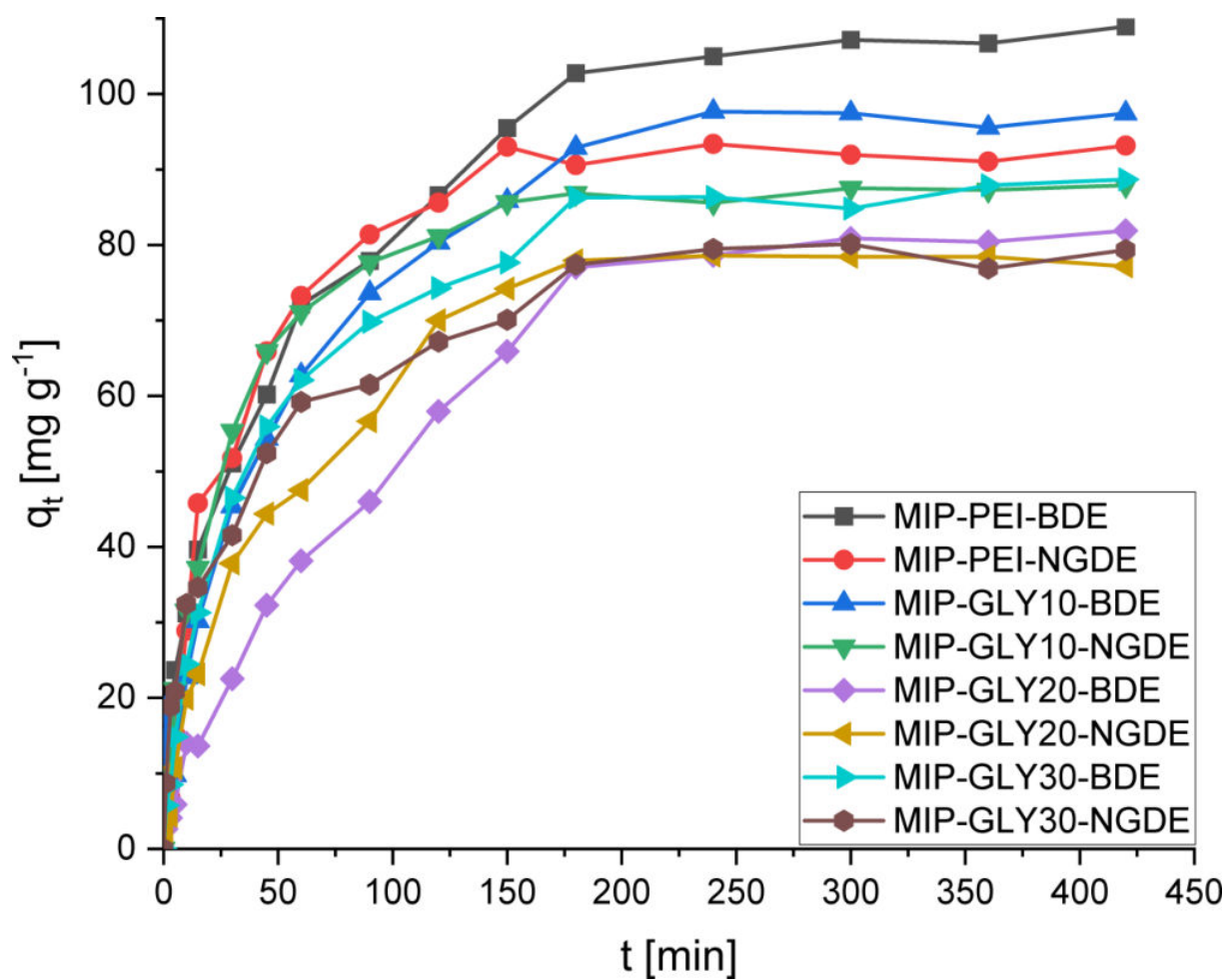


Figure S15. Kinetic plots obtained for 2,4-D adsorption on NIPs.

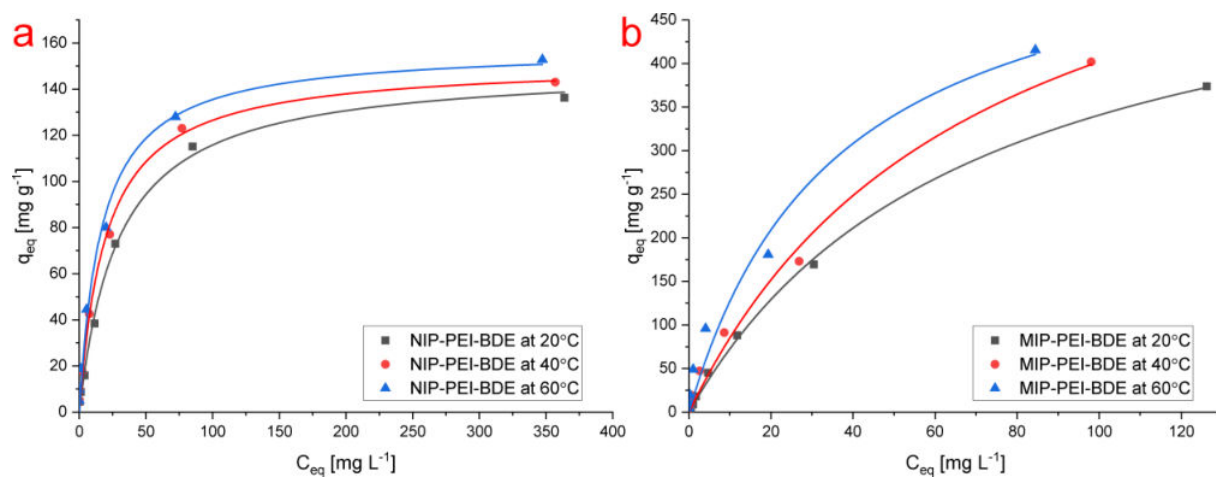
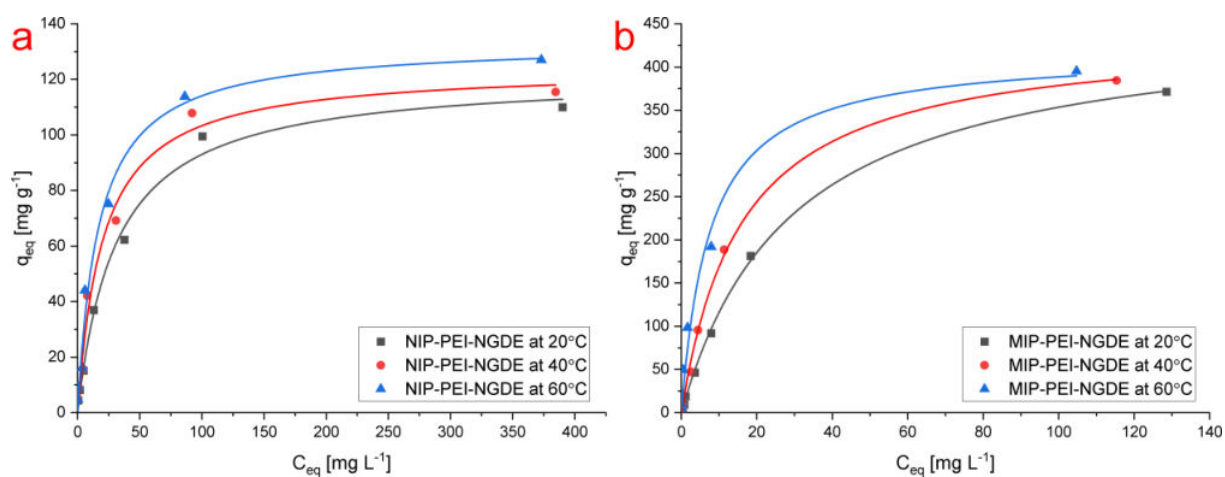
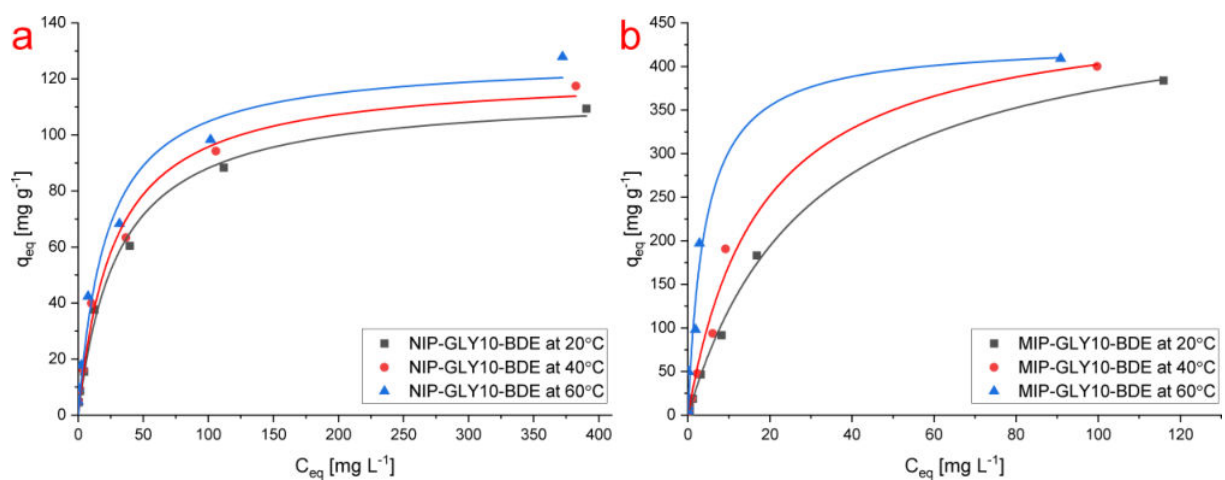


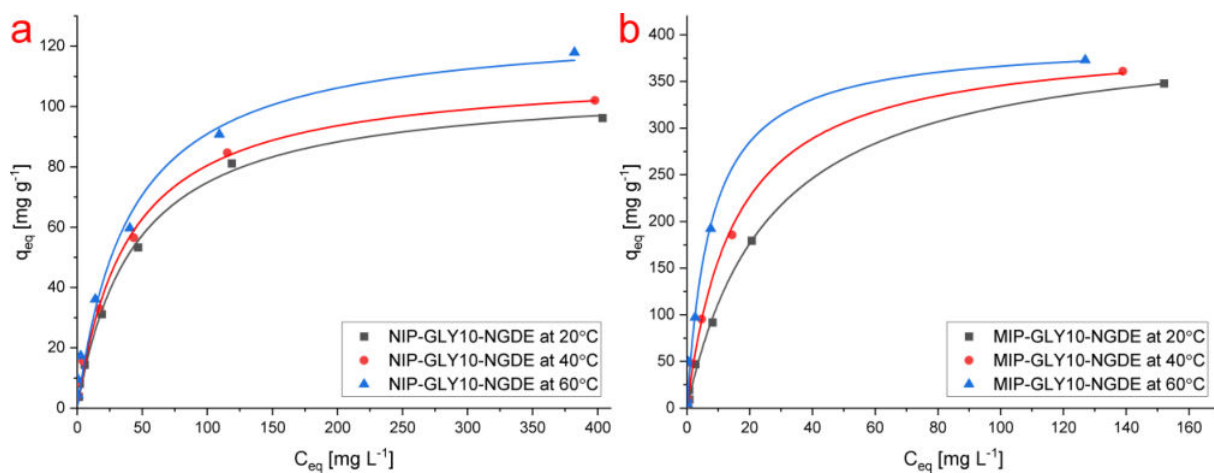
Figure S16. Adsorption isotherms obtained for NIP-PEI-BDE and MIP-PEI-BDE at 20, 40 and 60 °C.



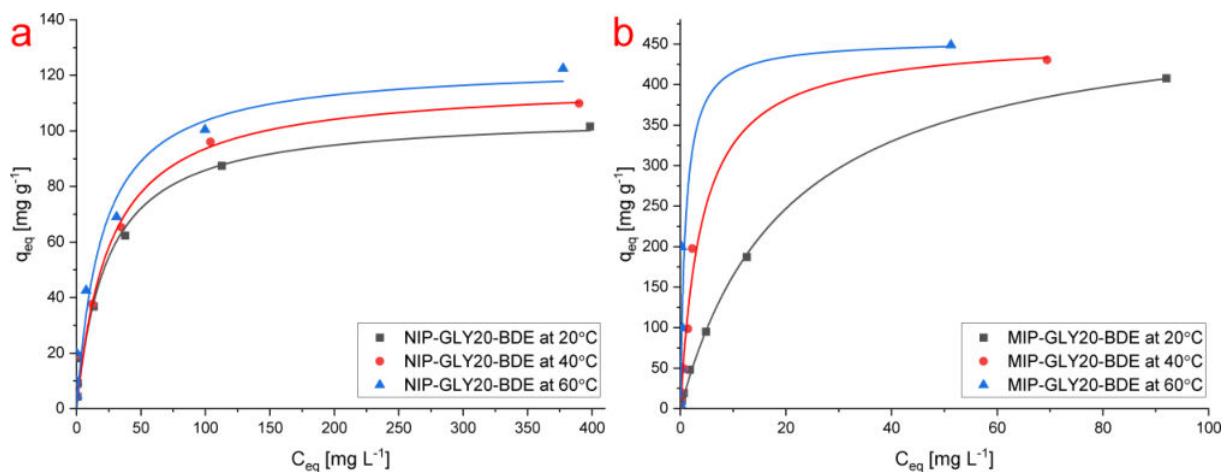
**Figure S17.** Adsorption isotherms obtained for NIP-PEI-NGDE and MIP-PEI-NGDE at 20, 40 and 60 °C.



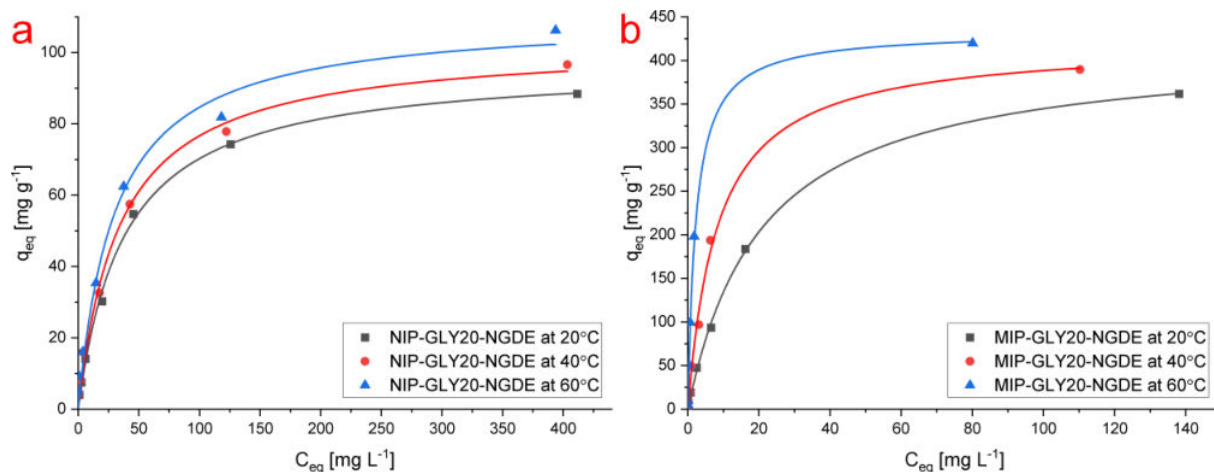
**Figure S18.** Adsorption isotherms obtained for NIP-GLY10-BDE and MIP-GLY10-BDE at 20, 40 and 60 °C.



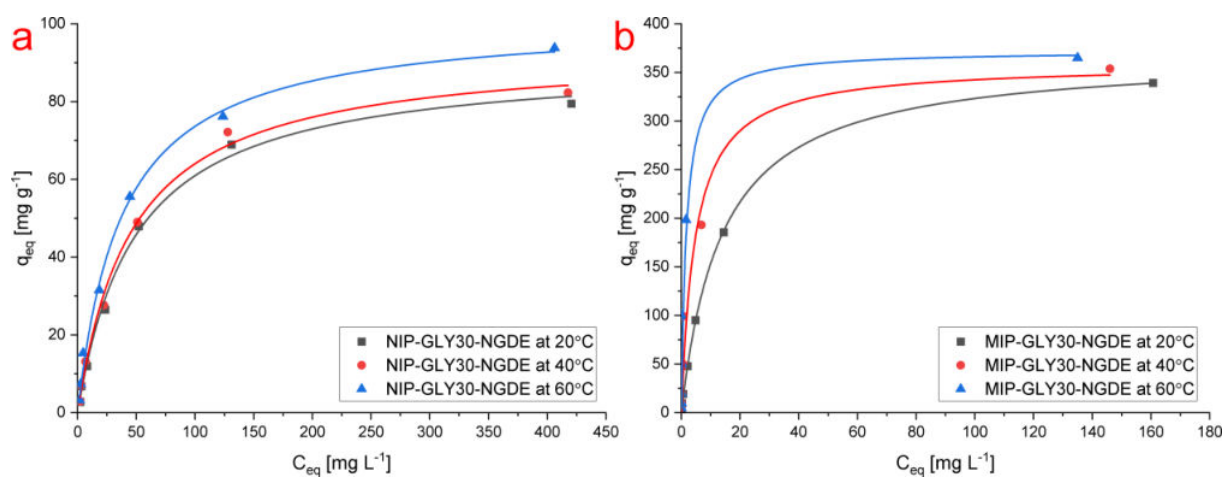
**Figure S19.** Adsorption isotherms obtained for NIP-GLY10-NGDE and MIP-GLY10-NGDE at 20, 40 and 60 °C.



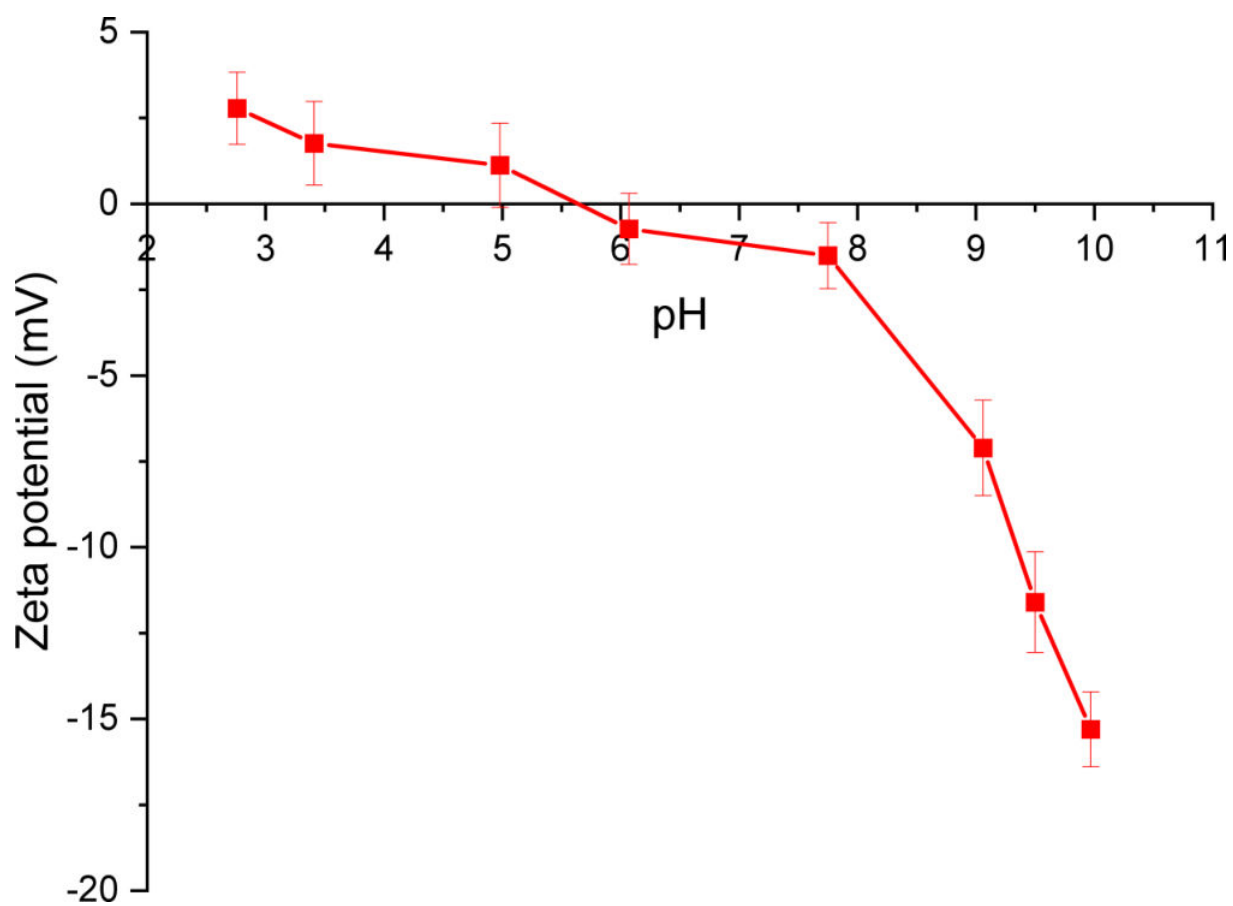
**Figure S20.** Adsorption isotherms obtained for NIP-GLY20-BDE and MIP-GLY20-BDE at 20, 40 and 60 °C.



**Figure S21.** Adsorption isotherms obtained for NIP-GLY20-NGDE and MIP-GLY20-NGDE at 20, 40 and 60 °C.



**Figure S22.** Adsorption isotherms obtained for NIP-GLY30-NGDE and MIP-GLY30-NGDE at 20, 40 and 60 °C.



**Figure S23.** Average zeta potential profile obtained for MIPs.

Table S1. Sips adsorption parameters.

| Adsorbent          | Sips                        |               |             |       |
|--------------------|-----------------------------|---------------|-------------|-------|
|                    | $q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ] | $K_s$         | $l/n$       | $R^2$ |
| NIP-PEI-BDE        | 144 ± 12                    | 0.026 ± 0.002 | 1.11 ± 0.09 | 0.978 |
| NIP-PEI-NGDE       | 120 ± 10                    | 0.029 ± 0.002 | 1.04 ± 0.08 | 0.996 |
| NIP-GLY10-BDE      | 130 ± 10                    | 0.052 ± 0.004 | 0.78 ± 0.06 | 0.999 |
| NIP-GLY10-<br>NGDE | 111 ± 9                     | 0.027 ± 0.002 | 0.93 ± 0.07 | 0.996 |
| NIP-GLY20-BDE      | 122 ± 10                    | 0.080 ± 0.006 | 0.70 ± 0.06 | 0.999 |
| NIP-GLY20-<br>NGDE | 98 ± 8                      | 0.028 ± 0.002 | 0.98 ± 0.08 | 0.995 |
| NIP-GLY30-BDE      | 93 ± 7                      | 0.036 ± 0.003 | 1.00 ± 0.08 | 0.999 |
| NIP-GLY30-<br>NGDE | 87 ± 7                      | 0.014 ± 0.001 | 1.13 ± 0.09 | 0.994 |
| MIP-PEI-BDE        | 560 ± 47                    | 0.016 ± 0.001 | 0.85 ± 0.07 | 0.991 |
| MIP-PEI-NGDE       | 435 ± 35                    | 0.030 ± 0.002 | 1.09 ± 0.09 | 0.993 |
| MIP-GLY10-BDE      | 457 ± 37                    | 0.029 ± 0.002 | 1.10 ± 0.09 | 0.995 |
| MIP-GLY10-<br>NGDE | 426 ± 34                    | 0.043 ± 0.003 | 0.92 ± 0.07 | 0.999 |
| MIP-GLY20-BDE      | 540 ± 43                    | 0.055 ± 0.004 | 0.89 ± 0.07 | 0.994 |
| MIP-GLY20-<br>NGDE | 422 ± 34                    | 0.050 ± 0.004 | 0.98 ± 0.08 | 0.971 |
| MIP-GLY30-BDE      | 435 ± 35                    | 0.078 ± 0.006 | 0.97 ± 0.08 | 0.983 |
| MIP-GLY30-<br>NGDE | 374 ± 30                    | 0.076 ± 0.006 | 0.96 ± 0.08 | 0.976 |



Table S2. Thermodynamic adsorption parameters.

| 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]     |
| NIP-PEI-BDE    | 2.29 ± 0.18                        | 55.7 ± 4.5  | -14.0 ± 1.1                        | -15.1 ± 1.2 | -16.3 ± 1.3 |
| NIP-PEI-NGDE   | 3.39 ± 0.27                        | 58.0 ± 4.6  | -13.6 ± 1.1                        | -14.8 ± 1.2 | -15.9 ± 1.3 |
| NIP-GLY10-BDE  | 2.62 ± 0.21                        | 56.1 ± 4.5  | -13.8 ± 1.1                        | -14.9 ± 1.2 | -16.1 ± 1.3 |
| NIP-GLY10-NGDE | 3.13 ± 0.25                        | 56.4 ± 4.5  | -13.4 ± 1.1                        | -14.5 ± 1.2 | -15.7 ± 1.3 |
| NIP-GLY20-BDE  | 3.05 ± 0.24                        | 57.0 ± 4.6  | -13.6 ± 1.1                        | -14.8 ± 1.2 | -15.9 ± 1.3 |
| NIP-GLY20-NGDE | 3.64 ± 0.29                        | 57.4 ± 4.6  | -13.2 ± 1.1                        | -14.3 ± 1.1 | -15.5 ± 1.2 |
| NIP-GLY30-BDE  | 3.28 ± 0.26                        | 56.8 ± 4.5  | -13.4 ± 1.1                        | -14.5 ± 1.2 | -15.6 ± 1.2 |
| NIP-GLY30-NGDE | 3.47 ± 0.28                        | 56.1 ± 4.5  | -13.0 ± 1.0                        | -14.1 ± 1.1 | -15.2 ± 1.2 |
| MIP-PEI-BDE    | 5.96 ± 0.48                        | 86.8 ± 6.9  | -19.5 ± 1.6                        | -21.1 ± 1.7 | -23.0 ± 1.8 |
| MIP-PEI-NGDE   | 12.9 ± 1.03                        | 116.5 ± 9.3                                       | -21.3 ± 1.7                        | -23.4 ± 1.9 | -26.0 ± 2.1 |
| MIP-GLY10-BDE  | 6.03 ± 0.48                        | 84.9 ± 6.8  | -18.9 ± 1.5                        | -20.5 ± 1.6 | -22.3 ± 1.8 |
| MIP-GLY10-NGDE | 8.68 ± 0.69                        | 96.5 ± 7.7  | -19.6 ± 1.6                        | -21.4 ± 1.7 | -23.5 ± 1.9 |
| MIP-GLY20-BDE  | 6.43 ± 0.51                        | 84.1 ± 6.7  | -18.2 ± 1.5                        | -19.9 ± 1.6 | -21.6 ± 1.7 |
| MIP-GLY20-NGDE | 8.76 ± 0.71                        | 94.2 ± 7.5  | -18.9 ± 1.5                        | -20.7 ± 1.7 | -22.7 ± 1.8 |
| MIP-GLY30-BDE  | 7.03 ± 0.56                        | 84.7 ± 6.8  | -17.8 ± 1.4                        | -19.5 ± 1.6 | -21.2 ± 1.7 |

---

|            |                 |                |                 |                 |                 |
|------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| MIP-GLY30- | $9.25 \pm 0.74$ | $93.6 \pm 7.5$ | $-18.2 \pm 1.5$ | $-20.0 \pm 1.6$ | $-21.9 \pm 1.8$ |
| NGDE       |                 |                |                 |                 |                 |

---

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    |
| NIP-PEI-BDE        | 14.0 ± 1.1                     | 13.6 ± 1.1 | 13.5 ± 1.1 | 13.3 ± 1.1 | 12.7 ± 1.0 |
| NIP-PEI-NGDE       | 12.5 ± 1.0                     | 12.4 ± 1.0 | 12.2 ± 1.0 | 11.7 ± 0.9 | 11.5 ± 0.9 |
| NIP-GLY10-BDE      | 12.3 ± 1.0                     | 12.0 ± 1.0 | 11.9 ± 1.0 | 11.6 ± 0.9 | 11.2 ± 0.9 |
| NIP-GLY10-<br>NGDE | 10.4 ± 0.8                     | 10.3 ± 0.8 | 10.1 ± 0.8 | 9.8 ± 0.8  | 9.5 ± 0.8  |
| NIP-GLY20-BDE      | 11.3 ± 0.9                     | 11.1 ± 0.9 | 10.8 ± 0.9 | 10.7 ± 0.9 | 10.3 ± 0.8 |
| NIP-GLY20-<br>NGDE | 9.4 ± 0.7                      | 9.2 ± 0.7  | 9.1 ± 0.7  | 8.8 ± 0.7  | 8.6 ± 0.7  |
| NIP-GLY30-BDE      | 10.2 ± 0.8                     | 9.9 ± 0.8  | 9.7 ± 0.8  | 9.5 ± 0.9  | 9.3 ± 0.7  |
| NIP-GLY30-<br>NGDE | 8.8 ± 0.7                      | 8.7 ± 0.7  | 8.4 ± 0.7  | 8.2 ± 0.7  | 8.1 ± 0.6  |
| MIP-PEI-BDE        | 48.6 ± 3.9                     | 47.7 ± 3.8 | 46.8 ± 3.7 | 46.0 ± 3.7 | 44.2 ± 3.5 |
| MIP-PEI-NGDE       | 45.7 ± 3.7                     | 44.4 ± 3.5 | 44.3 ± 3.5 | 42.6 ± 3.4 | 41.7 ± 3.3 |
| MIP-GLY10-<br>BDE  | 46.1 ± 3.7                     | 45.2 ± 3.6 | 44.6 ± 3.6 | 43.0 ± 3.4 | 42.8 ± 3.4 |
| MIP-GLY10-<br>NGDE | 42.8 ± 3.4                     | 41.9 ± 3.4 | 41.2 ± 3.3 | 40.2 ± 3.2 | 39.7 ± 3.2 |
| MIP-GLY20-<br>BDE  | 44.4 ± 3.5                     | 43.9 ± 3.5 | 42.9 ± 3.4 | 41.5 ± 3.3 | 40.4 ± 3.2 |
| MIP-GLY20-<br>NGDE | 40.8 ± 3.3                     | 39.8 ± 3.2 | 38.9 ± 3.1 | 38.4 ± 3.1 | 37.6 ± 3.0 |

---

|                    |                |                |                |                |                |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| MIP-GLY30-<br>BDE  | $40.6 \pm 3.3$ | $39.6 \pm 3.2$ | $38.7 \pm 3.1$ | $38.2 \pm 3.1$ | $37.5 \pm 3.0$ |
| MIP-GLY30-<br>NGDE | $36.7 \pm 2.9$ | $36.0 \pm 2.9$ | $35.6 \pm 2.8$ | $34.4 \pm 2.8$ | $33.6 \pm 2.7$ |

---

Table S4. Recovery results obtained during river water analysis.

| Adsorbent      | Recovery results            |                             |              |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|
|                | Added [mg L <sup>-1</sup> ] | Found [mg L <sup>-1</sup> ] | Recovery [%] |
| MIP-PEI-BDE    | 100                         | 99                          | 99           |
| MIP-PEI-NGDE   | 100                         | 98                          | 98           |
| MIP-GLY10-BDE  | 100                         | 99                          | 99           |
| MIP-GLY10-NGDE | 100                         | 106                         | 106          |
| MIP-GLY20-BDE  | 100                         | 105                         | 105          |
| MIP-GLY20-NGDE | 100                         | 95                          | 95           |
| MIP-GLY30-BDE  | 100                         | 97                          | 97           |
| MIP-GLY30-NGDE | 100                         | 101                         | 101          |

**P2**

**Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Functionalized PEI-based MIPs: Unlocking sub-ppm detection of 2,4,5-T via direct FAPA-MS analysis*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 429, 2025, 137302, ISSN 0925-4005, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137302>



Contents lists available at ScienceDirect

Sensors and Actuators: B. Chemical

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

## Functionalized PEI-based MIPs: Unlocking sub-ppm detection of 2,4,5-T via direct FAPA-MS analysis

Tomasz Nazim, Michał Ceglowski\*

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

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Molecularly imprinted polymers  
Ambient MS analysis  
Pesticide quantification  
Polyethyleneimine functionalization  
Selective adsorption

### ABSTRACT

Quantifying pesticides in the environment is critical for monitoring contamination and mitigating hazards in water sources. 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T), a pesticide and synthetic auxin, was widely used for defoliating broad-leaved plants in agriculture. This study introduces a novel method for detecting 2,4,5-T, by combining selective preconcentration on molecularly imprinted polymers (MIPs) with flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS). The innovation lies in using polyethyleneimine (PEI), derived from poly(2-ethyl-2-oxazoline) hydrolysis, as the base for MIP synthesis. PEI was functionalized with furfuryl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, or glycidyltrimethylammonium chloride to achieve selective adsorption properties, while unmodified PEI was also evaluated. Crosslinking with 1,4-butanediol diglycidyl ether in the presence of 2,4,5-T created molecularly imprinted cavities. Among the synthesized MIPs, butyl glycidyl ether-functionalized PEI exhibited the highest adsorption capacity ( $685 \text{ mg g}^{-1}$ ), attributed to enhanced hydrophobic interactions and template affinity. Incorporating these MIPs with FAPA-MS achieved a limit of detection of  $0.0391 \mu\text{M}$ , improving by two orders of magnitude compared to direct analysis and one order over non-imprinted polymers (NIPs). The method exhibited strong linearity ( $R^2 > 0.99$ ), high recovery rates (within 8.3% of the true values), and excellent precision, with an intra-day relative standard deviation (RSD) below 6.0% and an inter-day RSD below 8.6%. This research represents the first application of functionalized PEI in MIP synthesis for ambient mass spectrometry. The approach enables rapid, direct quantification of 2,4,5-T with minimal sample preparation, offering a versatile and efficient platform for detecting hazardous organic contaminants in environmental monitoring.

### 1. Introduction

2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) is a synthetic herbicide historically used to control broadleaf weeds and brush in agricultural settings. Its mechanism was designed to mimic plant growth hormones. However, concerns arose due to contamination with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD), a highly toxic compound linked to severe health and environmental issues as early as the 1970s [1–3]. The International Agency for Research on Cancer (IARC) classifies chlorophenoxy herbicides, including 2,4,5-T, as Category 2B, indicating their potential carcinogenicity in humans. Notably, 2,4,5-T was a key component of Agent Orange, used during the Vietnam War, and associated with long-term health problems among Vietnamese civilians and U.S. veterans. Despite these associations, the direct causal relationship between 2,4,5-T and cancer remains inconclusive, requiring further research into environmental contaminants like TCDD [4–6].

Environmental samples worldwide still show traces of 2,4,5-T, underlining the need for continued monitoring, particularly for TCDD contamination [7]. Advanced detection methods are crucial, and molecular imprinting has emerged as a promising technique in adsorption processes, surpassing conventional materials like activated carbon in selectivity and specificity.

Molecularly imprinted polymers (MIPs) exhibit exceptional selectivity, as their polymer structure is tailored to create binding sites complementary in shape and size to target molecules. This lock-and-key mechanism is similar to the specificity observed in biological systems. MIPs are highly robust, capable of withstanding harsh chemical and physical conditions, and can be regenerated multiple times, making them cost-effective and environmentally friendly [8–12].

Their versatility extends to pharmaceuticals [13,14], biomolecule detection [15,16], heavy metal ion removal [17–20], controlled drug release [21–24], catalysis [25,26] and water remediation [27–29]. MIPs

\* Corresponding author.

E-mail address: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl) (M. Ceglowski).<https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137302>

Received 8 October 2024; Received in revised form 12 January 2025; Accepted 20 January 2025

Available online 21 January 2025

0925-4005/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

have demonstrated efficacy in detecting a wide range of analytes. These include herbicides such as triazine, sulfonyleurea, chloracetamide, diuron, and 2,4-D [30–34], sugars like glucose [35], lipids such as cholesterol [36], glycoproteins [37], viruses, including the tobacco mosaic virus [38], antibiotics like tetracycline [39], metabolites such as clofibrac acid [40], and plastic additives such as bisphenol A [41]. Previous research by our team developed MIPs specifically tailored for detecting 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), another widely used phenoxy herbicide [42].

Polyethyleneimine (PEI), a versatile cationic polymer with abundant amino groups, exhibits strong chelating capabilities, making it effective in heavy metal ion removal from various media [43]. Its cationic nature also allows PEI to form stable complexes with DNA, enabling its use in gene delivery systems [44], water treatment applications [45], protein-based drug enhancement for cancer therapy [46], antibacterial surface creation [47], and cell culture matrices [48]. The high density of amine groups in PEI makes it an ideal candidate for functionalizing MIPs, enhancing their binding capacity and selectivity [42].

This study investigates the use of PEI in synthesizing MIPs for selective adsorption of 2,4,5-T. We evaluate the impact of different functional groups incorporated into the MIP structure. Linear PEI derived from poly(2-ethyl-2-oxazoline) hydrolysis is modified with furfuryl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, or glycidyltrimethylammonium chloride to achieve a 20% functionalization relative to all amino groups. The choice of functionalization agent influences the interaction strength between molecular cavities in the MIPs and the template molecules, determining the affinity for 2,4,5-T. Unmodified PEI is also analyzed for comparison. Both the functionalized and unmodified PEI are crosslinked using 1,4-butanediol diglycidyl ether in the presence of 2,4,5-T to create the molecular imprints. Non-imprinted polymers (NIPs) are synthesized as controls without the 2,4,5-T template.

The synthesized MIPs are then integrated with ambient mass spectrometry (AMS) to quantify adsorbed 2,4,5-T directly. This technique enables the selective extraction of 2,4,5-T from environmental samples, providing rapid quantification within minutes. During AMS analysis, samples are introduced into a thermal heater, and the resulting vapors are ionized and introduced into the mass spectrometer. This process yields mass spectra of the compounds present and allows quantification without extensive sample preparation.

Overall, this study demonstrates a streamlined approach for the selective detection and quantification of 2,4,5-T using PEI-functionalized MIPs, coupled with AP-MS. This method offers a rapid, efficient, and adaptable analytical process, suitable for various adsorbents and analytes, and holds potential for broader applications in environmental monitoring and remediation.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and chemicals

The following chemicals were obtained and utilized in the research without performing any additional purification: 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T, 95%, Combi-Blocks), 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) (98%, Apollo Scientific), 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDE) (>93% TCI Chemicals), methanol (≥99.9%, Sigma Aldrich, HPLC grade), chloroform (≥99.8%, Honeywell, HPLC grade), acetonitrile (≥99.9%, Sigma Aldrich, HPLC grade), methyl *p*-toluenesulfonate (MeOTs) (97%, Acros Organics), 2-ethyl-2-oxazoline (EtOx) (99+%, Thermo Scientific), glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC) (technical grade, >90%), butyl glycidyl ether (BGE) (Angene), and furfuryl glycidyl ether (FGE) (AmBeed).

In this study, linear PEI with a number-average molecular weight ( $M_n$ ) determined by size exclusion chromatography (SEC) of 600 Da was used, following the procedure outlined by O. Sedlacek [49].

### 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 200–800 nm.

The  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded at room temperature on a Bruker Avance 600 MHz spectrometer, with  $\text{D}_2\text{O}$  as the solvent and referencing the residual hydrogenated solvent peaks of  $\text{H}_2\text{O}$  (3.27 ppm). Additionally, all spectra exhibited a peak at 4.72 ppm, indicating the presence of the solvent used in functionalization reactions ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

FT-IR spectra were obtained from samples prepared as KBr pellets using a BRUKER IFS 66/s Fourier Transform Infrared Spectrometer.

SEM images were acquired with a Quanta 250 FEG (FEI) scanning electron microscope.

Thermal behavior was analyzed using a Setaram Setsys 1200 instrument, with samples heated at a rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  under nitrogen atmosphere.

The pore structure of the materials was analyzed using low-temperature nitrogen adsorption and desorption isotherms, measured with a Quantachrome Autosorb iQ sorptometer. The surface area was calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method, while the pore size distribution was determined by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.

ESI-MS spectra were acquired using a Bruker amaZon SL ion trap mass spectrometer in negative polarization mode, spanning 100–1000  $m/z$ . The sample injection rate was  $10\ \mu\text{L min}^{-1}$  and the capillary voltage was set at 4.5 kV.

FAPA-MS spectra were recorded using the same mass spectrometer, coupled with a NOVA011 (ERTEC, Poland) flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) ion source. The sample holder temperature was gradually increased to  $400^\circ\text{C}$  to facilitate analyte desorption, with a helium flow rate of  $2.5\ \text{L min}^{-1}$  and a capillary voltage of 1 kV. Additional details regarding the ambient plasma ionization setup can be found in our previous publications [50,51].

### 2.3. Synthesis

#### 2.3.1. PEI functionalization

All PEI samples were prepared by dissolving 5 g of the polymer in 25 mL of methanol in a round-bottom flask. Subsequently, furfuryl glycidyl ether (3.41 g), butyl glycidyl ether (2.89 g), and glycidyltrimethylammonium chloride (3.36 g) were added to the solution to introduce different functional groups into the polymers. The amount of each reagent was calculated to achieve a 20% functionalization degree of the amine groups present in PEI. The mixtures were then refluxed at  $70^\circ\text{C}$  overnight. After completion of the reaction, methanol was removed by evaporation using a rotary evaporator. The degrees of functionalization were confirmed through  $^1\text{H}$  NMR analysis. For each sample, the signal from protons associated with the functional group was identified and normalized by the signal from protons in the main chain. Specifically, for PEI modified with furfuryl glycidyl ether (PEI-FGE), the signal from a proton from the furan ring ( $\delta = 7.52 - 7.45$ , 1 H, =CH–O) was employed. In the case of PEI modified with butyl glycidyl ether (PEI-BGE), the signal from two protons at the methyl group from the butyl group ( $\delta = 1.54 - 1.46$ , 2 H,  $-\text{CH}_2$ ) was used. For PEI modified with glycidyltrimethylammonium chloride (PEI-GTMAC), the signal from three methyl groups ( $\delta = 3.18 - 3.14$ , 9 H,  $\text{N}^+-\text{CH}_3$ ) was utilized. The obtained  $^1\text{H}$  NMR spectra are presented in Figures S1 – S3 in Supplementary Information (SI).

#### 2.3.2. MIP and NIP synthesis

Pristine and functionalized PEI samples, labeled as PEI, PEI-BGE, PEI-FGE, and PEI-GTMAC, were utilized to fabricate individual MIPs. The synthesis procedure involved dissolving each polymer (1 g) in chloroform (30 mL) within 50 mL round-bottom flasks. A template

molecule, 2,4,5-T, was added at a concentration corresponding to 10% molar equivalent to the secondary amine groups present in each polymer. The amounts of the template added for each polymer sample were as follows: 0.57 g, 0.36 g, 0.34 g, and 0.34 g for PEI, PEI-BGE, PEI-FGE, and PEI-GTMAC, respectively. After stirring for 30 minutes, an appropriate amount of crosslinker was added, calculated based on the content of secondary amine groups. Specifically, the quantities of added BDE cross-linker were 2.04 mL, 1.03 mL, 0.97 mL, and 0.97 mL for PEI, PEI-FGE, PEI-BGE, and PEI-GTMAC, respectively. These mixtures were then allowed to react at 70°C for approximately 12 hours. Following the reaction, the MIPs were dried in a vacuum oven at room temperature (approximately 25°C). The dried materials were then mechanically ground and sieved using a 40-mesh sieve. Finally, the resulting MIPs underwent extensive dialysis to remove any unreacted template molecules. The dialysis process involved initial treatment in a methanol and acetic acid mixture (9:1 v/v) for 24 hours, followed by two days in pure methanol. Fig. 1 illustrates the process of PEI functionalization and the schematic synthesis of MIPs. The synthesis procedure for creating NIPs mirrored that of the MIPs, with the exception that no template molecule (2,4,5-T) was included in the NIPs synthesis. The synthesized MIPs were labeled as follows: MIP-PEI, MIP-PEI-FGE, MIP-PEI-BGE, and MIP-PEI-GTMAC. Correspondingly, the NIPs were designated as NIP-PEI, NIP-PEI-FGE, NIP-PEI-BGE, and NIP-PEI-GTMAC.

#### 2.4. Adsorption studies

##### 2.4.1. Adsorption isotherms

The adsorption characteristics of both MIPs and NIPs were evaluated through batch experiments designed to establish adsorption isotherms at equilibrium. Each experiment involved adding 10 mg of either MIPs or NIPs to 10 mL solutions of 2,4,5-T in a mixture of ACN and CHCl<sub>3</sub> at a 1:1 vol ratio, with concentrations ranging from 0.005 to 0.5 mg mL<sup>-1</sup>. These mixtures were agitated for 24 hours at room temperature to ensure adsorption equilibrium. Subsequent UV-Vis analyses enabled the measurement of the quantity of analyte absorbed, calculated by determining the concentration differences before and after adsorption. The adsorbed amount of 2,4,5-T ( $q_{eq}$ ) was calculated using the Eq. 1:

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

In this equation  $C_0$  [mg L<sup>-1</sup>] represents the initial 2,4,5-T

concentration,  $C_{eq}$  is the 2,4,5-T concentration after reaching equilibrium,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] is the adsorbed amount of 2,4,5-T,  $m$  [g] is the mass of the polymer and  $V$  [L] is the 2,4,5-T solution volume. Each measurement was replicated in triplicate for every concentration and type of adsorbent.

##### 2.4.2. Adsorption kinetics

The adsorption kinetics were investigated by preparing 50 mg samples of both MIPs and NIPs and immersing them in 50 mL solutions of 2,4,5-T in a 1:1 mixture of ACN and CHCl<sub>3</sub>. The mixtures were agitated at room temperature, starting with an initial concentration of 0.5 mg mL<sup>-1</sup> of 2,4,5-T. The adsorption of 2,4,5-T onto the MIPs and NIPs was monitored over time using the Eq. 2:

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

where  $q_t$  [mg g<sup>-1</sup>] represents the adsorption capacity at time  $t$  [h],  $C_0$  is the 2,4,5-T initial concentration [mg mL<sup>-1</sup>],  $C_t$  is the 2,4,5-T concentration at time  $t$  [h],  $V$  [mL] is the solution volume and  $m$  [g] is the mass of adsorbent. During the experiment, 1 mL of the solution was sampled at 17 different time intervals, with 1 mL of solvent added each time to compensate for the volume removed. Sampling occurred at 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 minutes, and finally, one sample was taken after 24 hours.

##### 2.4.3. Adsorption thermodynamics

For the thermodynamic analysis of adsorption, samples were equilibrated at different temperatures. In each experimental set, 10 mg of both MIPs and NIPs were mixed with 10 mL of a 2,4,5-T solution in a 1:1 mixture of ACN and CHCl<sub>3</sub> at a concentration of 0.5 mg mL<sup>-1</sup>. These tests were conducted at three distinct temperatures: 20°C, 40°C, and 60°C. To achieve equilibrium for each temperature condition, the samples were agitated for 24 hours. Following equilibration, the amount of 2,4,5-T adsorbed was determined through UV-Vis spectroscopy analysis.

##### 2.4.4. pH influence

The influence of pH on the adsorption process was evaluated by preparing sample sets under various pH conditions. Each sample comprised 10 mg of both MIPs and NIPs immersed in 10 mL of a 2,4,5-T solution in a 1:1 mixture of ACN and H<sub>2</sub>O, with an initial concentration

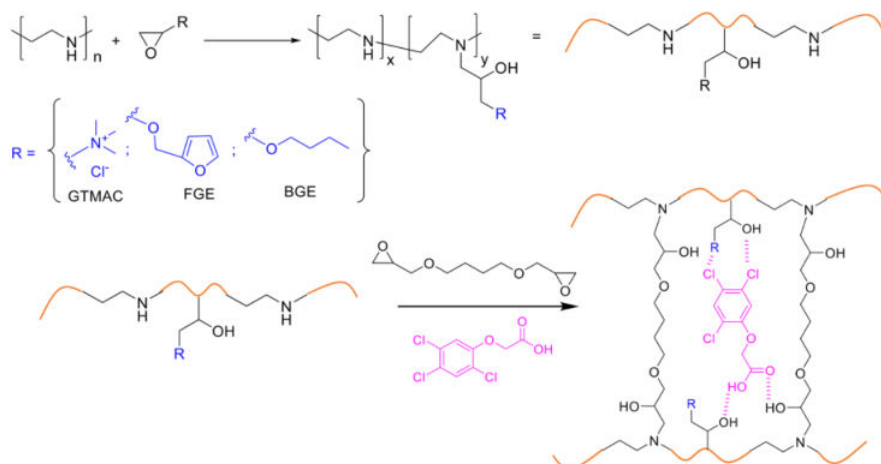


Fig. 1. Schematic representation of PEI functionalization and the synthesis process of MIPs.

of 0.2 mg mL<sup>-1</sup>. The pH of the samples was adjusted to levels of 2, 4, 6, 8, and 10 using solutions of 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH. Subsequently, the samples were allowed to reach equilibrium during agitation for 24 hours. UV-Vis measurements were conducted to determine the 2,4,5-T concentration before and after reaching equilibrium. The results from these measurements were then used to assess the correlation between the adsorption of 2,4,5-T and the pH of the solution.

#### 2.4.5. Selectivity

The aim of the selectivity study was to assess the affinity of the synthesized MIPs for specific analyte molecules. In this investigation, molecules with a similar structure to the template were employed to evaluate the selectivity of the materials produced. Competitive binding experiments were conducted using MCPA as the competing molecule. Each polymer, weighing 10 mg, was mixed with an equimolar solution containing both 2,4,5-T and MCPA (0.392 mmol each) in a 3:7 mixture of acetonitrile (ACN) and methanol (MeOH) (v/v). After 24 hours, once adsorption equilibrium was established and the liquid and solid phases were separated, the liquid phase underwent analysis using ESI-MS to determine concentration changes before and after adsorption of both 2,4,5-T and MCPA adsorbates.

To evaluate the selectivity of MIPs and NIPs for a different target analyte, curcumin was chosen as the model pesticide. Adsorption properties of the prepared MIPs and NIPs were investigated through batch experiments. In each experiment, 10 mg of either MIPs or NIPs were added to 10 mL of curcumin solution prepared in a 1:1 mixture of ACN and CHCl<sub>3</sub>. The mixtures were subjected to continuous agitation at room temperature for 24 hours to achieve adsorption equilibrium. The concentration of curcumin before and after adsorption was determined via UV-Vis spectrophotometry, allowing the amount of curcumin adsorbed onto the polymers to be quantified. Using these data, the molecular imprinting factor (IF) for curcumin was calculated and subsequently compared to the IF obtained for the primary template, 2,4,5-T.

#### 2.4.6. Adsorption/desorption studies

In these studies, the samples underwent repeated adsorption/desorption cycles. Each sample set contained 20 mg of MIPs immersed in 10 mL solutions with a concentration of 0.5 mg mL<sup>-1</sup> of 2,4,5-T in a 1:1 mixture of ACN and CHCl<sub>3</sub>. After each adsorption cycle, the solution was collected, and the solid phase was incubated in a desorption solution composed of 95 % ACN and 5 % acetic acid (v/v) for 24 hours. Subsequently, the solid phase was washed with an ACN/CHCl<sub>3</sub> mixture and separated from the liquid phase. The concentration of 2,4,5-T both before and after adsorption was quantified using UV-Vis spectroscopy. The reusability of the adsorbent was assessed by repeating the described adsorption/desorption cycles five times under identical conditions using the same adsorbent.

#### 2.5. FAPA-MS measurements

The FAPA-MS technique was employed to determine the analytical parameters of the proposed quantification procedure. Each polymer sample, weighing 10 mg, was exposed to 2,4,5-T solutions with 11 different concentrations ranging from 3.91 nM to 391 μM. Upon reaching equilibrium, the polymers were placed in the electrically heated sample holder of the FAPA-MS system. Analysis for each sample was completed within 5 minutes of initiating the heating process. In experiments involving pure 2,4,5-T solutions, 10 μL of the analyte was introduced into the holder, and both liquid and solid samples were processed using the same method.

#### 2.6. Analysis of real-life samples

Environmental water samples were collected from the Warta River in Poland near the river shore. Prior to analysis, the water was filtered using qualitative filter paper (pore size approximately 11 μm) to remove

solid materials. The filtered river water samples were spiked with 2,4,5-T by mixing them with smaller amount of pre-prepared stock solutions of 2,4,5-T dissolved in the same river water. The ratio of river water to 2,4,5-T stock solution was 9:1, resulting in final concentrations of 0.01 mg mL<sup>-1</sup>, 0.001 mg mL<sup>-1</sup>, and 0.0001 mg mL<sup>-1</sup>. Subsequently, each MIP was exposed to 10 mL of the prepared solution. After reaching adsorption equilibrium, the solid phases were separated from the liquid phase and subjected to FAPA-MS analysis for quantification in an ambient atmosphere. The FAPA-MS analysis for environmental samples was conducted identically to that for the stock solutions used to characterize the analytical parameters of the method. The measurements were performed in quintuplicate to calculate the mean intra-day and inter-day recovery values, along with their respective relative standard deviations (RSDs).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Materials synthesis and characterization

The use of linear PEI obtained from the hydrolysis of poly(2-ethyl-2-oxazoline) (DP = 20) allows for the preparation of polymers with a well-defined linear structure, unlike most commercially available branched PEIs, which exhibit broad polydispersity. Linear PEI contains amine groups that, besides terminal amine groups, possess nearly identical reactivity, resulting in formation of statistical polymer upon reaction with functionalization reagents. As a result, uniform interactions are established with template molecules, creating a consistent 3D network around them. In this study, PEI was modified with FGE, BGE, and GTMAC to introduce furfuryl, *n*-butyl, and trimethylammonium groups, respectively. These groups possess varied properties: furfuryl groups introduce a heterocyclic ring with an oxygen atom, *n*-butyl groups increase material hydrophobicity by introducing alkyl chains, and trimethylammonium groups introduce additional positive charge to the polymer structure. It is hypothesized that these functionalities significantly alter the strength of interactions between PEI and 2,4,5-T molecules, thus affecting the final MIPs properties. A functionalization degree of 20 % was chosen based on previous investigations and literature data, as a high content of functionalities can reduce the amount of cross-links, negatively impacting MIPs' adsorption properties and potentially leading to a loss of selectivity [52]. The remaining unreacted amine groups in the PEI-based polymer structure were utilized to form cross-links with the 1,4-butanediol diglycidyl ether cross-linker. The amount of 2,4,5-T template used during MIPs formation corresponded to 10 % molar equivalent to the total amine groups present in the PEI-based polymers, ensuring high template loading and a high degree of molecular cavity formation. In addition to comparing variously functionalized MIPs, corresponding NIPs were prepared to assess how the adsorption properties towards 2,4,5-T were affected by the selective adsorption characteristic of MIPs compared to the non-selective adsorption of NIPs.

The FT-IR spectra of NIPs, unloaded MIPs, and 2,4,5-T loaded MIPs synthesized using PEI, PEI-FGE, PEI-BGE, and PEI-GTMAC are illustrated in Figures S4 – S7 in the SI, respectively. While the main polymer structure remains consistent across all materials, the introduction of functional groups and the incorporation of the 2,4,5-T template result in additional signals in the FT-IR spectra. In the spectra of NIP-PEI and unloaded MIP-PEI, characteristic bands include those at 3340 cm<sup>-1</sup> (ν N-H), 2934 cm<sup>-1</sup> and 2851 cm<sup>-1</sup> (ν C-H), 1654 cm<sup>-1</sup> (N-H bending), 1450 cm<sup>-1</sup> (C-H bending), and 1108 cm<sup>-1</sup> (C-O stretching). The similarity between the spectra of NIP-PEI and unloaded MIP-PEI confirms the removal of 2,4,5-T from the MIP structure. In contrast, the spectra of 2,4,5-T loaded MIPs exhibit additional signals at 1614 cm<sup>-1</sup>, 1402 cm<sup>-1</sup>, 1277 cm<sup>-1</sup>, and 1246 cm<sup>-1</sup>, indicative of the presence of the template [53]. Similar patterns are observed in the spectra of NIP-PEI-FGE, NIP-PEI-BGE, and NIP-PEI-GTMAC, as well as their corresponding unloaded and loaded MIPs, confirming template removal

and presence, respectively. The characteristic bands remain consistent across these spectra, with additional signals corresponding to the template observed at specific wavenumbers for each functionalized PEI derivative.

The SEM images of MIP-PEI, MIP-PEI-FGE, MIP-PEI-BGE, and MIP-PEI-GTMAC are illustrated in Fig. 2. Across all materials, a broad distribution of particle sizes and irregular surface morphology is evident, likely attributable to mechanical grinding post-synthesis. The synthesized polymers formed as monoliths, explaining the smooth surface without distinct porosity, owing to their high degree of cross-linking. Notably, no discernible disparities were observed between NIPs, 2,4,5-T loaded, and unloaded MIPs, suggesting that the presence of the template has no discernible impact on adsorbent formation or surface characteristics. These findings align with recent research indicating that the molecular cavities within MIP surfaces are too minute to be resolved using microscopic techniques [54].

The porosity of the synthesized materials was further analyzed using BET analysis (Table S1). The BET surface areas of the materials were relatively low, ranging from 8.54 to 14.23 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. This result aligns with initial observations from SEM micrographs and the synthetic procedure, which lacks mechanisms for generating substantial porosity. A slight relationship between the Langmuir  $q_m$  parameter and the BET surface area was noted. Among the NIPs, the lowest BET surface area was observed for NIP-PEI-FGE, which also exhibited the lowest  $q_m$  value. Conversely, MIP-PEI-BGE displayed the highest surface area among all materials and the highest  $q_m$  value. Interestingly, although MIP-PEI-FGE had a relatively low surface area compared to other MIPs, its  $q_m$  value did not significantly decrease; in fact, it exceeded the  $q_m$  value of MIP-PEI, despite MIP-PEI having a higher BET surface area. These observations indicate that no clear correlation exists between the BET surface area and the adsorption capacity of the NIPs and MIPs. A similar lack of correlation was found for calculated pore volume and average pore diameter. This lack of correlation is consistent with recent studies suggesting that molecular imprints are too small and lack specificity to effectively trap inert gas molecules during BET analysis [54].

The thermogravimetric analysis (TGA) results obtained for MIP-PEI, MIP-PEI-FGE, MIP-PEI-BGE, MIP-PEI-GTMAC, and their corresponding NIPs are depicted in Figures S8 – S11 in the SI. Similar TGA curves are observed for all materials, exhibiting three distinct decomposition stages. The first stage initiates around 80°C and concludes

approximately at 220°C, primarily associated with the complete removal of solvents from the material's structure. During this phase, only a minor loss in material mass occurs, typically not exceeding 15% of the initial mass. The second stage commences around 250°C and ceases around 430°C, corresponding to the near-complete pyrolysis of the adsorbent's structure. This constitutes the principal decomposition phase, characterized by a substantial mass loss, resulting in the remaining material mass being less than 15% of the initial mass. Following the second stage, the third stage ensues immediately and persists until the final temperature (800°C), representing a gradual, slow decomposition of the residual structures post-primary decomposition. This phase entails a minor mass loss, likely indicative of the degradation of the most thermally stable structures. Notably, across all samples, the remaining mass percentage for MIPs is marginally higher than that of the corresponding NIPs. This discrepancy suggests that MIPs exhibit enhanced thermal stability, possibly attributed to the presence of residual structures derived from template molecules.

### 3.2. Adsorption isotherms

The adsorption process can be effectively characterized using various parameters, with one of the most critical parameters being obtained at adsorption equilibrium. Achieving equilibrium entails immersing the adsorbent samples in a solution with a known concentration of adsorbate, and subsequently comparing the concentrations before and after equilibrium is reached. This process facilitates the calculation of the  $q_{eq}$  parameter, representing the adsorption capacity per gram of polymer at a specific adsorbate equilibrium concentration. Plotting these values enables the establishment of adsorption isotherms, which can then be further analyzed using different adsorption models. In Fig. 3, the plotted adsorption isotherms obtained for both NIPs and MIPs are presented. Subsequently, the acquired data was subjected to characterization using Langmuir, Freundlich, and Sips (Langmuir-Freundlich) adsorption models. This characterization offers deeper insights into the adsorption process, facilitating a better understanding of the interactions formed between 2,4,5-T and the adsorbents, both NIPs and MIPs.

The Langmuir adsorption isotherm equation is represented as follows:

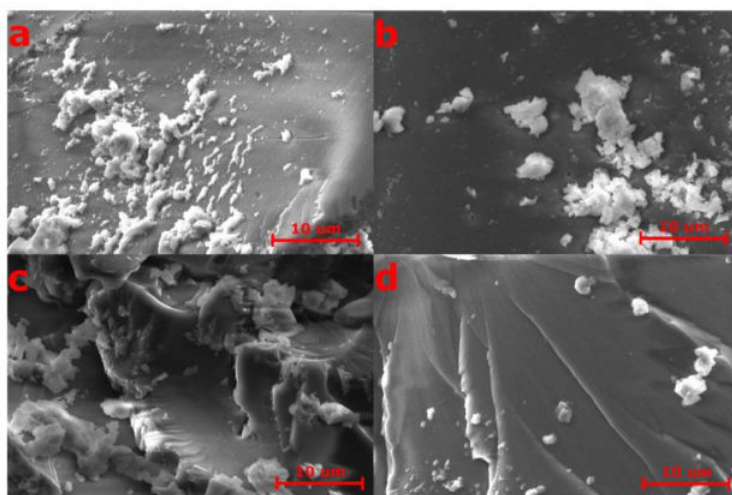


Fig. 2. SEM images of (a) MIP-PEI, (b) MIP-PEI-FGE, (c) MIP-PEI-BGE, and (d) MIP-PEI-GTMAC.

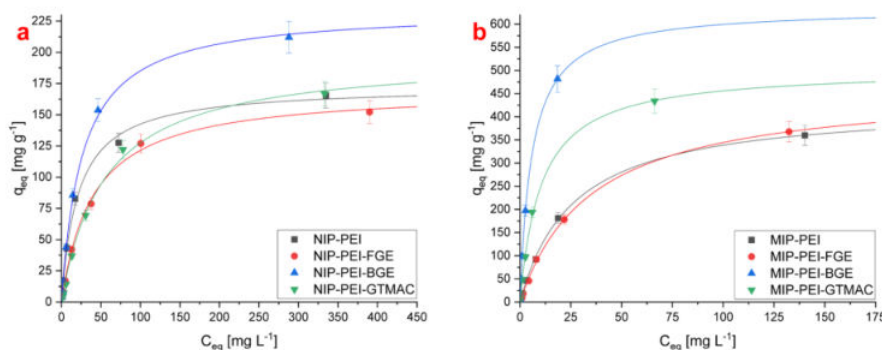


Fig. 3. Adsorption isotherms of 2,4,5-T adsorption on (a) NIPs and (b) MIPs.

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

In this equation,  $C_{eq}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] denotes equilibrium concentration of 2,4,5-T,  $q_{eq}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the amount of 2,4,5-T adsorbed at a specific equilibrium concentration,  $q_m$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the maximum adsorption capacity, and  $K$  [ $\text{L mg}^{-1}$ ] is the binding equilibrium constant.

The parameters obtained using the Langmuir equation, namely  $K$ ,  $q_m$ , and correlation coefficients ( $R^2$ ), are compiled in Table S2 in SI. For NIP-PEI, NIP-PEI-FGE, and NIP-PEI-GTMAC, the  $R^2$  values exceed 0.99, indicating an excellent fit of the Langmuir model to the adsorption data. However, for NIP-PEI-BGE, a slightly lower  $R^2$  value of 0.983 was observed, suggesting a slightly less optimal fit compared to other NIPs. Nonetheless, the Langmuir model remains effective for characterizing the adsorption data on NIP-PEI-BGE. The high correlation of adsorption on NIPs with the Langmuir model aligns with expectations, as non-selective surface adsorption prevails without additional interactions between adsorbate molecules, typical for functional polymers. In contrast,  $R^2$  values for MIPs generally fall below those of NIPs, except for MIP-PEI-GTMAC, which exhibits a nearly identical  $R^2$  value to NIP-PEI-GTMAC. These lower  $R^2$  values, ranging from 0.924 to 0.993, suggest additional interactions between adsorbate molecules, indicative of non-monolayer adsorption. This outcome is anticipated since adsorption on MIPs involves both non-selective and selective mechanisms within molecular cavities inherent to MIPs' structure. The effectiveness of adsorption across all adsorbents can be evaluated using the  $q_m$  parameter, crucial for comparing the effectiveness of the molecular imprinting process. The  $q_m$  values for MIPs surpass those of their corresponding NIPs by factors ranging from 2.15 to 2.87, highlighting the successful imprinting process and the substantial increase in adsorption capacity due to the generation of molecular cavities within MIPs. Functionalization significantly impacts adsorption capacities. While functionalization with FGE minimally affects adsorption properties of NIP-PEI or MIP-PEI, likely due to weak interactions facilitated by the furan ring, the introduction of GTMAC noticeably enhances adsorption capacities, as anticipated from the strengthened interactions with 2,4,5-T molecules. Notably, the highest adsorption capacities were achieved by MIPs and NIPs functionalized with BGE, attributed to the increased hydrophobicity conferred by BGE, which enhances adsorption of 2,4,5-T. The  $K$  parameter of the Langmuir adsorption isotherm reflects binding equilibrium constants and provides insights into adsorbent affinity [55]. For NIPs,  $K$  values range from 0.014 to 0.035, exhibiting relatively similar values with no apparent correlation with  $q_m$ . Conversely, for MIPs,  $K$  values vary significantly, from 0.026 to 0.131. The highest  $K$  values are observed for MIP-PEI-BGE (0.131) and MIP-PEI-GTMAC (0.076), correlating with their highest  $q_m$  values. MIP-PEI and MIP-PEI-FGE exhibit similar values for both  $q_m$  and  $K$ . These findings suggest that

functionalization with BGE and GTMAC not only enhances MIPs' maximum adsorption capacities but also increases the affinity of molecular cavities for 2,4,5-T pesticide.

The  $q_m$  values obtained for 2,4,5-T adsorption using the developed MIPs surpass those reported for adsorption on various other materials. Specifically, they outperform activated carbon from walnut shells ( $290.2 \text{ mg g}^{-1}$ ) [56], epinephrine-modified mesoporous silica nanoparticles ( $127.4 \text{ mg g}^{-1}$ ) [57], magnetic metal-organic frameworks ( $137.74 \text{ mg g}^{-1}$ ) [58], activated carbon prepared from *Ritama-Monosperma* (L.) Boiss (ranging from  $13.81 \text{ mg g}^{-1}$  to  $24.178 \text{ mg g}^{-1}$ ) [59,60], and mesoporous silica nanoparticles grafted with poly(2-(tert-butylamino)ethyl methacrylate) brushes ( $290 \text{ mg g}^{-1}$ ) [61]. Furthermore, the  $q_m$  values obtained for the described MIPs are comparable to those reported in our previous study where 4-(aminomethyl)pyridine-functionalized poly(2-oxazoline)s were utilized for 2,4,5-T selective adsorption ( $699 \text{ mg g}^{-1}$ ) [62]. This comparison underscores the effectiveness of the developed MIPs in achieving high adsorption capacities for 2,4,5-T, positioning them as promising candidates for environmental remediation applications and selective extraction for analytical purposes.

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

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

In this equation,  $q_{eq}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] represents the amount of 2,4,5-T adsorbed at a specific equilibrium concentration,  $C_{eq}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] denotes equilibrium concentration of 2,4,5-T, while  $K_f$  and  $1/n$  are the Freundlich adsorption parameters.

The parameters obtained using the Freundlich adsorption model, specifically  $K_f$ ,  $1/n$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table S2. For all NIPs, the  $R^2$  values are significantly lower than those obtained using the Langmuir model, confirming the previous conclusion that the adsorption of 2,4,5-T on NIPs adheres more closely to the Langmuir adsorption model. Conversely, for MIP-PEI-BGE, the  $R^2$  values obtained from the Freundlich model are higher than those from the Langmuir model, indicating a better fit with the Freundlich model for this material. While for other MIPs the  $R^2$  values are still higher for the Langmuir model, the differences compared to the  $R^2$  values obtained from the Freundlich model are relatively small. This suggests that the Freundlich model can also be used to partially characterize the adsorption data for these adsorbents. The good fit with both models implies that combined models, such as the Sips model, could be applied to better characterize the adsorption data on MIPs. The  $1/n$  parameter in the Freundlich model represents adsorption intensity. Values less than one suggest a Langmuir isotherm, whereas values greater than one indicate cooperative adsorption [63]. For all the adsorbents studied, the

$1/n$  values are less than one, confirming that adsorption on NIPs follows the Langmuir model and indicating that adsorption on MIPs can also be characterized using this model. The  $K_f$  values of the Freundlich model are associated with the partition coefficient. They can be directly regarded as partition coefficients only when the Freundlich exponent value is equal to one [64]. When the  $1/n$  values differ among materials, direct comparison of  $K_f$  values should be avoided. For the adsorbents obtained, particularly NIP-PEI-GTMAC, MIP-PEI, MIP-PEI-FGE, and MIP-PEI-GTMAC, the calculated  $1/n$  values are almost identical, ranging from 0.73 to 0.75, which allows for their comparison. Comparing the  $K_f$  values shows that, as expected, NIP-PEI-GTMAC has the lowest  $K_f$  value. MIP-PEI and MIP-PEI-FGE, which exhibit similar maximum adsorption capacities, show similar  $K_f$  values that are much higher than that of NIP-PEI-GTMAC, while MIP-PEI-GTMAC has the highest  $K_f$  value, corresponding with its highest maximum adsorption capacity.

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

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

In this equation,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] represents the amount of 2,4,5-T adsorbed at a specific equilibrium concentration,  $C_{eq}$  [mg L<sup>-1</sup>] denotes equilibrium concentration of 2,4,5-T,  $q_m$  [mg g<sup>-1</sup>] is the maximum adsorption capacity, and  $K_s$  is the Sips constant associated with adsorption energy.

The Sips adsorption model combines elements of both the Langmuir and Freundlich models. The Sips model behaves according to the Freundlich model at low adsorbate concentrations, while at high concentrations, it resembles the Langmuir model by assuming monolayer adsorption [65,66]. The Sips adsorption parameters, including  $q_m$ ,  $K_s$ ,  $1/n$ , and correlation coefficients ( $R^2$ ), are presented in Table S3. The correlation coefficients for all examined adsorbents are relatively high, with values exceeding 0.99, similar to those obtained using the Langmuir model. The calculated maximum adsorption capacities are comparable to the values obtained from the Langmuir model and fall within the measurement error when uncertainties from both models are combined. However, there is a notable difference in the  $1/n$  parameter compared to the values obtained using the Freundlich model. The  $1/n$  values for all adsorbents are relatively similar, ranging from 0.99 to 1.18, suggesting cooperative adsorption. This finding is particularly true for MIPs, where the cooperative nature of adsorption was also suggested by previous results obtained using the Langmuir and Freundlich models.

### 3.3. Adsorption kinetics

Further characterization of the adsorption mechanism can be achieved through the investigation of adsorption kinetics. To obtain adsorption kinetics, the concentration changes of 2,4,5-T must be monitored throughout the entire adsorption process until equilibrium is reached. This data allows for the generation of kinetics plots, which can subsequently be analyzed using theoretical kinetic models. The kinetic data obtained for 2,4,5-T adsorption (Figures S12 and S13) were analyzed using the pseudo-first-order and pseudo-second-order models.

The first model applied is the pseudo-first-order model, which is expressed as follows:

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

In this equation,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] represents the amount of 2,4,5-T adsorbed after reaching equilibrium,  $q_t$  [mg g<sup>-1</sup>] is the amount of 2,4,5-T adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_1$  [h<sup>-1</sup>] is the pseudo-first-order rate constant. The obtained adsorption parameters, particularly  $k_1$  and the correlation coefficients ( $R^2$ ) are presented in Table S4.

The second model applied is the pseudo-second-order models, which can be expressed as follows:

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

In this equation,  $q_{eq}$  [mg g<sup>-1</sup>] represents the amount of 2,4,5-T adsorbed at equilibrium,  $q_t$  [mg g<sup>-1</sup>] is the amount of 2,4,5-T adsorbed at time  $t$  [h], and  $k_2$  [g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] is the pseudo-second-order rate constant. The obtained kinetic parameters, particularly  $k_2$  and the correlation coefficients ( $R^2$ ) are presented in Table S4.

The  $R^2$  values obtained for the pseudo-first-order model for all adsorbents are generally lower, and for some materials, significantly lower than those obtained for the pseudo-second-order model. These results indicate that the adsorption of 2,4,5-T on all adsorbents should primarily be characterized by the pseudo-second-order model. Therefore, the  $k_2$  parameter is more reliable for comparing the kinetic data between the studied adsorbents. The  $k_2$  values are generally significantly higher for NIPs than MIPs, indicating that adsorption on NIPs occurs at much higher rates. This observation aligns with expectations, as non-selective surface adsorption typically occurs faster than selective adsorption, which involves 2,4,5-T molecules entering molecular cavities created during the imprinting process – a much slower mechanism. Moreover, the comparison of  $k_2$  values between materials with different types of functionalization did not reveal any apparent correlation with the maximum adsorption capacity or other parameters obtained from adsorption isotherm studies. This finding suggests that the adsorption kinetics for different adsorbents are independent of the results obtained from adsorption isotherm measurements, highlighting the complexity of the adsorption mechanisms involved.

### 3.4. Adsorption thermodynamics

Performing adsorption experiments at different temperatures allows for the estimation of the thermodynamic parameters of adsorption. Specifically, it enables the calculation of changes in enthalpy ( $\Delta H$  [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>]). The calculations can be performed using the following equations:

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

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

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

In these equations,  $K_d$  is the distribution coefficient,  $C_{Ae}$  [mmol g<sup>-1</sup>] is the amount of 2,4,5-T adsorbed by particular adsorbent,  $C_e$  [mmol mL<sup>-1</sup>] is the equilibrium concentration of 2,4,5-T,  $R$  is the gas constant (8.314 [J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]), and  $T$  [K] is the temperature during the adsorption process. Linear regression was applied to calculate the parameters from Eq. (8) for each adsorbent separately, allowing to derive  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values. The changes in Gibbs free energy were calculated for each temperature individually. All obtained thermodynamic parameters are summarized in Table S5. These parameters are crucial for understanding the driving forces behind the adsorption process and the effect of temperature on adsorption efficiency.

For all obtained adsorbents, the values of enthalpy changes are negative, indicating that the adsorption of 2,4,5-T on all materials is an exothermic process. A detailed analysis of these enthalpy changes reveals further insights. For NIPs, the least exothermic effect is observed with NIP-PEI. In contrast, NIPs functionalized with PEI show a significantly higher exothermic effect, with similar  $\Delta H$  values across these materials. This suggests that functionalization affects the enthalpy change in NIPs, although the specific type of functionalization does not significantly alter these values. MIPs exhibit a different pattern. The least negative enthalpy changes are found in the non-functionalized MIP-PEI. However, for each functionalized MIP, the enthalpy changes

become more negative, showing a clear correlation with the Langmuir  $q_m$  parameter. Thus, higher maximum adsorption capacities in MIPs correspond to more exothermic adsorption processes. The entropy changes for the adsorption process are positive across all materials, indicating increased randomness, likely due to the release of solvent molecules from the adsorbent surfaces. The greatest entropy increases are seen in non-functionalized materials among both NIPs and MIPs, although no clear correlation with the Langmuir  $q_m$  parameter is observed as with enthalpy changes. Comparing Gibbs free energy changes among the adsorbents reveals an even stronger correlation with the Langmuir  $q_m$  parameter for both NIPs and MIPs. This suggests that higher adsorption capacities lead to more spontaneous adsorption processes. Additionally, the spontaneity of the adsorption process increases with rising temperatures. The calculated Gibbs free energy changes indicate that the adsorption is primarily driven by changes in enthalpy.

### 3.5. pH influence

The main component of the obtained adsorbents, the PEI polymer chain, is composed of repeating units containing amine groups and two-carbon aliphatic spacers. This structure imparts the adsorbents with multiple functional groups that can become protonated under acidic conditions. Therefore, it is crucial to investigate the adsorption capacities of these adsorbents under various pH conditions, as their behavior may change significantly with alterations in the pH of the surrounding solution. These measurements are especially important for the application of these adsorbents in the selective extraction of 2,4,5-T from various environmental samples.

The influence of pH on the adsorption of 2,4,5-T using NIPs and MIPs was studied at pH values of 2, 4, 6, 8, and 10. Adsorption at higher and lower pH values was not investigated due to the low stability of the adsorbents under these conditions, as hydrolysis was observed at extreme pH levels. The obtained plots, showing changes in  $q_{eq}$  values at different solution pH levels, are presented in Fig. 4. Interestingly, the highest  $q_{eq}$  values were observed at pH 4 for both NIPs and MIPs. This result may be attributed to the most efficient hydrogen bonding between 2,4,5-T molecules and amine groups in the adsorbent structure at this pH. At pH 2, excessive protonation of the amine groups leads to interactions with other counterions present in the solution. Conversely, at pH 6 and higher, the amine groups are insufficiently protonated to form strong hydrogen bonds with 2,4,5-T molecules. For both NIPs and MIPs, a similar trend is observed: the  $q_{eq}$  values generally correlate with the  $q_m$  values obtained using the Langmuir model in isotherm studies. This confirms that the materials functionalized with BGE exhibit the highest adsorption properties, followed by those functionalized with GTMAC. In contrast, functionalization with FGE does not significantly influence the adsorption properties compared to non-modified PEI. However, MIPs

show a more significant drop in adsorption properties when the pH decreases from 4 to 2 compared to NIPs. This can be explained by the extensive protonation of molecular cavities in MIPs under strongly acidic conditions, which significantly hinders selective adsorption. Consequently, non-selective adsorption dominates in MIPs under these conditions, resulting in  $q_{eq}$  values for MIPs that are relatively similar to those for NIPs.

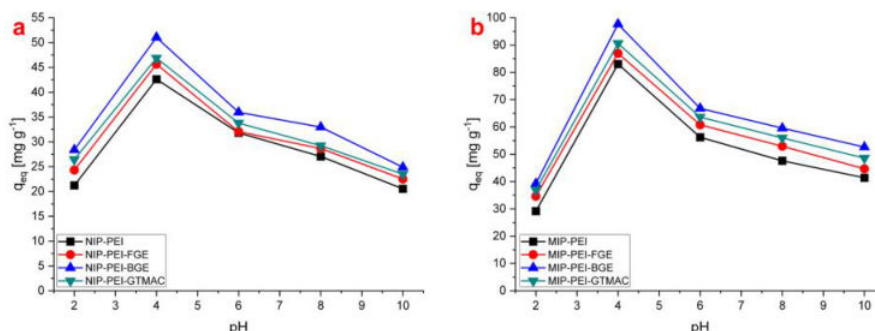
### 3.6. Selectivity

Performing selectivity measurements allows us to compare the selective adsorption on MIPs with the non-selective adsorption on NIPs. These measurements can be conducted by mixing equimolar solutions of 2,4,5-T and compounds with similar structures, such as MCPA. Both 2,4,5-T and MCPA are phenoxy herbicides and synthetic auxins, which can simultaneously occur in agricultural waste. Therefore, examining the selectivity of the presented MIPs is crucial, as this parameter may influence the quantification performance of the developed analytical method that combines MIPs with ambient plasma mass spectrometry.

The selectivity factor was assessed by adding equimolar solutions of 2,4,5-T and MCPA to both NIPs and MIPs. After reaching equilibrium, the concentrations of these compounds before and after adsorption were measured to calculate  $q_{eq}$  values in  $\text{mmol g}^{-1}$  units. The  $q_{eq}$  values for 2,4,5-T were divided by those obtained for MCPA, and the results are presented in Table 1. The data indicate that, except for NIP-PEI-BGE, all other NIPs exhibited a slight preference for MCPA over 2,4,5-T. The altered preference observed for BGE-functionalized NIPs may be attributed to the increased hydrophobicity of the material, which enhances the preference for 2,4,5-T. Interestingly, GTMAC functionalization slightly reduced the preference for 2,4,5-T adsorption, suggesting that a higher amount of ionic groups in NIPs lowers their selectivity towards 2,4,5-T. For all MIPs, a relatively high selectivity towards 2,4,5-T over MCPA was observed. The lowest selectivity was noted in non-functionalized MIPs, with higher selectivity for FGE-functionalized

**Table 1**  
Results of selectivity measurements: 2,4,5-T vs MCPA ( $q_{eq}$  [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] for 2,4,5-T divided by  $q_{eq}$  [ $\text{mmol g}^{-1}$ ] for MCPA).

| Adsorbent     | Selectivity factor |
|---------------|--------------------|
| NIP-PEI       | 0.955              |
| NIP-PEI-FGE   | 0.947              |
| NIP-PEI-BGE   | 1.10               |
| NIP-PEI-GTMAC | 0.932              |
| MIP-PEI       | 2.42               |
| MIP-PEI-FGE   | 2.57               |
| MIP-PEI-BGE   | 3.17               |
| MIP-PEI-GTMAC | 2.55               |



**Fig. 4.** The influence of pH on adsorption properties for (a) NIPs, (b) MIPs.

MIPs, and the highest selectivity for BGE-functionalized MIPs. These results correlate well with the Langmuir  $q_m$  parameter. Notably, although GTMAC functionalization significantly increased the Langmuir  $q_m$  parameter, it did not enhance the selectivity towards 2,4,5-T. In fact, the selectivity factor for MIP-PEI-GTMAC was lower than for MIP-PEI-FGE. This effect mirrors the trend observed in NIPs, where an increased amount of ionic groups lowered the preference for 2,4,5-T in the presence of MCPA.

The selectivity studies are often performed by calculating imprinting factors (IF) for the target template and comparing the obtained results with those for other analytes that may be present in, for instance, the analyzed environmental samples. The imprinting factor is defined as:

$$IF = \frac{q_{eq,MIP}}{q_{eq,NIP}} \quad (11)$$

In this equation,  $q_{eq,MIP}$  represents the amount of specific analyte adsorbed by the MIP, while  $q_{eq,NIP}$  represents the amount of the same analyte adsorbed by the NIP. The IF values (Table 2) were calculated for the target template, 2,4,5-T, and for another analyte, curcumin. These IF values can then be used to calculate the selectivity factor using the formula:

$$Selectivity\ factor = \frac{IF_{2,4,5-T}}{IF_{curcumin}} \quad (11')$$

Here,  $IF_{2,4,5-T}$  and  $IF_{curcumin}$  are the imprinting factor values obtained for 2,4,5-T and curcumin, respectively. The results clearly indicate that the IF values for 2,4,5-T are in the range of 2.176 – 2.599 for all MIPs, confirming that the MIPs exhibit significantly higher adsorption affinities toward 2,4,5-T compared to their corresponding NIPs. In contrast, the IF values for curcumin are in the range of 1.034 – 1.246, indicating that MIPs exhibit only slightly higher adsorption properties than NIPs for this analyte. The calculated IF values for both analytes enabled the determination of selectivity factors for all investigated MIPs. Interestingly, several general observations align well with the results obtained from the 2,4,5-T/MCPA experiments. First, the lowest selectivity factor was observed for MIP-PEI, a non-functionalized MIP. This result highlights the importance of functionalization in enhancing the overall selectivity of MIPs for the target analyte. Second, as with the 2,4,5-T/MCPA experiments, the highest selectivity factor was observed for MIP-PEI-BGE, underscoring the effectiveness of this material and its high selectivity toward 2,4,5-T. However, the improvement in selectivity factor over MIP-PEI-FGE and MIP-PEI-GTMAC was relatively modest, unlike the substantial improvement observed in the 2,4,5-T/MCPA experiments. These discrepancies may stem from the fact that the two sets of measurements were performed under entirely different conditions. While the general observations are consistent, variations in the calculated parameters highlight the influence of experimental conditions on the results.

In summary, both sets of experiments demonstrated that BGE functionalization not only increased the maximum adsorption capacity of MIPs but also significantly enhanced their selectivity toward 2,4,5-T. These attributes make these materials highly promising candidates for the selective extraction and quantification of 2,4,5-T using ambient plasma mass spectrometry.

**Table 2**  
Imprinting factors and selectivity factors for 2,4,5-T and curcumin.

| Adsorbent     | $IF_{2,4,5-T}$ | $IF_{curcumin}$ | Selectivity factor $\left(\frac{IF_{2,4,5-T}}{IF_{curcumin}}\right)$ |
|---------------|----------------|-----------------|--|
| MIP-PEI       | 2.176          | 1.180           | 1.844  |
| MIP-PEI-FGE   | 2.416          | 1.120           | 2.157  |
| MIP-PEI-BGE   | 2.271          | 1.034           | 2.196  |
| MIP-PEI-GTMAC | 2.599          | 1.246           | 2.085  |

### 3.7. Adsorption/desorption studies

The MIPs' reusability properties were evaluated through five consecutive adsorption and desorption cycles. After each adsorption cycle, the equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$ ) values were measured, as presented in Table S6 in the SI. The maximum decrease in  $q_{eq}$  values after all five cycles did not exceed 13 % of the initial adsorption capacity, indicating good structural stability of the MIPs during repeated use. These results suggest that the MIPs are not only suitable for the selective extraction and subsequent quantification of 2,4,5-T – where they are exposed to thermal degradation during the quantification process – but they are also potentially applicable for the purification of agricultural wastes, even in continuous processes.

### 3.8. FAPA-MS measurements

The FAPA-MS setup was utilized for the direct quantification of 2,4,5-T present after adsorption within the structures of NIPs and MIPs. The adsorbents were immersed in 2,4,5-T solutions of various concentrations to allow the adsorption process to occur. To determine the amount of 2,4,5-T adsorbed, the adsorbents were placed in a dedicated electric heater situated directly under the flowing plasma stream of the FAPA system. The plasma stream flows continuously from the FAPA source to the mass spectrometer inlet. The quantification procedure begins with the gradual heating of the adsorbents, which induces thermal desorption of the 2,4,5-T from their structure. The desorbed vapors are immediately captured by the FAPA plasma stream and ionized as they travel toward the mass spectrometer inlet. Upon entering the mass spectrometer, the vapors undergo classical MS analysis, during which an extracted ion chromatogram (EIC) is recorded. This EIC monitors changes in the intensities of the ions corresponding to the presence of 2,4,5-T in the samples. For 2,4,5-T, the ion signal monitored was at  $m/z$  253, recorded in negative ion mode. Tracking the changes in the ion intensities using the EIC allows for EIC integration, facilitating further quantitative analysis. The quantification procedure was performed in triplicate, and the average values of EIC integration were used for quantitative analysis.

The background intensity of the targeted ion at  $m/z$  253 was recorded by performing identical measurements for blank samples, which were prepared by using pure solvent as the medium for NIPs or MIPs, instead of a 2,4,5-T solution. The integration of the obtained EIC allowed us to establish a threshold that needs to be exceeded when measuring NIPs or MIPs containing adsorbed 2,4,5-T. The threshold value was calculated using the formula: mean blank value + three times the standard deviation. The lowest concentration of 2,4,5-T in which NIPs or MIPs were immersed that yields an EIC integration value higher than the calculated threshold is considered the limit of detection (LOD) for the particular adsorbent. The obtained LODs and linearity results for all adsorbents and pure 2,4,5-T solution are presented in Table 3. Measurements obtained for the pure 2,4,5-T solution were conducted to compare the effectiveness of NIPs and MIPs in 2,4,5-T quantification. In this case, a pure solution was introduced into the thermal heater instead of the adsorbent.

**Table 3**  
Results obtained for FAPA-MS analysis.

| Adsorbent        | LODs [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ] | Linearity [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ] |
|------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| 2,4,5-T solution | 3.91                             | 3.91 – 78.2                           |
| NIP-PEI          | 0.391                            | 0.391 – 78.2                          |
| NIP-PEI-FGE      | 0.391                            | 0.391 – 78.2                          |
| NIP-PEI-BGE      | 0.391                            | 0.391 – 78.2                          |
| NIP-PEI-GTMAC    | 0.391                            | 0.391 – 78.2                          |
| MIP-PEI          | 0.0782                           | 0.0782 – 78.2                         |
| MIP-PEI-FGE      | 0.0782                           | 0.0782 – 78.2                         |
| MIP-PEI-BGE      | 0.0391                           | 0.0391 – 78.2                         |
| MIP-PEI-GTMAC    | 0.0782                           | 0.0782 – 78.2                         |

The LOD value obtained for the 2,4,5-T solution is the highest among all tested samples, as expected. This is because, without any pre-concentration, a higher amount of the analyte must be present to exceed the threshold value calculated for the pure solution. The next highest LOD values are obtained for NIPs, which are all identical and equal to  $0.391 \mu\text{mol dm}^{-3}$ . This represents a tenfold improvement in LOD over the pure analyte solution, attributed to the relatively high non-selective surface adsorption occurring in NIPs. This adsorption leads to pre-concentration of 2,4,5-T on the surface of NIPs, which enhances the signal in FAPA-MS analysis during EIC integration. Further improvements in LOD values are observed with MIPs, due to their higher adsorption capacities for 2,4,5-T compared to NIPs. For MIP-PEI, MIP-PEI-FGE, and MIP-PEI-GTMAC, a fiftyfold improvement in LOD over the pure analyte solution is noted, which is also a fivefold improvement over the LODs obtained with NIPs. This enhancement is linked to the superior adsorption properties of these MIPs. The most significant improvement in LOD values is achieved with MIP-PEI-BGE, correlating with the highest maximum adsorption capacity as determined by the Langmuir isotherm. For MIP-PEI-BGE, the improvement in LOD over the pure 2,4,5-T solution is two orders of magnitude, and one order of magnitude over the NIP results. This clearly indicates that the material with the highest adsorption capacity, achieved through functionalization, significantly enhances the LODs in the proposed analytical procedure.

The linearity ranges of the proposed analytical procedure, using pure 2,4,5-T solution and pre-concentration on NIPs and MIPs, were examined. This examination demonstrates the applicability of the proposed analytical method for analyzing samples across a wide concentration range. For all samples, the lower limit of the linearity range corresponds to the measured LOD values. This indicates that once the method's threshold value is surpassed, the results obtained from EIC integration become linearly dependent on the analyte concentration. The upper limit, which is identical for all samples, is  $78.2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ . This upper limit is related to the mass spectrometer's limitations, specifically that the ion trap becomes oversaturated at concentrations above this level.

The obtained LODs for 2,4,5-T are superior to those achieved using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) on solutions deposited on gold and aluminum ( $1.17 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [67], and dichloromethane extraction from environmental samples followed by LC/MS/MS analysis ( $0.196 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [68]. These LODs are comparable to those obtained using the ethyl acetate multiresidue method with liquid chromatography-tandem mass spectrometry ( $0.035 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [69], liquid chromatography with a silica-bonded C18-pentafluorophenyl column coupled to high-resolution mass spectrometry ( $0.039 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [70], and the modified QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) extraction method combined with LC/MS/MS ( $0.019 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [71].

### 3.9. Analysis of real-life samples

The FAPA-MS analytical procedure, combined with pre-concentration using the obtained MIPs, was applied to quantify 2,4,5-T in real-life river water samples. These samples contained multiple contaminants, such as salts, other organic compounds, bacteria, and microorganisms, which could influence the quantification procedure and lead to significant discrepancies between measured results and true values. For the measurements, water collected from the local Warta River was spiked with 2,4,5-T at final concentrations of  $0.01 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $0.001 \text{ mg mL}^{-1}$ , and  $0.0001 \text{ mg mL}^{-1}$ . The quantification procedure was performed identically to other measurements using FAPA-MS, except that pre-concentration with MIPs was done on real-life samples. The calibration curve used for result calculation was obtained from measurements on laboratory stock solutions using the FAPA-MS procedure. The results obtained with the FAPA-MS quantification procedure were compared with the known amount of 2,4,5-T added to the real-life samples. The recovery results (Table S7) were obtained from intra-day measurements, which ranged from 95.9 % to 108.3 %, and inter-day measurements,

which ranged from 95.7 % to 104.2 %. These recovery results demonstrate that both intra-day and inter-day measurements closely approximate the true values. The recovery values confirm the high accuracy of the method, as the maximum deviation from the true value was 8.3 %, with deviations below 4 % for many samples. Furthermore, the method exhibited excellent precision, with intra-day RSD values not exceeding 6.0 % and inter-day RSD values remaining below 8.6 %. These results indicate that the presence of naturally occurring contaminants in river water has a negligible effect on the quantification of 2,4,5-T using the developed FAPA-MS procedure combined with MIP. This confirms the method's reliability and its suitability for rapid screening of environmental samples.

## 4. Conclusions

In summary, we synthesized MIPs imprinted with 2,4,5-T using pristine PEI and PEI functionalized with either FGE, BGE, or GTMAC. Among these, MIP-PEI-BGE exhibited the highest maximum adsorption capacities and selectivity. This superior performance is presumably due to the increased hydrophobicity of these MIPs, suggesting that hydrophobic interactions within the molecular cavities enhance the binding strength between 2,4,5-T molecules and the cavities. The adsorption process is spontaneous, driven by negative changes in enthalpy and positive changes in entropy. Interestingly, introducing functional groups into the PEI structure significantly alters the enthalpy changes for both non-selective adsorption on NIPs and selective adsorption on MIPs. However, the adsorption process is significantly slower for MIPs than for NIPs, indicating different adsorption mechanisms for MIPs and NIPs.

The synthesized MIPs were combined with FAPA-MS analysis for rapid detection and quantification, improving the limit of detection by two orders of magnitude compared to a pure 2,4,5-T solution and by one order of magnitude over non-selective pre-concentration with NIPs. Real-life sample analysis showed that the method demonstrated high accuracy, with recovery rates ranging from 95.7 % to 108.3 % and deviations from true values below 8.3 %. It also showed excellent precision, with intra-day and inter-day RSD values below 6.0 % and 8.6 %, respectively.

In conclusion, we have demonstrated that appropriate functionalization can lead to the synthesis of MIPs with significantly enhanced adsorption properties and selectivity. These improvements in adsorption properties greatly impact detection limits when these MIPs are used in combination with FAPA-MS direct analysis. Enhancing detection limits is crucial for environmental applications and shows promise for further advancements in rapid analytical techniques, enabling the monitoring of hazardous organic compounds in environmental samples.

### CRediT authorship contribution statement

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

### 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.

### 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. 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.

#### Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at [doi:10.1016/j.snb.2025.137302](https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.137302).

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### References

- R.R. Suskind, V.S. Hertzberg, Human health effects of 2,4,5-T and its toxic contaminants, *JAMA* 251 (18) (1984) 2372–2380, <https://doi.org/10.1001/jama.1984.03340420038023>.
- C.J. Nelson, J.F. Holson, T.B. Gaines, J.B. LaBorde, W.F. McCallum, G.L. Wolff, D. M. Sheehan, J.F. Young, Developmental toxicity of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T). II. Multireplicated dose-response studies with technical and analytical grades of 2,4,5-T in four-way outcross mice, *Fundam. Appl. Toxicol.: Off. J. Soc. Toxicol.* 19 (2) (1992) 298–306, [https://doi.org/10.1016/0272-0590\(92\)90164-d](https://doi.org/10.1016/0272-0590(92)90164-d).
- S.M. Bradberry, A.T. Proudfoot, J.A. Vale, Poisoning due to chlorophenoxy herbicides, *Toxicol. Rev.* 23 (2) (2004) 65–73, <https://doi.org/10.2165/00139709-200423020-00001>.
- S. Karanth, Chlorophenoxy Herbicides\*, in: P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (Second Edition), Elsevier, New York, 2005, pp. 569–571, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00222-2>.
- P.M. Grogan, J.S. Katz, CHAPTER 14 - Toxic Neuropathies, in: M.R. Dobbs (Ed.), *Clinical Neurotoxicology*, W.B. Saunders, Philadelphia, 2009, pp. 174–187, <https://doi.org/10.1016/B978-032305260-3.50020-4>.
- S.-M. Ho, A. Cheong, S. To, V. Janakiram, P. Tarapore, Y.-K. Leung, Chapter 16 - cancer and developmental origins of health and disease—epigenetic reprogramming as a mediator, in: C.S. Rosenfeld (Ed.), *The Epigenome and Developmental Origins of Health and Disease*, Academic Press, Boston, 2016, pp. 315–336, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801383-0.00016-5>.
- E.P. Medyantseva, M.G. Vertlib, M.P. Kuryeva, E.I. Khaldeeva, G.K. Budnikov, S. A. Eremin, The specific immunochemical detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid pesticides by amperometric cholinesterase biosensors, *Anal. Chim. Acta* 347 (1) (1997) 71–78, [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00160-8).
- A.G. Ayankoko, J. Reut, V.B. Nguyen, R. Boroznjak, V. Syritski, Advances in detection of antibiotic pollutants in aqueous media using molecular imprinting technique—a review, *Biosensors* (2022).
- G. Guan, J.H. Pan, Z. Li, Innovative utilization of molecular imprinting technology for selective adsorption and (photo)catalytic eradication of organic pollutants, *Chemosphere* 265 (2021) 129077, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129077>.
- L. Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, J. Li, Molecular imprinting: perspectives and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (8) (2016) 2137–2211, <https://doi.org/10.1039/C6CS00061D>.
- M. Arabi, A. Ostovan, J. Li, X. Wang, Z. Zhang, J. Choo, L. Chen, Molecular imprinting: green perspectives and strategies, *Adv. Mater.* 33 (30) (2021) 2100543, <https://doi.org/10.1002/adma.202100543>.
- M.G. Metwally, A.H. Benhawry, R.M. Khalifa, R.M. El Nashar, M. Trojanowicz, Application of molecularly imprinted polymers in the analysis of waters and wastewaters, *Molecules* (2021).
- C.J. Allender, C. Richardson, B. Woodhouse, C.M. Heard, K.R. Brain, Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers, *Int. J. Pharm.* 195 (1) (2000) 39–43, [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(99\)00355-5](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00355-5).
- M.R. Ganjali, M. Rezapour, F. Faridbod, P. Norouzi, Molecularly imprinted polymers as biomimetic molecules: synthesis and their pharmaceutical applications, *Handb. Polym. Pharm. Technol.* (2015) 267–326, <https://doi.org/10.1002/9781119041375.ch9>.
- W. Xie, H. Wang, Y.W. Tong, N. Sankarakumar, M. Yin, D. Wu, X. Duan, Specific purification of a single protein from a cell broth mixture using molecularly imprinted membranes for the biopharmaceutical industry, *RSC Adv.* 9 (41) (2019) 23425–23434, <https://doi.org/10.1039/C9RA02805F>.
- C. Guoning, S. Hua, L. Wang, H. Qianqian, C. Xia, Z. Hongge, L. Zhimin, C. Chun, F. Qiang, A surfactant-mediated sol-gel method for the preparation of molecularly imprinted polymers and its application in a biomimetic immunoassay for the detection of protein, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 190 (2020) 113511, <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113511>.
- C. Malitesta, S. Di Masi, E. Mazzotta, From electrochemical biosensors to biomimetic sensors based on molecularly imprinted polymers in environmental determination of heavy metals, *Front. Chem.* 5 (2017), <https://doi.org/10.3389/fchem.2017.00047>.
- S. Bhogal, K. Kaur, I. Mohiuddin, S. Kumar, J. Lee, R.J.C. Brown, K.-H. Kim, A. K. Malik, Hollow porous molecularly imprinted polymers as emerging adsorbents, *Environ. Pollut.* 288 (2021) 117775, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117775>.
- R. Perera, S. Ashraf, A. Mueller, The binding of metal ions to molecularly-imprinted polymers, *Water Sci. Technol.* 75 (7) (2017) 1643–1650, <https://doi.org/10.2166/wst.2017.036>.
- A. Abdul Halim, S.S. Sulaiman, A.N. Nordin, H. Bajunaid Hariz, Systematic review study on application of Ion Imprinted Polymer (IIP) in heavy metals detection, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 1-25, <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2106426>.
- L.N. Barde, M.M. Ghule, A.A. Roy, V.B. Mathur, U.D. Shivhare, Development of molecularly imprinted polymer as sustain release drug carrier for propranolol HCL, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 39 (8) (2013) 1247–1253, <https://doi.org/10.3109/03639045.2012.710236>.
- R. Liu, A. Poma, Advances in molecularly imprinted polymers as drug delivery systems, *Molecules* 26 (12) (2021) 3589.
- Z. Gu, Y. Dong, S. Xu, L. Wang, Z. Liu, Molecularly imprinted polymer-based smart prodrug delivery system for specific targeting, prolonged retention, and tumor microenvironment-triggered release, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (5) (2021) 2663–2667, <https://doi.org/10.1002/anie.202012956>.
- S. Han, Y. Song, S. Liu, L. Zhao, R. Sun, Dual responsive molecularly imprinted polymers based on UiO-66-DOX for selective targeting tumor cells and controlled drug release, *Eur. Polym. J.* 171 (2022) 111219, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111219>.
- S. Li, M. Zhu, M.J. Whitcombe, Sergey A. Piletsky, A.P.F. Turner, 1 - Molecularly imprinted polymers for enzyme-like catalysis: principle, design, and applications, in: S. Li, S. Cao, S.A. Piletsky, A.P.F. Turner (Eds.), *Molecularly Imprinted Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 1–17, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801301-4.00001-3>.
- K. Tong, S. Xiao, S. Li, J. Wang, Molecular recognition and catalysis by molecularly imprinted polymer catalysts: thermodynamic and kinetic surveys on the specific behaviors, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 18 (3) (2008) 426–433, <https://doi.org/10.1007/s10904-008-9217-9>.
- E.N. Zare, Z. Fallah, V.T. Le, V.-D. Doan, A. Mudhoo, S.-W. Joo, Y. Vasseghian, M. Tajbakhsh, O. Moradi, M. Sillanpää, R.S. Varma, Remediation of pharmaceuticals from contaminated water by molecularly imprinted polymers: a review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (4) (2022) 2629–2664, <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01439-4>.
- X.W. Fu, Y.J. Wu, J.R. Qu, H. Yang, Preparation and utilization of molecularly imprinted polymer for chlorsulfuron extraction from water, soil, and wheat plant, *Environ. Monit. Assess.* 184 (7) (2012) 4161–4170, <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2252-y>.
- S. Mann, T. Johnson, E. Medendorp, R. Ocoenen, L. DeHaert, A. Bauer, B. Li, M. Tecklenburg, A. Mueller, Pressure-stable imprinted polymers for waste water remediation, *Polymers* 10 (7) (2018) 704.
- R. Gomes Costa Silva, C. Rosa Morais Vigna, C.B.G. Bottoli, C.H. Collins, F. Augusto, Molecularly imprinted silica as a selective SPE sorbent for triazine herbicides, *J. Sep. Sci.* 33 (9) (2010) 1319–1324, <https://doi.org/10.1002/jssc.200900785>.
- K. Tang, X. Gu, Q. Luo, S. Chen, L. Wu, J. Xiong, Preparation of molecularly imprinted polymer for use as SPE adsorbent for the simultaneous determination of five sulphonylurea herbicides by HPLC, *Food Chem.* 150 (2014) 106–112, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.152>.
- Y. Wang, X. Jin, D. Zhao, X. Guo, R. Li, Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography for the determination of four chloroacetamide herbicides in soil, *Anal. Methods* 7 (15) (2015) 6411–6418, <https://doi.org/10.1039/C5AY00281H>.
- Y. Wang, X. Liu, Y. Yi, Y. He, M. Zhen, Q. Niu, X. Wu, L. Li, T. You, Dual-quenching molecular imprinting polymers electrochemiluminescence sensor for diuron detection: triggered by “blocking effect” and interaction of diuron with Triethylamine, *Sens. Actuators B-Chem.* 417 (2024) 136191, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136191>.
- Q. Zhang, L. Yu, X. Yue, X. Gao, Y. Huang, X. Sun, Y. Sun, Z. Wang, Z. Kong, J. Song, A dual-wavelength ratiometric photoelectrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer via differential strategy, *Sens. Actuators B-Chem.* 419 (2024) 136387, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136387>.
- R. Sylva, G. Dykstra, A. Fungura, S. Rao, Y. Liu, In-situ electrochemical synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub>/molecularly imprinted polymer nanocomposite for high-performance glucose detection, *Sens. Actuators B-Chem.* 424 (2025) 136921, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136921>.
- M. Cao, C. Huang, Y. Zhang, X. Yang, L. Cui, A. Li, J. Xu, J. Liu, Molecularly imprinted sensor based on cascade enzyme system supported by metal-organic framework (UiO-66-NH<sub>2</sub>) for sensitive colorimetric detection of cholesterol, *Sens. Actuators B-Chem.* 404 (2024) 135235, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135235>.
- F. Chen, C. Lv, Y. Xing, L. Luo, J. Wang, Y. Cheng, X. Xie, Electrospinning carbon fibers based molecularly imprinted polymer self-supporting electrochemical sensor for sensitive detection of glycoprotein, *Sens. Actuators B-Chem.* 396 (2023) 134552, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134552>.
- H. Gong, T. Pang, X. Yang, F. Chen, N. Jiang, Y. Li, C. Chen, C. Cai, Rapid visual detection of tobacco mosaic virus using a portable paper-based molecularly

- imprinted sensor, *Sens. Actuators B-Chem.* 424 (2025) 136909, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136909>.
- [39] Y. Wei, R. Xu, X. Wang, T. Wu, J. Zheng, Y. Bao, Y. Gui, Y. Wang, M. Li, Y. Li, X. Guo, G. Qin, Sustainable di-functional stimuli-responsive imprinted nanozymes for reversible colorimetric sensing of tetracycline, *Sens. Actuators B-Chem.* 423 (2025) 136800, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136800>.
- [40] C. Yan, H. Mo, Y. Wan, S. Jiang, C. Wang, T. Qiao, W. Fan, Y. Fan, L. Ran, Design and controlled synthesis of molecularly imprinted fluorescence sensor supported by multifunctional magnetic covalent organic framework: Efficient detection of clofibric acid in the environment, *Sens. Actuators B-Chem.* 423 (2025) 136725, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136725>.
- [41] Z. Wang, Y.-z. Shen, M. Xu, J. Zhu, C. Ma, X.-Y. Hu, Q. Xu, Self-powered sandwich-type dual-mode sensor built on open bipolar electrode, *Sens. Actuators B-Chem.* 414 (2024) 135924, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135924>.
- [42] T. Nazim, A. Kubiak, M. Ceglowski, Quantification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental samples using imprinted polyethyleneimine with enhanced selectivity as a selective adsorbent in ambient plasma mass spectrometry, *J. Hazard. Mater.* 467 (2024) 133661, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133661>.
- [43] Z.M. Ayalew, X. Guo, X. Zhang, Synthesis and application of polyethyleneimine (PEI)-based composite/nanocomposite material for heavy metals removal from wastewater: A critical review, *J. Hazard. Mater. Adv.* 8 (2022) 100158, <https://doi.org/10.1016/j.jhazadv.2022.100158>.
- [44] M. Zheng, Z. Zhong, L. Zhou, F. Meng, R. Peng, Z. Zhong, Poly(ethylene oxide) Grafted with Short Polyethyleneimine Gives DNA Polyplexes with Superior Colloidal Stability, Low Cytotoxicity, and Potent In Vitro Gene Transfection under Serum Conditions, *Biomacromolecules* 13 (3) (2012) 881–888, <https://doi.org/10.1021/bm2017965>.
- [45] Q. Shen, S.-J. Xu, Z.-Q. Dong, H.-Z. Zhang, Z.-L. Xu, C.Y. Tang, Polyethyleneimine modified carboxylate doped thin film composite nanofiltration membrane for purification of drinking water, *J. Membr. Sci.* 610 (2020) 118220, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118220>.
- [46] N. Kordalivand, D. Li, N. Beztisnina, J. Sastre Torano, E. Mastrobattista, C.F. van Nostrum, W.E. Hennink, T. Vermonden, Polyethyleneimine coated nanogels for the intracellular delivery of RNase A for cancer therapy, *Chem. Eng. J.* 340 (2018) 32–41, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.071>.
- [47] C. Subramani, A. Bajaj, O.R. Miranda, V.M. Rotello, Biocompatible charged and uncharged surfaces using nanoparticle films, *Adv. Mater.* 22 (47) (2010) 5420–5423, <https://doi.org/10.1002/adma.201002851>.
- [48] Y.-x. Sun, K.-f. Ren, J.-l. Wang, G.-x. Chang, J. Ji, Electrochemically controlled stiffness of multilayers for manipulation of cell adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (11) (2013) 4597–4602, <https://doi.org/10.1021/am401088w>.
- [49] O. Sedlacek, E. Janouskova, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, Straightforward Route to Superhydrophilic Poly(2-oxazoline)s via Acylation of Well-Defined Polyethyleneimine, *Biomacromolecules* 20 (1) (2019) 222–230, <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01366>.
- [50] 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 (13) (2017) 3393–3405, <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0281-2>.
- [51] M. Ceglowski, G. Schroeder, R. Hoogenboom, Porous poly(2-oxazoline)-based polymers for removal and quantification of phenolic compounds, *Chem. Mater.* 32 (15) (2020) 6425–6436, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01559>.
- [52] 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. Actuators B-Chem.* 105 (2) (2005) 176–182, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.058>.
- [53] N. Karthikeyan, J. Joseph Prince, S. Ramalingam, S. Periandy, Vibrational spectroscopic [FT-IR, FT-Raman] investigation on (2,4,5-Trichlorophenoxy) Acetic acid using computational [HF and DFT] analysis, *Spectrochim. Acta A* 124 (2014) 165–177, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.105>.
- [54] 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/acsp.2c01084>.
- [55] 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>.
- [56] H. Yazid, A. Grich, L. Bahsis, A. Regti, M. El Himri, M. El Haddad, Exploring and studying the adsorption mechanisms of the herbicides 2,4,5-T and 2,4-D on activated carbon from walnut shells, using theoretical DFT analyses and a central composite design, *Results Surf. Interfaces* 14 (2024) 100192, <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100192>.
- [57] A. Beagan, A.M. Alswieleh, Investigating adsorption behaviors of herbicide 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid on epinephrine modified mesoporous silica nanoparticles, *Chem. Afr.* (2024), <https://doi.org/10.1007/s42250-024-00939-w>.
- [58] S. Lazarou, O. Antonoglou, S. Mourdikoudis, M. Serra, Z. Sofer, C. Dendrinos-Samara, Magnetic nanocomposites of coated ferrites/MOF as pesticide adsorbents, *Molecules* 28 (1) (2023) 39.
- [59] A. Naboulsi, M. El Himri, M. El Haddad, Adsorption mechanism of a pesticide/herbicide mixture on a new eco-friendly activated carbon of Ritama-Monosperma (L.) Boiss used DFT/B3LYP, *Biomass-Bioenergy* 13 (15) (2023) 13715–13728, <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04376-6>.
- [60] A. Naboulsi, L. El Mersly, H. Yazid, M. El Himri, S. Rafiqah, M. El Haddad, Adsorption behaviors and mechanisms by theoretical study of herbicide 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid on activated carbon as a new biosorbent material, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 142 (2023) 104640, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104640>.
- [61] K.M. Alotaibi, Mesoporous silica nanoparticles modified with stimuli-responsive polymer brush as an efficient adsorbent for chlorophenoxy herbicides removal from contaminated water, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 103 (16) (2023) 3669–3682, <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1907362>.
- [62] 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, *Chem. Mater.* 34 (1) (2022) 84–96, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02813>.
- [63] 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).
- [64] G.E. Kozerski, S. Xu, J. Miller, J. Durham, Determination of soil-water sorption coefficients of volatile methylsiloxanes, *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (9) (2014) 1937–1945, <https://doi.org/10.1002/etc.2640>.
- [65] A. Günay, E. Arslankaya, İ. 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>.
- [66] 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 (1) (2007) 122–131, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>.
- [67] M. Botreau, C. Guignard, L. Hoffmann, H.-N. Migeon, ToF-SIMS as an alternative tool for the qualitative and quantitative analysis of polar herbicides, *Appl. Surf. Sci.* 231–232 (2004) 533–537, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.054>.
- [68] S. Liu, Z. Bian, F. Yang, Z. Li, Z. Fan, H. Zhang, Y. Wang, G. Tang, Determination of multiresidues of three acid herbicides in tobacco by liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *J. AOAC Int.* 98 (2) (2019) 472–476, <https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-089>.
- [69] H. Imamoğlu, E. Oktem Olgun, Analysis of veterinary drug and pesticide residues using the ethyl acetate multiclass/multiresidue method in milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Anal. Methods Chem.* 2016 (2016) 2170165, <https://doi.org/10.1155/2016/2170165>.
- [70] M. Cladière, G. Delaporte, E. Le Roux, V. Camel, Multi-class analysis for simultaneous determination of pesticides, mycotoxins, process-induced toxicants and packaging contaminants in tea, *Food Chem.* 242 (2018) 113–121, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.108>.
- [71] C.-H. Pu, S.-K. Lin, W.-C. Chuang, T.-H. Shyu, Modified QuEChERS method for 24 plant growth regulators in grapes using LC-MS/MS, *J. Food Drug Anal.* 26 (2) (2018) 637–648, <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.08.001>.

**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.

**Tomasz Nazim** is a Ph.D. student in the Faculty of Chemistry at the Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland. He is conducting his research under the supervision of Dr. hab. Michał Ceglowski, Professor at the Adam Mickiewicz University. Tomasz's research interests focus on the functionalization of polyethyleneimine with the aim of synthesizing molecularly imprinted polymers (MIPs), that can then be utilized for the quantification of various organic contaminants in environmental samples.

Supporting Information

**Functionalized PEI-based MIPs: unlocking sub-ppm detection of 2,4,5-T via direct FAPA-MS analysis**

Tomasz Nazim and Michał Cegłowski\*

*Adam Mickiewicz University in Poznan, 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)

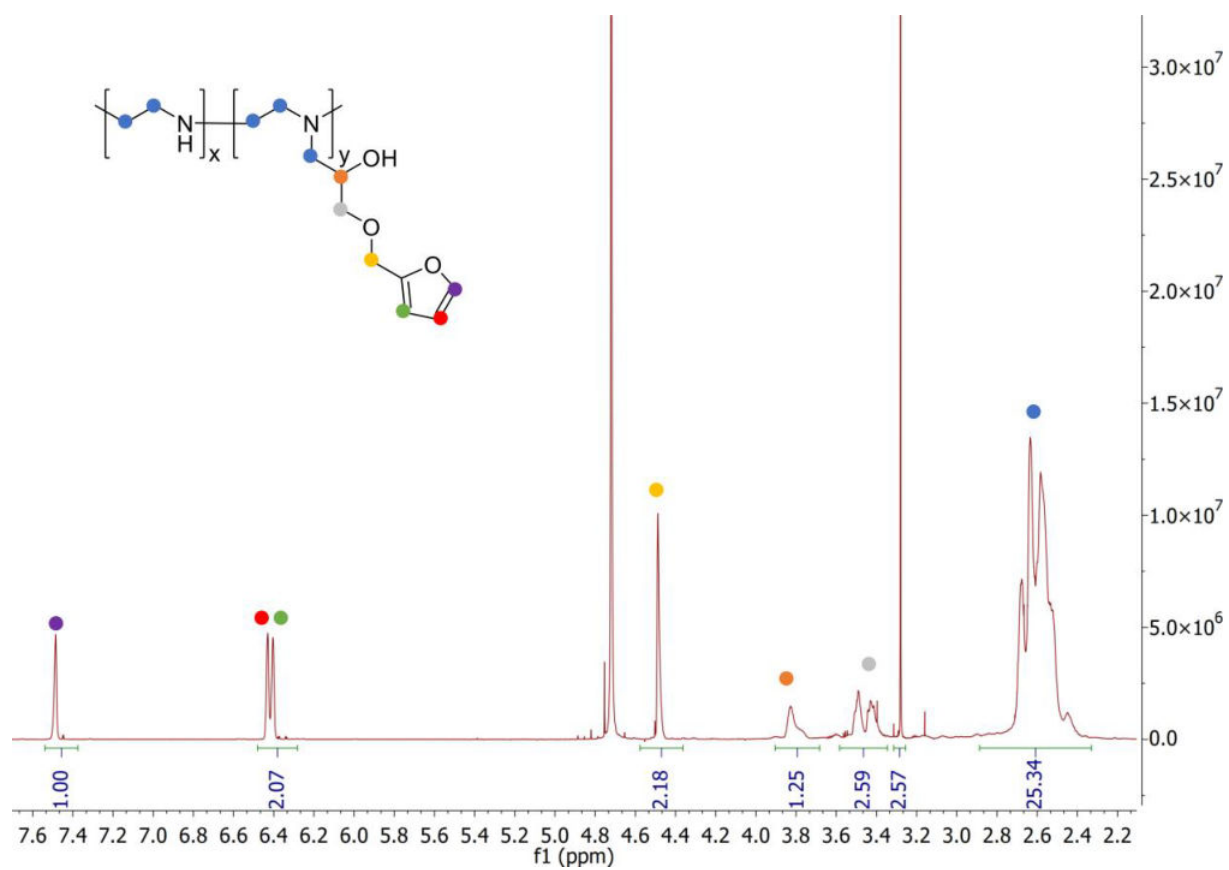


Figure S1. <sup>1</sup>H NMR spectrum of PEI-FGE.

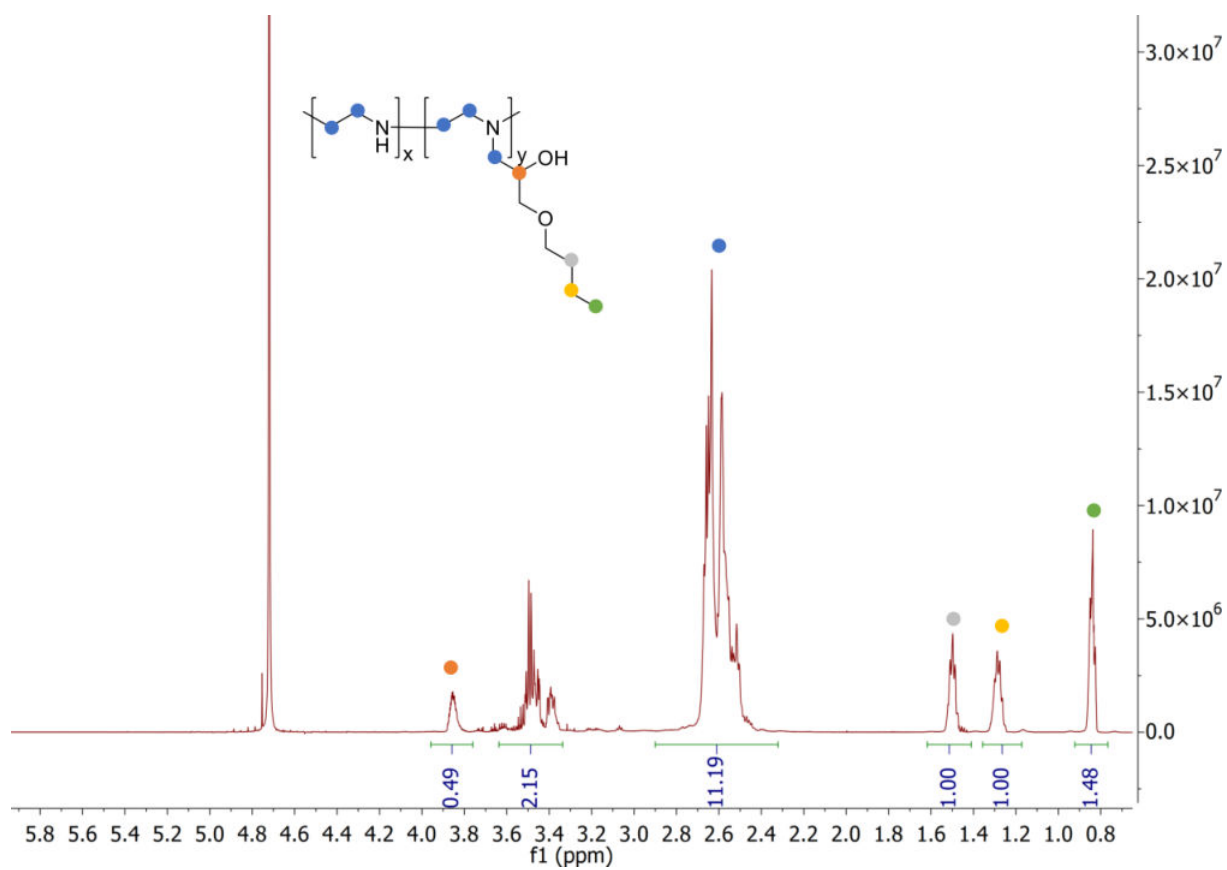


Figure S2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of PEI-BGE.

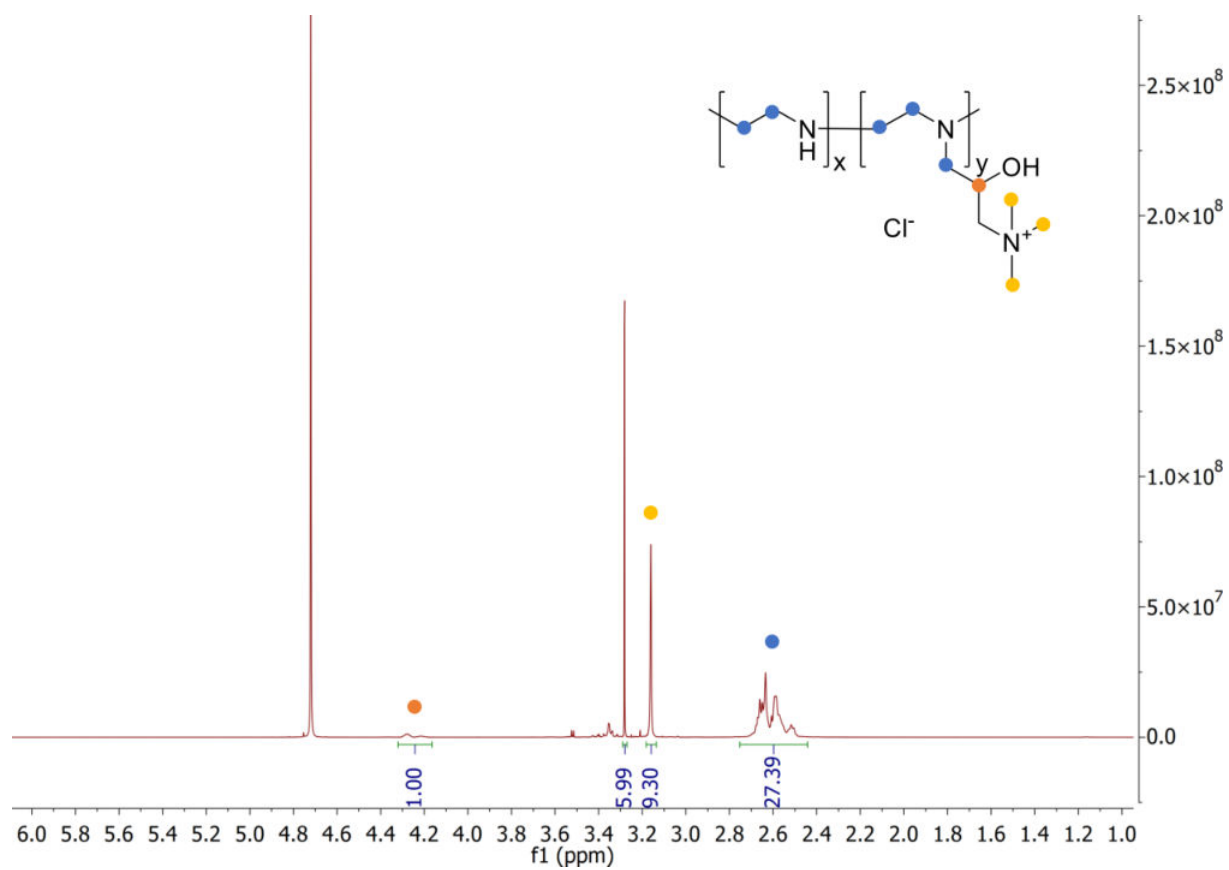


Figure S3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PEI-GTMAC.

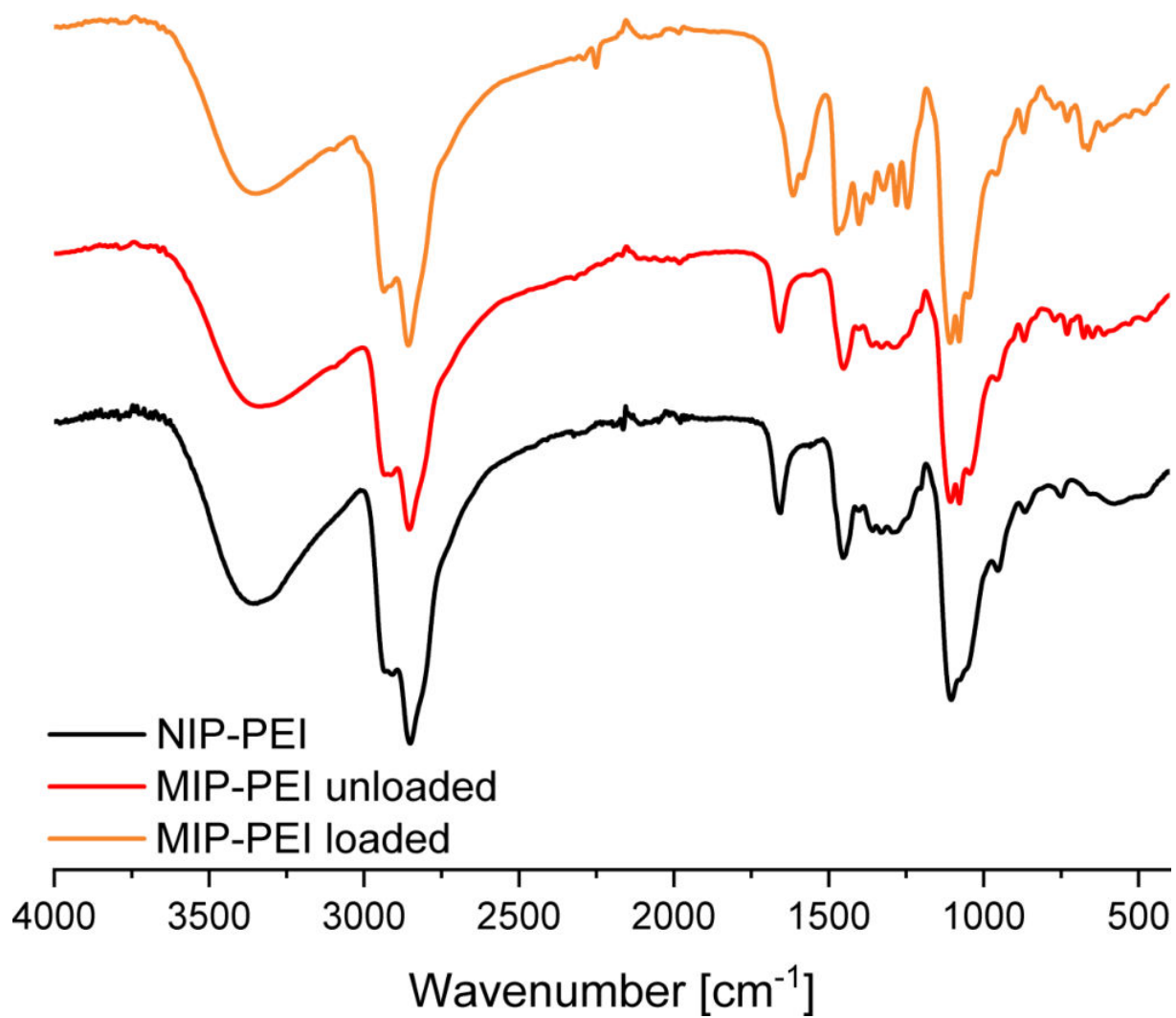


Figure S4. FT-IR spectra of NIP-PEI, unloaded MIP-PEI, and loaded MIP-PEI.

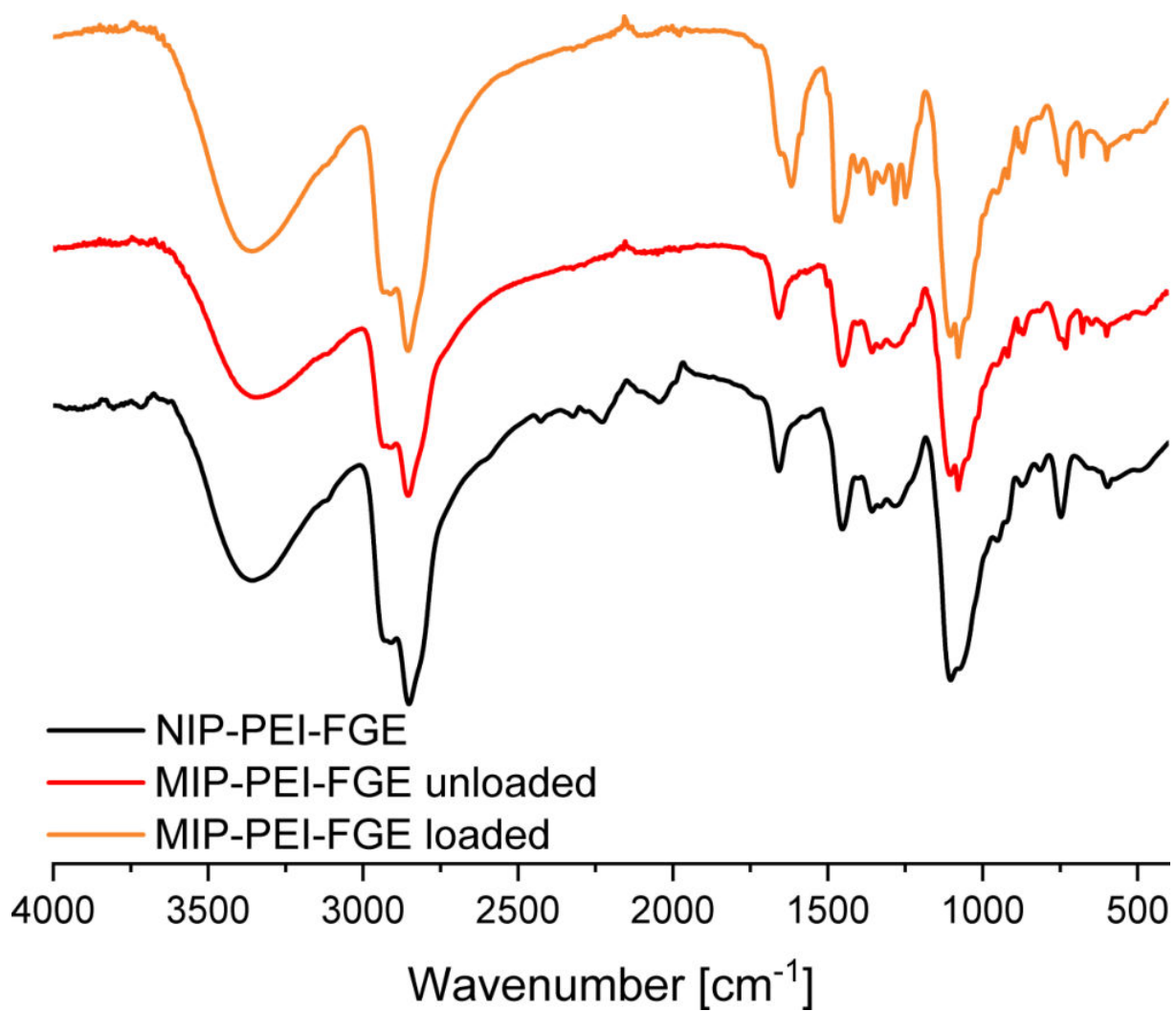


Figure S5. FT-IR spectra of NIP-PEI-FGE, unloaded MIP-PEI-FGE, and loaded MIP-PEI-FGE.

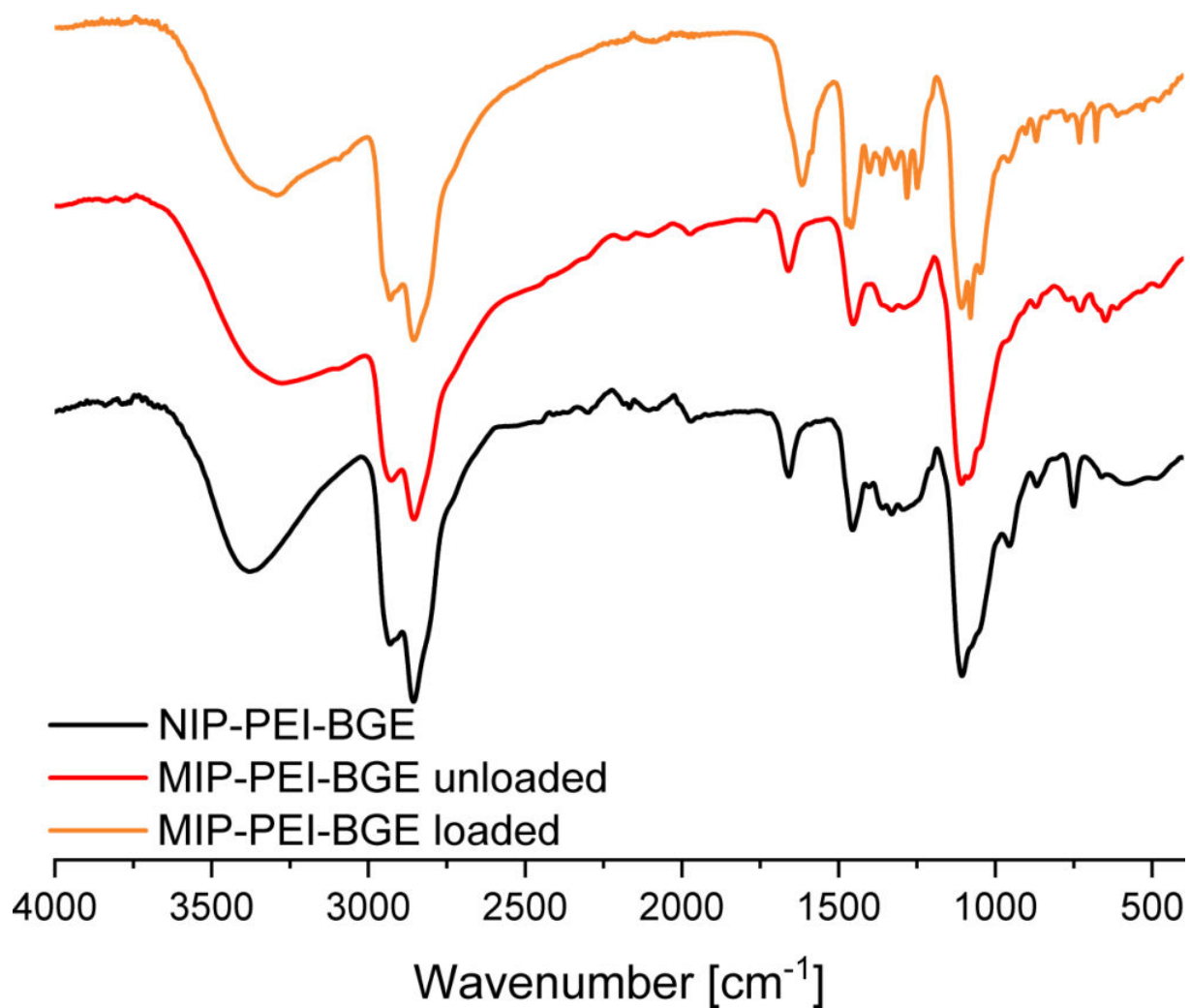


Figure S6. FT-IR spectra of NIP-PEI-BGE, unloaded MIP-PEI-BGE, and loaded MIP-PEI-BGE.

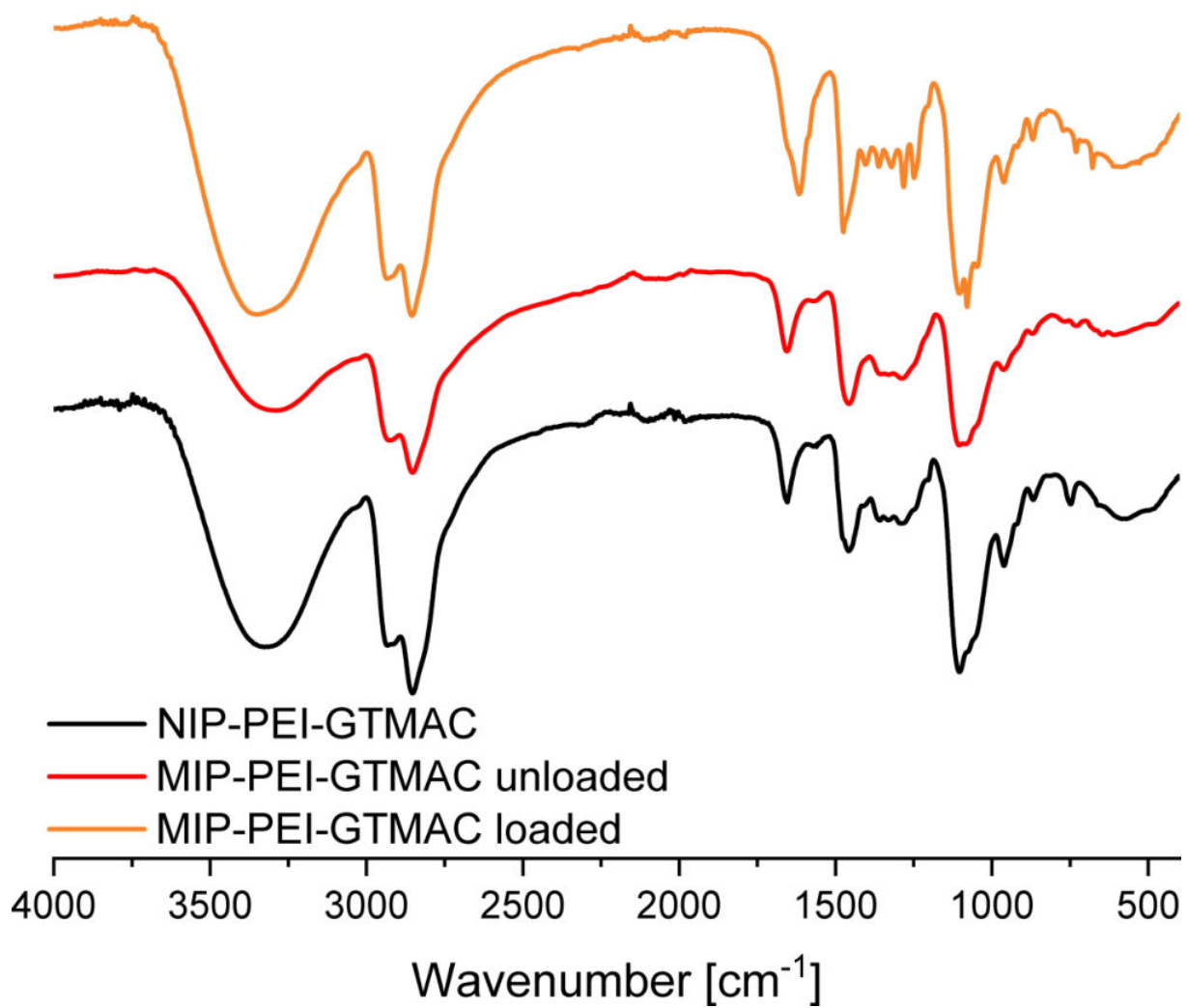


Figure S7. FT-IR spectra of NIP-PEI-GTMAC, unloaded MIP-PEI-GTMAC, and loaded MIP-PEI-GTMAC.

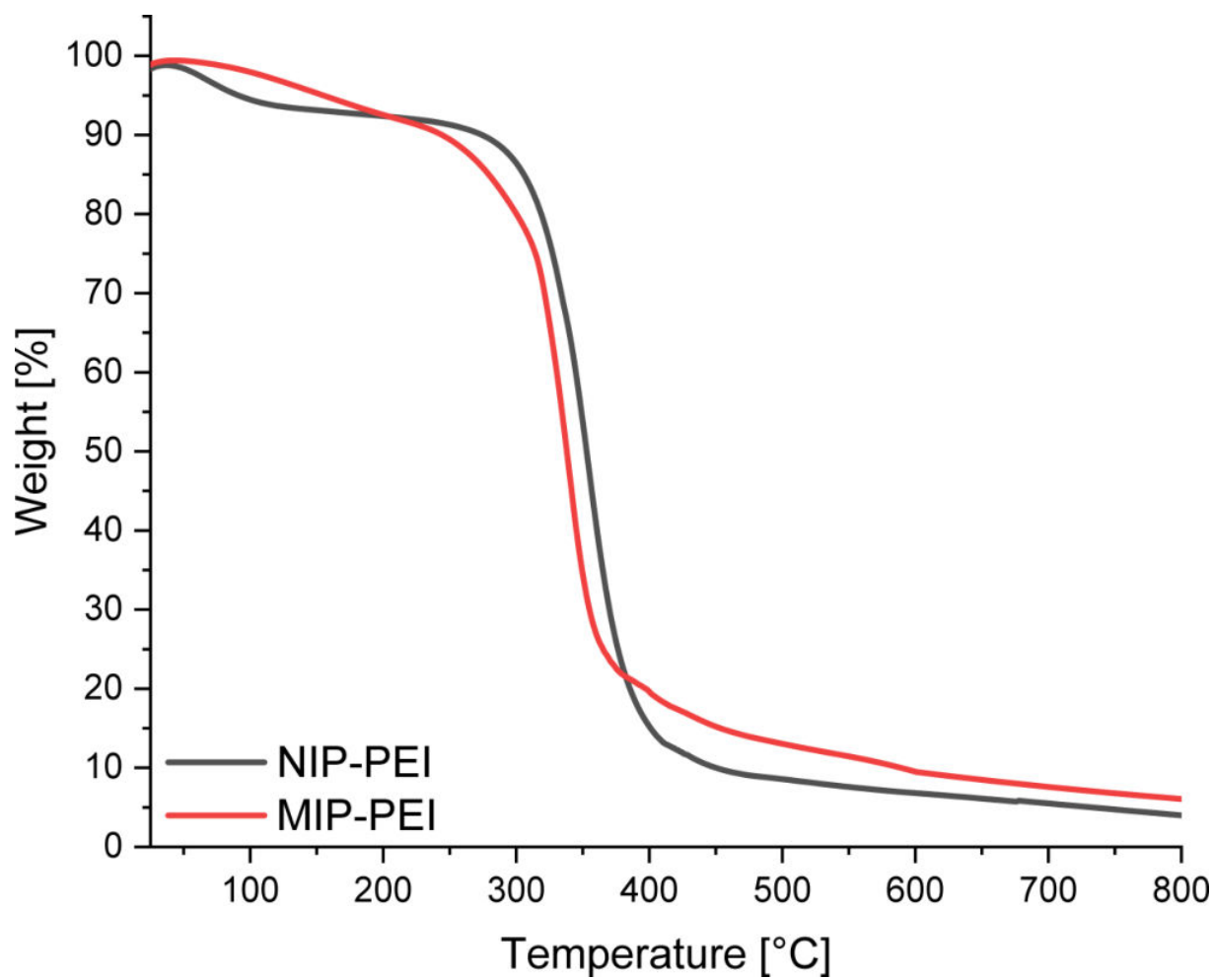


Figure S8. TGA results of NIP-PEI and MIP-PEI.

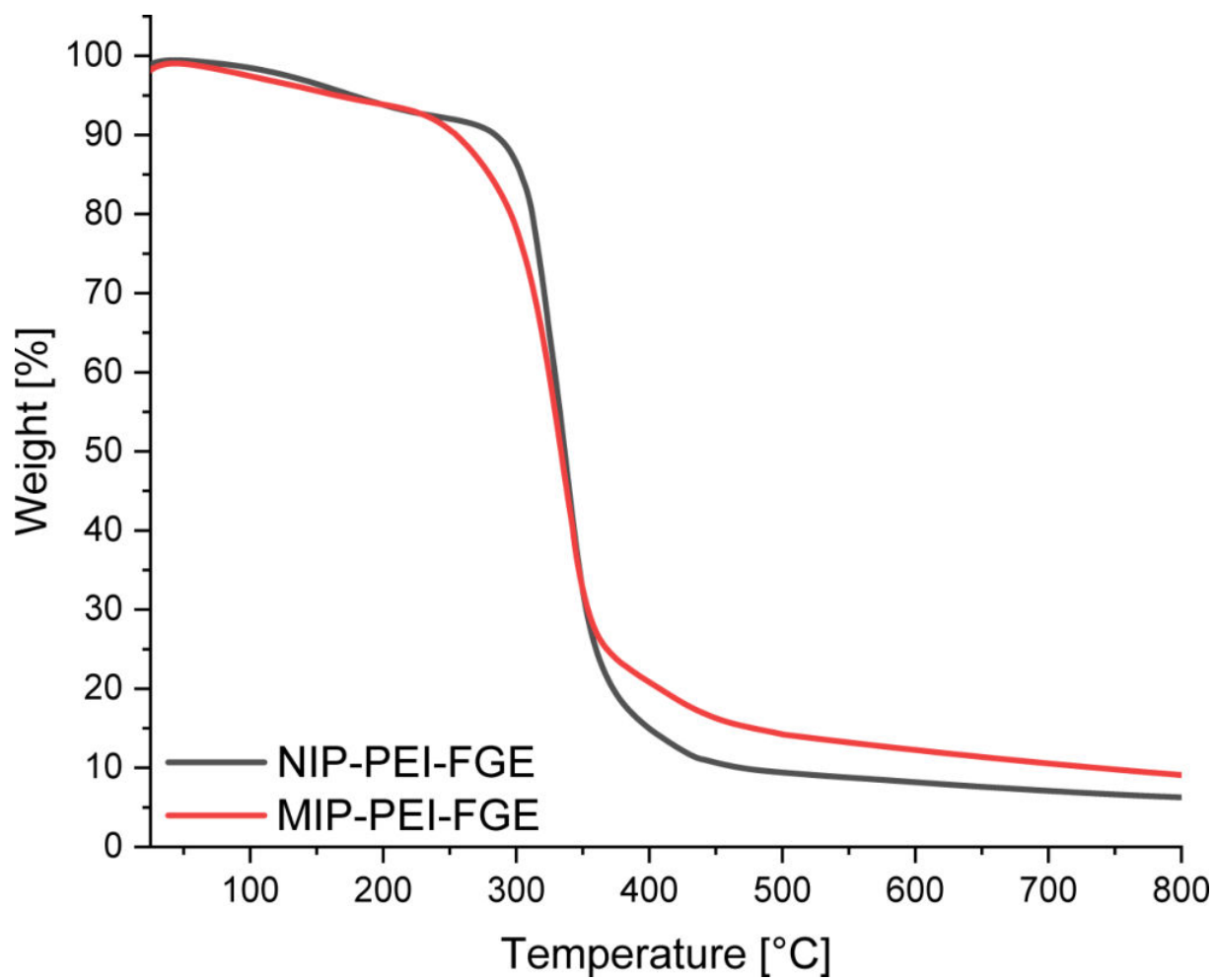


Figure S9. TGA results of NIP-PEI-FGE and MIP-PEI-FGE.

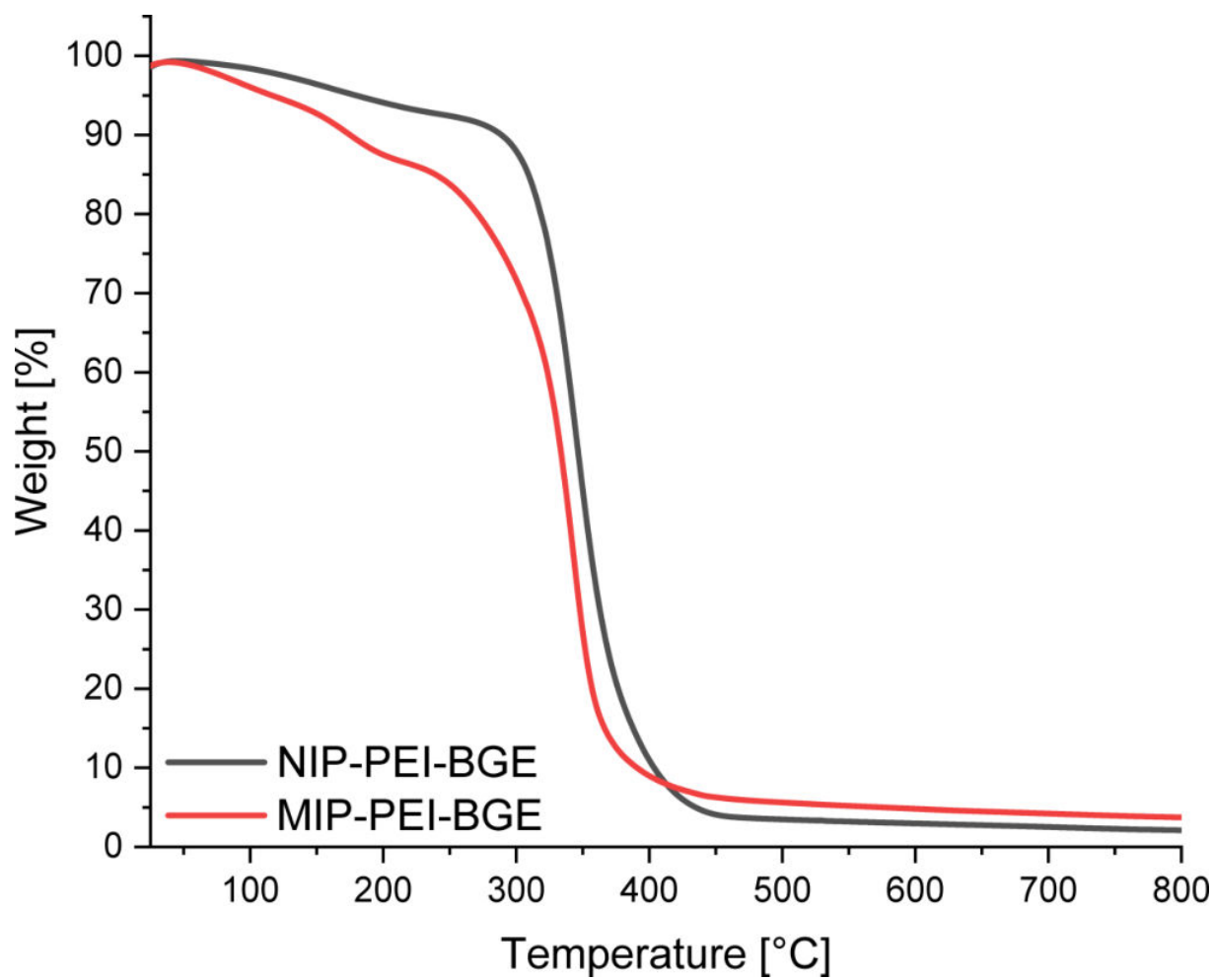


Figure S10. TGA results of NIP-PEI-BGE and MIP-PEI-BGE.

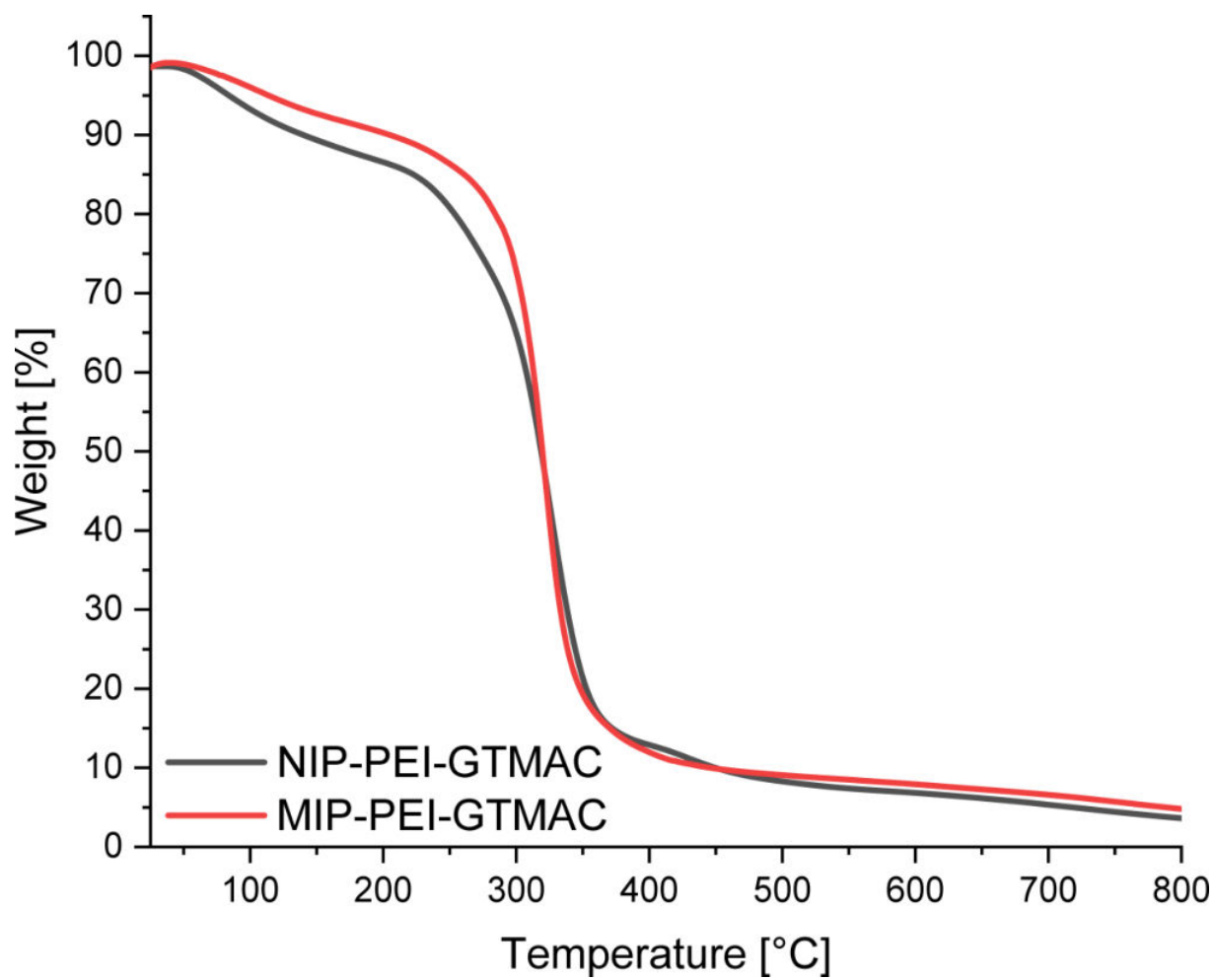


Figure S11. TGA results of NIP-PEI-GTMAC and MIP-PEI-GTMAC.

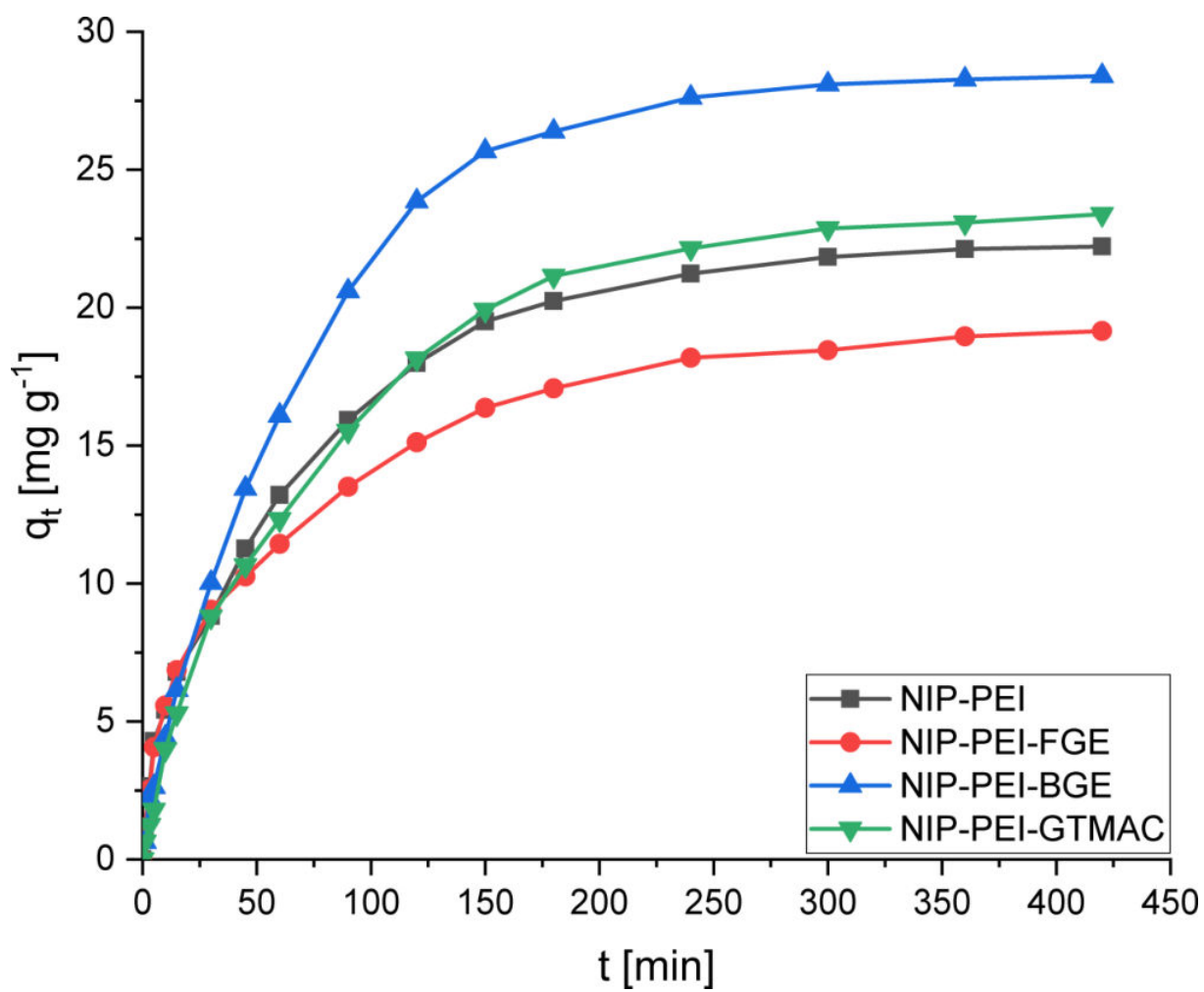


Figure S12. Kinetic plots obtained for 2,4,5-T adsorption on NIPs.

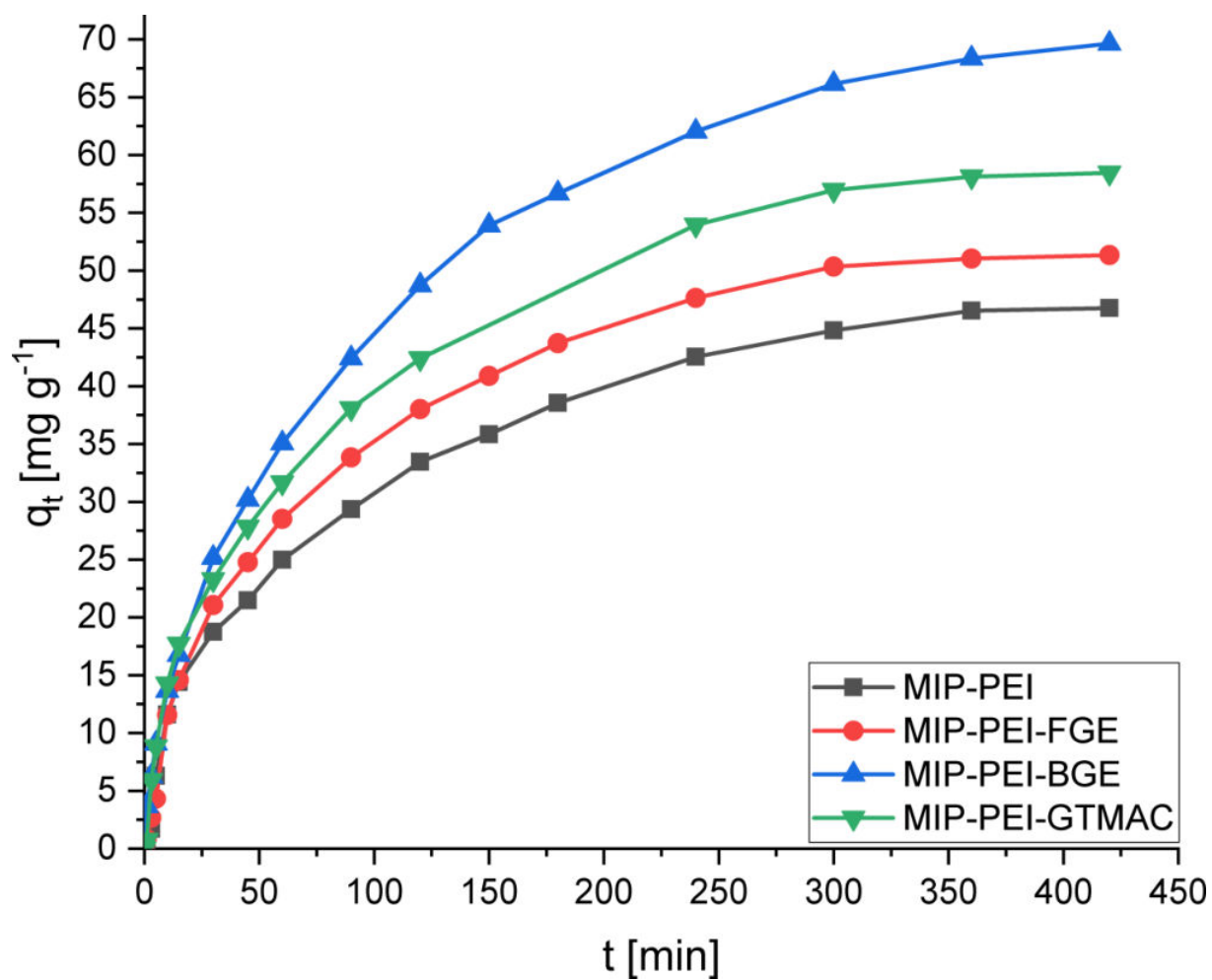


Figure S13. Kinetic plots obtained for 2,4,5-T adsorption on MIPs.

Table S1. BET data obtained for NIPs and MIPs.

| Adsorbent     | BET surface area [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | Pore volume [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ] | Average pore diameter [nm] |
|---------------|--|--|----------------------------|
| NIP-PEI       | 12.63  | 0.021  | 3.51                       |
| NIP-PEI-FGE   | 8.54   | 0.018  | 3.31                       |
| NIP-PEI-BGE   | 12.15  | 0.016  | 3.14                       |
| NIP-PEI-GTMAC | 12.77  | 0.022  | 3.12                       |
| MIP-PEI       | 12.46  | 0.016  | 2.97                       |
| MIP-PEI-FGE   | 10.86  | 0.018  | 3.31                       |
| MIP-PEI-BGE   | 14.23  | 0.043  | 3.32                       |
| MIP-PEI-GTMAC | 13.75  | 0.024  | 3.93                       |

Table S2. Langmuir and Freundlich adsorption parameters for 2,4,5-T adsorption.

| Adsorbent | Langmuir                    |               | R <sup>2</sup> | 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 <sup>2</sup> |
| NIP-PEI   | 179 ± 12                    | 0.035 ± 0.002 | 0.996          | 7.81 ± 0.54  | 0.62 ± 0.04 | 0.885          |

|                   |          |                  |       |             |                |       |
|-------------------|----------|------------------|-------|-------------|----------------|-------|
| NIP-PEI-FGE       | 165 ± 11 | 0.033 ±<br>0.002 | 0.996 | 6.87 ± 0.48 | 0.63 ±<br>0.04 | 0.885 |
| NIP-PEI-BGE       | 242 ± 17 | 0.025 ±<br>0.002 | 0.983 | 7.24 ± 0.50 | 0.70 ±<br>0.05 | 0.889 |
| NIP-PEI-<br>GTMAC | 203 ± 14 | 0.014 ±<br>0.001 | 0.992 | 3.85 ± 0.27 | 0.73 ±<br>0.05 | 0.944 |
| MIP-PEI           | 434 ± 30 | 0.034 ±<br>0.002 | 0.989 | 14.8 ± 1.0  | 0.74 ±<br>0.05 | 0.943 |
| MIP-PEI-FGE       | 474 ± 33 | 0.026 ±<br>0.002 | 0.971 | 13.1 ± 0.9  | 0.75 ±<br>0.05 | 0.965 |
| MIP-PEI-BGE       | 685 ± 48 | 0.131 ±<br>0.009 | 0.924 | 66.1 ± 4.6  | 0.83 ±<br>0.06 | 0.951 |
| MIP-PEI-<br>GTMAC | 521 ± 36 | 0.076 ±<br>0.005 | 0.993 | 31.3 ± 2.2  | 0.75 ±<br>0.05 | 0.943 |

Table S3. Sips adsorption parameters for 2,4,5-T adsorption.

| Adsorbent         | Sips                        |               |             |                |
|-------------------|-----------------------------|---------------|-------------|----------------|
|                   | $q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ] | $K_s$         | $l/n$       | R <sup>2</sup> |
| NIP-PEI           | 171 ± 12                    | 0.045 ± 0.003 | 1.01 ± 0.07 | 0.994          |
| NIP-PEI-FGE       | 158 ± 11                    | 0.034 ± 0.002 | 1.10 ± 0.07 | 0.995          |
| NIP-PEI-BGE       | 221 ± 15                    | 0.026 ± 0.002 | 1.17 ± 0.08 | 0.993          |
| NIP-PEI-<br>GTMAC | 182 ± 12                    | 0.011 ± 0.001 | 1.18 ± 0.08 | 0.998          |
| MIP-PEI           | 423 ± 29                    | 0.036 ± 0.002 | 1.02 ± 0.07 | 0.999          |
| MIP-PEI-FGE       | 452 ± 31                    | 0.026 ± 0.002 | 1.04 ± 0.07 | 0.999          |
| MIP-PEI-BGE       | 635 ± 44                    | 0.169 ± 0.011 | 0.99 ± 0.07 | 0.992          |
| MIP-PEI-<br>GTMAC | 470 ± 33                    | 0.083 ± 0.005 | 1.18 ± 0.08 | 0.994          |

Table S4. Kinetic parameters obtained for 2,4,5-T adsorption.

| 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> |
| NIP-PEI       | 0.562 ± 0.039            | 0.978          | 0.0784 ± 0.0054                             | 0.999          |
| NIP-PEI-FGE   | 0.687 ± 0.048            | 0.989          | 0.1109 ± 0.0077                             | 0.999          |
| NIP-PEI-BGE   | 0.648 ± 0.045            | 0.970          | 0.0491 ± 0.0034                             | 0.997          |
| NIP-PEI-GTMAC | 0.600 ± 0.042            | 0.990          | 0.0525 ± 0.0036                             | 0.998          |
| MIP-PEI       | 0.465 ± 0.032            | 0.990          | 0.0195 ± 0.0013                             | 0.993          |
| MIP-PEI-FGE   | 0.452 ± 0.031            | 0.978          | 0.0205 ± 0.0014                             | 0.999          |
| MIP-PEI-BGE   | 0.725 ± 0.050            | 0.928          | 0.0187 ± 0.0013                             | 0.997          |
| MIP-PEI-GTMAC | 0.552 ± 0.038            | 0.994          | 0.0219 ± 0.0015                             | 0.997          |

Table S5. Thermodynamic parameters of 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]     |
| NIP-PEI       | -1.97 ± 0.13                       | 43.4 ± 3.0  | -14.6 ± 1.0                        | -15.5 ± 1.0 | -16.4 ± 1.1 |
| NIP-PEI-FGE   | -4.47 ± 0.31                       | 34.3 ± 2.4  | -14.5 ± 1.0                        | -15.2 ± 1.0 | -15.9 ± 1.1 |
| NIP-PEI-BGE   | -4.73 ± 0.33                       | 38.4 ± 2.6  | -16.0 ± 1.1                        | -16.7 ± 1.1 | -17.5 ± 1.2 |
| NIP-PEI-GTMAC | -4.20 ± 0.29                       | 38.6 ± 2.7  | -15.5 ± 1.0                        | -16.3 ± 1.1 | -17.0 ± 1.2 |

|               |              |            |             |             |             |
|---------------|--------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| MIP-PEI       | -8.87 ± 0.62 | 34.2 ± 2.4 | -18.9 ± 1.3 | -19.5 ± 1.3 | -20.3 ± 1.4 |
| MIP-PEI-FGE   | -9.80 ± 0.68 | 31.8 ± 2.2 | -19.1 ± 1.3 | -19.7 ± 1.3 | -20.4 ± 1.4 |
| MIP-PEI-BGE   | -16.4 ± 1.1  | 27.9 ± 1.9 | -24.6 ± 1.7 | -25.1 ± 1.7 | -25.7 ± 1.8 |
| MIP-PEI-GTMAC | -14.1 ± 0.98 | 23.9 ± 1.6 | -21.2 ± 1.4 | -21.5 ± 1.5 | -22.2 ± 1.5 |

Table S6. Results of adsorption/desorption studies.

| Adsorbent     | $q_{eq}$ [mg g <sup>-1</sup> ] |          |          |          |          |
|---------------|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|
|               | Cycle 1                        | Cycle 2  | Cycle 3  | Cycle 4  | Cycle 5  |
| MIP-PEI       | 358 ± 28                       | 346 ± 27 | 338 ± 27 | 325 ± 26 | 314 ± 25 |
| MIP-PEI-FGE   | 369 ± 29                       | 361 ± 28 | 348 ± 27 | 334 ± 26 | 321 ± 25 |
| MIP-PEI-BGE   | 483 ± 38                       | 470 ± 37 | 460 ± 36 | 445 ± 35 | 423 ± 33 |
| MIP-PEI-GTMAC | 433 ± 34                       | 416 ± 33 | 406 ± 32 | 394 ± 31 | 378 ± 30 |

Table S7. Recovery results obtained for river water samples spiked with 2,4,5-T.

| Adsorbent | Recovery (RSD) [%] |
|-----------|--------------------|
|           |                    |

|                   | 0.01 mg mL <sup>-1</sup> |                | 0.001 mg mL <sup>-1</sup> |                | 0.0001 mg mL <sup>-1</sup> |                |
|-------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
|                   | Intra-day                | Inter-day      | Intra-day                 | Inter-day      | Intra-day                  | Inter-day      |
| MIP-PEI           | 96.2 (4.5)               | 95.8 (6.9)     | 108.3<br>(4.8)            | 103.1<br>(7.5) | 95.9 (5.9)                 | 97.9 (8.6)     |
| MIP-PEI-FGE       | 97.0 (3.5)               | 96.7 (4.9)     | 103.1<br>(3.3)            | 98.1 (6.6)     | 103.8<br>(6.0)             | 102.1<br>(6.5) |
| MIP-PEI-BGE       | 103.0<br>(3.0)           | 104.2<br>(4.7) | 101.4<br>(2.9)            | 97.8 (6.0)     | 97.9 (4.4)                 | 95.7 (6.4)     |
| MIP-PEI-<br>GTMAC | 101.1<br>(4.6)           | 102.8<br>(5.9) | 101.7<br>(3.8)            | 97.8 (7.4)     | 106.8<br>(5.7)             | 104.0<br>(8.5) |

### P3

**Tomasz Nazim**, Michał Cegłowski, *Dual-functional molecularly imprinted polymers for the selective removal and Ultrasensitive FAPA-MS detection of picloram and diclofenac in environmental waters*, *Talanta*, Volume 304, Volume 304, 2026, 129528, ISSN 0039-9140, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.129528>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

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

## Dual-functional molecularly imprinted polymers for the selective removal and Ultrasensitive FAPA-MS detection of picloram and diclofenac in environmental waters

Tomasz Nazim, Michał Ceglowski <sup>\*</sup>

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

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Functionalized polyethyleneimine  
adsorption kinetics  
Langmuir isotherm  
Reusability  
Solid-phase extraction

## ABSTRACT

This study introduces molecularly imprinted polymers (MIPs) based on a polyethyleneimine (PEI) backbone for their selective removal and detection. To enhance molecular recognition, the PEI was pre-functionalized with 3,4-dichlorophenyl isocyanate (3,4-DCPI) at varying degrees (0–30%) before cross-linking. This significantly improved adsorption, with the most functionalized MIPs achieving high maximum capacities of 466 mg g<sup>-1</sup> for picloram and 282 mg g<sup>-1</sup> for diclofenac, significantly outperforming conventional methacrylic-based MIPs prepared for comparison. Adsorption kinetics followed the pseudo-first-order model, and isotherms fit the Langmuir model; the process was found to be spontaneous and exothermic. The MIPs demonstrated excellent selectivity, achieving selectivity factors of up to 6.14 for picloram and 9.22 for diclofenac against challenging structural analogs (including ibuprofen and naproxen), and maintained high performance with only ~13% reduction in capacity over five adsorption-desorption cycles. When coupled with flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS) as a solid-phase extraction medium, the MIPs lowered the limits of detection to 0.03 μmol dm<sup>-3</sup> (picloram) and 0.076 μmol dm<sup>-3</sup> (diclofenac). The method's robustness was validated in spiked river water and bovine plasma samples, showing excellent accuracy and precision in both environmental and biological matrices, presenting a versatile platform for remediation and sensitive analytical applications.

## 1. Introduction

The rising presence of persistent organic pollutants (POPs) in aquatic ecosystems represents a significant environmental challenge, driven by extensive industrial, agricultural, and pharmaceutical activities. Among these contaminants, pesticides and pharmaceuticals are of particular concern due to their bioactive nature, potential for bioaccumulation, and resistance to conventional water treatment processes. Their continuous release into the environment can lead to adverse effects on non-target organisms and pose long-term risks to both ecosystem and human health, demanding the development of advanced methods for their selective detection and removal [1–5].

Within this context, two compounds of considerable environmental significance are picloram and diclofenac. Picloram, a member of the pyridine carboxylic acid herbicides, was first developed in the early 1960s following the discovery and commercialization of synthetic auxins such as 2,4-D and dicamba. Owing to its high effectiveness

against broadleaf weeds and woody plants, it was rapidly introduced into forestry management practices [6–8]. Beyond agriculture, picloram was also incorporated into tactical herbicide mixtures, including Agent White during the Vietnam War, raising concerns about its environmental persistence and long-term impacts [9]. Regulatory reassessments have since been undertaken, with the European Food Safety Authority (EFSA) and the European Commission setting maximum residue levels in crops and periodically re-evaluating its risk profile [10]. From an environmental perspective, picloram is highly soluble and mobile in soils, which facilitates its leaching into groundwater and contamination of surface waters. Monitoring studies across agricultural regions have repeatedly reported its presence in soils and groundwater [11–14].

Diclofenac, a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID), was first synthesized and introduced in the 1970s as part of the class of phenylacetic acid derivatives, rapidly gaining clinical acceptance due to its potent anti-inflammatory activity [15,16]. Over following decades, various formulations were developed, including potassium and sodium

\* Corresponding author.

E-mail address: [michal.ceglowski@amu.edu.pl](mailto:michal.ceglowski@amu.edu.pl) (M. Ceglowski).<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.129528>

Received 9 December 2025; Received in revised form 28 January 2026; Accepted 9 February 2026

Available online 10 February 2026

0039-9140/© 2026 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

salts, as well as modified-release coatings to improve gastrointestinal tolerability and patient compliance [17]. Diclofenac is widely reported in European receiving waters, typically linked to wastewater treatment plant effluents, and has been used as a model pharmaceutical in EU “watch-list” work and monitoring reviews [18]. In the environment it is frequently detected downstream of wastewater treatment plants and has been treated as a priority for monitoring and assessment, which supports the value of continued study. Bioaccumulation in fish appears low, but chronic waterborne exposure and organism-specific effects remain the main concern near emission sources, demanding sensitive, selective analytics [19,20].

Traditional analytical approaches for trace organic contaminants rely on chromatography, mass spectrometry or tandem techniques with off-line extraction. Despite high sensitivity, these systems are time- and solvent-intensive and remain prone to matrix effects that bias quantification and reduce inter-laboratory comparability [21,22].

Beyond organic contaminants, the development of advanced functional materials has also revolutionized the detection and removal of heavy metals, demonstrating the broad applicability of tailored adsorbents in environmental remediation. For instance, polymer-based nanocomposites have gained significant attention due to their tunable surface properties and high efficiency in sequestering toxic metals from aqueous systems [23]. Similarly, silica-based materials functionalized with specific ligands have proven effective for the selective preconcentration of trace metals, offering robust alternatives for complex matrix analysis [24]. The versatility of these approaches is further exemplified by the use of hybrid organic-inorganic adsorbents, which have shown remarkable capacity for removing hazardous ions through mechanisms involving electrostatic attraction and surface complexation [25]. These innovations underscore the critical role of material design, whether for metals or organic pollutants like picloram and diclofenac, in advancing both remediation technologies and analytical performance.

Conventional treatment options such as activated-carbon adsorption and advanced oxidation can face low selectivity, operational costs, and formation of transformation byproducts that complicate risk management [26]. These limitations motivate the use of molecularly imprinted polymers (MIPs) as selective materials that couple enrichment with targeted cleanup and can serve as recognition layers in sensors. When matched to the matrix and transducer, MIPs help suppress co-extraction and stabilize responses in LC-MS, electrochemical or optical readouts, supporting lower method detection limits and more robust analysis [27–29].

Ambient ionization mass spectrometry techniques have been developed to address the limitations of conventional analytical methods, enabling the rapid analysis of samples in their natural state with minimal or no prior preparation. This group of techniques significantly reduces analysis time, cost, and the use of solvents by eliminating the need for chromatographic separation and extraction processes [30]. Among the various ambient mass spectroscopy methods, those based on plasma are particularly effective because they can desorb and ionize a wide range of molecules directly from surfaces [31]. An example is flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS). This technique uses a stream of metastable helium atoms produced in a glow discharge. The resulting afterglow thermally desorbs analytes from a substrate and facilitates their soft ionization [32,33]. This process, which typically occurs through proton transfer, produces clear mass spectra with minimal molecular fragmentation. These characteristics make FAPA-MS a highly suitable detector for analytes that have been preconcentrated on solid substrates, forming a direct and sensitive analytical system [34].

MIPs are tailor-made polymeric adsorbents with determined selectivity for a specific target molecule (template) [35,36]. They are synthesized by polymerizing functional and cross-linking monomers in the presence of the template molecule. Subsequent removal of the template reveals complementary binding sites within the rigid polymer matrix, matched in size, shape, and functionality to the target analyte.

Compared with conventional sorbents, MIPs offer chemical selectivity together with mechanical or chemical robustness and reusability, which supports their use in sample preparation as microextraction setups [27, 37]. MIPs are also explored as selective adsorbents for contaminant removal, including pharmaceutical residues, where polymer composition and morphology are tuned to balance capacity and selectivity [38, 39].

The choice of polymer platform is crucial for MIP performance. Polyethyleneimine (PEI) is a cationic polymer with a high density of amine groups; linear PEI contains exclusively secondary amines. These amines support hydrogen bonding and ionic interactions and can be readily modified to tune the polymer's properties for a specific application [40–42].

In this study, we introduce a strategy based on pre-functionalization of the PEI backbone with 3,4-dichlorophenyl isocyanate (3,4-DCPI). The design influences the amine–isocyanate reaction to form urea linkages, providing a robust, covalent attachment of a dichlorophenyl group that is structurally relevant to both picloram and diclofenac and can act as a recognition-enhancing element within the matrix. By incorporating this group prior to imprinting, we hypothesize that non-covalent interactions (e.g., hydrophobic and  $\pi$ - $\pi$  stacking) between the polymer and the template will be strengthened, leading to the formation of more defined and higher-affinity binding sites. This work reports the synthesis and comprehensive characterization of two distinct series of MIPs based on PEI functionalized with varying degrees of 3,4-DCPI (0%, 10%, 20%, and 30%). One series of polymers was imprinted using picloram, and the other using diclofenac. The 3,4-DCPI-functionalized PEI was cross-linked with 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDE). Non-imprinted polymers (NIPs) were prepared in the same way but without the template present during cross-linking, providing a matrix control without specific recognition sites. The study systematically investigates the influence of the 3,4-DCPI functionalization on the materials' adsorption properties, including equilibrium capacity, influence of pH, kinetics, thermodynamics, and selectivity. By correlating the degree of functionalization with adsorption performance, we aim to clarify the role of the incorporated recognition elements and develop efficient and selective adsorbents for the removal and preconcentration of these environmental pollutants. Additionally, the performance of the synthesized materials is benchmarked against conventional methacrylic-based MIPs to highlight the advantages of the PEI-based scaffold. Moreover, this work demonstrates the application of the optimized MIPs as a selective solid-phase extraction medium for the sensitive quantification of picloram and diclofenac in complex matrices, including environmental waters and biological fluids (bovine plasma), using the FAPA-MS technique.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and chemicals

All chemicals were used as received without further purification: 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDE,  $\geq 98\%$ , Carl Roth, Karlsruhe, Germany), methanol ( $\geq 99.9\%$ , HPLC grade, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), ACN ( $\geq 99.9\%$ , HPLC grade, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), chloroform ( $\geq 99.8\%$ , HPLC grade, Honeywell, Seelze, Germany), dichloromethane (DCM; 99.9%, HPLC grade, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany), methyl *p*-toluenesulfonate (MeOTs; 97%, Acros Organics, Geel, Belgium), 3,4-dichlorophenyl isocyanate (3,4-DCPI;  $>98.0\%$ , TCI, Tokyo, Japan), diclofenac (2-[(2,6-dichloroanilino)phenyl]acetic acid;  $>98.0\%$ , TCI, Tokyo, Japan), picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid;  $>98.0\%$ , TCI, Tokyo, Japan), picolinic acid (99%, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), aceclofenac (99.95%, Ambeed, Arlington Hts, IL, USA), bovine serum (Adlab, Lublin, Poland), methacrylic acid (MAA, 99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), 0.2 M solution of 2,2'-azobis (2-methylpropionitrile) in toluene (AIBN, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA,

Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), ibuprofen (TCl, Tokyo, Japan), naproxen (TCl, Tokyo, Japan).

Linear polyethyleneimine (PEI) with a number-average molecular weight of ~600 Da (SEC) was prepared and characterized following the procedure reported by Sedlacek and co-workers [43].

## 2.2. Instrumentation

The FTIR measurements were performed using a Nicolet iS5 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). UV-Vis spectra were recorded on a Thermo Scientific Evolution 220 spectrophotometer using 1.0 cm quartz cuvettes over 200–800 nm.  $^1\text{H}$  NMR measurements were performed at ambient temperature on a Bruker Avance 600 MHz spectrometer. The modified PEI was analyzed in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , only the unmodified PEI was recorded in  $\text{D}_2\text{O}$ . A signal at 5.25 ppm was observed in all modified PEI spectra and is consistent with the residual peak from the solvent. Scanning electron micrographs were obtained with a Quanta 250 FEG (FEI) SEM. Thermal analysis employed a Setaram Setsys 1200, heating at  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  under nitrogen. ESI-MS data were acquired on a Bruker amaZon SL ion-trap mass spectrometer in negative-ion mode across  $m/z$  100–1000, with a  $10\text{ }\mu\text{L min}^{-1}$  infusion rate and a capillary voltage of 4.5 kV. FAPA-MS measurements used the same mass spectrometer coupled to a NOVA011 (ERTEC, Poland) FAPA source; the sample holder was ramped to  $400\text{ }^\circ\text{C}$  for desorption, helium was set to  $2.5\text{ L min}^{-1}$ , and the capillary voltage was 1 kV. The ambient plasma ionization setup details have been reported previously in our research [44–46].

## 2.3. Synthesis

### 2.3.1. PEI functionalization

The functionalization strategy was adapted from our previous protocols [47,48]. However, due to the higher reactivity of the isocyanate group compared to the glycidyl derivatives used previously, the reaction conditions were modified. Briefly, 2 g of PEI was dissolved in 30 mL of DCM in a round-bottom flask. In each experiment, the weighed amount of 3,4-DCPI was first dissolved in 20 mL of DCM and then introduced to the cooled PEI solution dropwise via a dropping funnel to target nominal functionalization levels of 10%, 20%, and 30% (Fig. 1). The mixture was stirred for 24 h from  $5\text{ }^\circ\text{C}$  to room temperature, and the solvent was removed under reduced pressure using a rotary evaporator. Actual functionalization degrees were determined by  $^1\text{H}$  NMR, integrating the broad aromatic signals from the introduced phenyl group (7.80–6.45 ppm) against the PEI backbone region (3.65–2.08 ppm). Modified PEI samples were recorded in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , while unmodified PEI was recorded in  $\text{D}_2\text{O}$ . Corresponding spectra are provided in the Supplementary Information (Fig. S1–S4).

### 2.3.2. MIP and NIP synthesis

Pristine and functionalized PEI (0%, 10%, 20%, 30% of 3,4-DCPI) were used to prepare imprinted and non-imprinted materials. Each

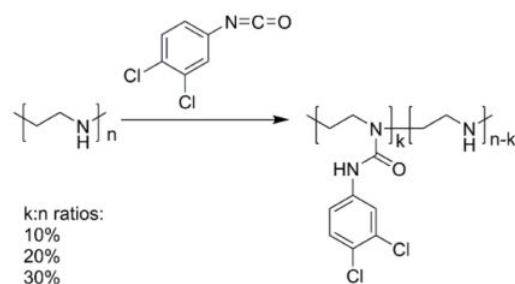


Fig. 1. Schematic functionalization of PEI by 3,4-DCPI.

polymer (1.00 g) was dissolved in a 1:1 (v/v) mixture of chloroform and methanol (30 mL total) in a 50 mL round-bottom flask. Templates were dosed at a precise molar ratio of 1:10 relative to the total amine groups in the given PEI. After 30 min of stirring to allow template-polymer association, the BDE cross-linker was added in a stoichiometric amount equivalent to the remaining free amine groups of each formulation. The mixtures were kept at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h to ensure complete cross-linking. It is important to note that this process relies on the nucleophilic addition of amines to epoxide rings; therefore, no radical initiator was required. Finally, the polymers were dried under vacuum, mechanically ground, and dialyzed to remove unreacted template (MeOH:AcOH 9:1, 24 h; followed by two days in MeOH). Materials were labeled to reflect functionalization level and template identity: MIP0/10/20/30% (Pic) and MIP0/10/20/30% (Diclo). Non-imprinted controls (NIP0/10/20/30% (Pic) and NIP0/10/20/30% (Diclo)) were prepared identically but without adding template during cross-linking.

### 2.3.3. Synthesis of comparative methacrylic-based MIPs

For comparison purposes, conventional methacrylic-based MIPs were also synthesized following a standard bulk polymerization protocol [49]. MAA was used as the functional monomer and EGDMA as the cross-linker, maintaining a template:monomer:cross-linker molar ratio of 1:4:20. Specifically, 0.339 mL of MAA (4 mmol) and 3.768 mL of EGDMA (20 mmol) were mixed with 1 mmol of the template (296 mg of diclofenac or 241 mg of picloram). The solvent system was optimized for each template: a mixture of acetonitrile and methanol (15 mL:5 mL) was used for picloram, while pure acetonitrile (20 mL) was used for diclofenac. The pre-polymerization mixtures were purged with argon for 30 min in an ultrasonic bath. Subsequently, 2 mL of a 0.2 M AIBN solution in toluene was added as the initiator. The solutions were sealed in pressure tubes and polymerized in an oven at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h. The resulting bulk polymers were ground, sieved, and purified following the same washing protocol described for the PEI-based materials. Corresponding NIPs were prepared using the identical procedure, strictly excluding the addition of the template molecule. Materials were labeled as MIP-PMMA (Diclo), MIP-PMMA (Pic) and NIP-PMMA. It should be noted that these comparative materials were subjected to adsorption isotherm studies to benchmark the binding capacity of the proposed PEI-based adsorbents.

## 2.4. Adsorption studies

### 2.4.1. Adsorption isotherms

Batch adsorption experiments were used to obtain equilibrium isotherms for all MIPs and NIPs. In each test, 10 mg of polymer was contacted with 10 mL of analyte solution over a concentration range of  $0.005\text{--}0.5\text{ mg mL}^{-1}$ . Picloram solutions were used for the “(Pic)” series and diclofenac solutions for the “(Diclo)” series. Suspensions were agitated at room temperature for 24 h to reach equilibrium, then the supernatants were analyzed by UV-Vis to determine residual analyte concentration; uptake was calculated from the concentration difference before and after contact.

### 2.4.2. Adsorption kinetics

Adsorption kinetics were studied using 10 mg portions of each MIP and NIP suspended in 10 mL of analyte solution. The initial concentration was  $0.2\text{ mg mL}^{-1}$  for both diclofenac and picloram. Suspensions were agitated at room temperature, and 0.20 mL aliquots were withdrawn at 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, and 420 min, with a final sample taken at 24 h. After each sampling, 0.20 mL of solvent was added to maintain constant volume.

### 2.4.3. Adsorption thermodynamics

For thermodynamic adsorption analysis, 10 mg of each MIP and NIP were equilibrated with 10 mL of analyte solution at an initial concentration of  $0.2\text{ mg mL}^{-1}$ . Picloram solutions were used for the “(Pic)”

series and diclofenac solutions for the “(Diclo)” series. Experiments were conducted at 20, 40, and 60 °C with 24 h agitation to reach equilibrium, after which residual concentrations were measured by UV–Vis to calculate the adsorbed amounts.

#### 2.4.4. pH influence

The effect of pH on adsorption was assessed using 10 mg of each MIP and NIP in 10 mL of analyte solution at an initial concentration of 0.1 mg mL<sup>-1</sup>. Sample pH was adjusted to 2, 4, 6, 8, and 10 with 0.1 M HCl or 0.1 M NaOH, followed by 24 h agitation to reach equilibrium. UV–Vis measurements before and after contact were used to quantify residual analyte and evaluate the relationship between adsorption and pH.

#### 2.4.5. Selectivity

Selectivity experiments were performed to evaluate affinity toward the target versus a close structural analog. For the “(Pic)” series, 10 mg of polymer was mixed with 10 mL solution containing equimolar picloram and picolinic acid at 0.41 mM each. For the “(Diclo)” series, 10 mg of polymer was contacted with 10 mL solution containing equimolar diclofenac and aceclofenac at 0.34 mM each. The selectivity of the “(Diclo)” series was also tested against ibuprofen and naproxen. These experiments were performed under identical conditions, with the molar concentrations of ibuprofen and naproxen kept the same as for diclofenac (0.34 mM). Suspensions were agitated for 24 h at room temperature to reach equilibrium, solids were separated, and the supernatants were analyzed by ESI-MS to quantify changes in concentration of both the template and the competitor.

#### 2.4.6. Adsorption/desorption studies

Reusability tests used repeated adsorption–desorption cycles. For each run, 20 mg of MIP was contacted with 10 mL of analyte solution (0.2 mg mL<sup>-1</sup>); picloram was used for the “(Pic)” series and diclofenac for the “(Diclo)” series. After adsorption, the supernatant was collected, and the solid was regenerated by desorption for 24 h in a mixture of methanol and acetic acid (MeOH:AcOH = 9:1 v/v). The polymers were subsequently washed twice with methanol and dried before being reused in the next cycle. Analyte concentrations before and after contact were determined by UV–Vis. The adsorption–desorption sequence was repeated five times under identical conditions on the same adsorbent.

#### 2.4.7. FAPA-MS measurements

FAPA–MS was used to determine the analytical performance of the quantification approach. For each polymer, 10 mg was equilibrated with analyte solutions prepared at eleven concentrations in methanol as a solvent. For the “(Pic)” series (picloram), the range was 3 nM to 300 μM; for the “(Diclo)” series (diclofenac), the range was 3.8 nM to 380 μM. After equilibrium, the polymers were transferred to the electrically heated sample holder of the FAPA–MS system; analyses were completed within 3 min from the start of heating. The holder temperature was set to 400 °C, and ions were generated by a helium flowing atmospheric-pressure afterglow source operated at 14 kV. For measurements of neat solutions, 10 μL of analyte was deposited into the holder and processed using the same protocol.

#### 2.4.8. Analysis of real-life samples

River water was collected from the Warta (Poznań, Poland) at a depth of approximately 50 cm below the water surface using sterile polypropylene bottles. The samples were stored at 4 °C during transport and storage. Before analysis, the water was filtered and mixed 1:1 with methanol. Similarly, bovine plasma was treated by mixing it 1:1 (v/v) with methanol, followed by centrifugation and decantation of the supernatant to serve as the biological test medium. Aliquots of the prepared matrices were spiked with either picloram or diclofenac at three concentration levels (0.01, 0.001, and 0.0001 mg mL<sup>-1</sup>) to correspond with the “(Pic)” and “(Diclo)” polymer series, respectively. Each MIP (10 mL contact volume) was exposed to the prepared solutions until

adsorption equilibrium, solids were separated, and quantification was performed by FAPA–MS under ambient conditions. The FAPA–MS procedure matched that used for stock solutions in the analytical characterization.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Material characterization

#### 3.1.1. FT-IR spectroscopy

The exemplary FT-IR spectra are shown in Fig. 2 (MIP10% (Pic) loaded and unloaded and NIP10%) and Fig. 3 (MIP10% (Diclo) loaded and unloaded and NIP10%). Additional FT-IR spectra for the remaining MIPs and NIPs are provided in the Supplementary Information (Fig. S5–S10). Across all materials, the backbone features of PEI dominate the spectra. In both cases, the unloaded MIPs display characteristic PEI backbone features. A broad absorption band observed near 3345 cm<sup>-1</sup> is primarily attributed to the N–H stretching vibrations of the amine groups [50,51]. This band also corresponds to the O–H stretching vibrations [52] from the hydroxyl groups generated during the cross-linking of PEI with BDE. Two distinct bands at approximately 2938 and 2854 cm<sup>-1</sup> are attributed to the asymmetric and symmetric C–H stretching vibrations of the aliphatic backbone, respectively [53]. The band close to 1650 cm<sup>-1</sup> is associated with N–H scissoring vibrations [50]. Additionally, the peak near 1452 cm<sup>-1</sup> corresponds to C–H bending vibrations, while the absorption in the region centered at ~1110 cm<sup>-1</sup> is attributed to C–N stretching vibrations and potential C–O overlap [51,52]. After loading, template-related enhancements are evident. For picloram, MIP10% (Pic) loaded exhibits a relative enhancement near 1604 cm<sup>-1</sup> and 1357 cm<sup>-1</sup>, which is consistent with the spectrum of picloram [12,54]. The intensity increase of the peaks at 1585 cm<sup>-1</sup> and 1454 cm<sup>-1</sup> for the sample with the adsorbed diclofenac is consistent with the template's spectrum [55]. Apart from these changes in the carbonyl region, the main PEI bands remain in similar positions, supporting successful template removal in the unloaded state and selective uptake upon re-loading.

#### 3.1.2. SEM analysis

The SEM images are shown in Fig. 4: (a) MIP10% (Pic), (b) MIP10% (Diclo), and (c) NIP10%. These micrographs were selected as representative examples of the observed morphology across the full set of materials. All materials exhibit a broad particle-size distribution with irregular, fractured surfaces, consistent with mechanical grinding after cross-linking. The polymers form bulk monoliths that break into compact fragments, and the exterior appears relatively smooth without clearly resolved porosity, which is typical for highly cross-linked PEI networks. Within the resolution of these images, no systematic differences are evident between the MIPs and the NIP, indicating that the presence of the template did not measurably alter particle morphology under the synthesis conditions used. Additional SEM images are attached in Supplementary Information (Figs. S11–S19).

#### 3.1.3. BET analysis

To further investigate the textural properties of the polymers and complement the SEM observations, the specific surface area and pore characteristics were determined using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The results for all synthesized MIPs and NIPs are summarized in Table S1 in Supplementary Information. The analysis revealed that the specific surface areas for all materials are relatively modest, ranging from 26.17 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> to 33.08 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. These values are consistent with the SEM micrographs, which depicted particles with a low degree of visible porosity, typical for highly cross-linked polymer networks obtained via bulk polymerization and mechanical grinding.

Despite the low surface area, the materials exhibit an average pore diameter in the range of 2.97 to 3.71 nm, confirming the presence of a mesoporous structure that allows the analytes (picloram and diclofenac)

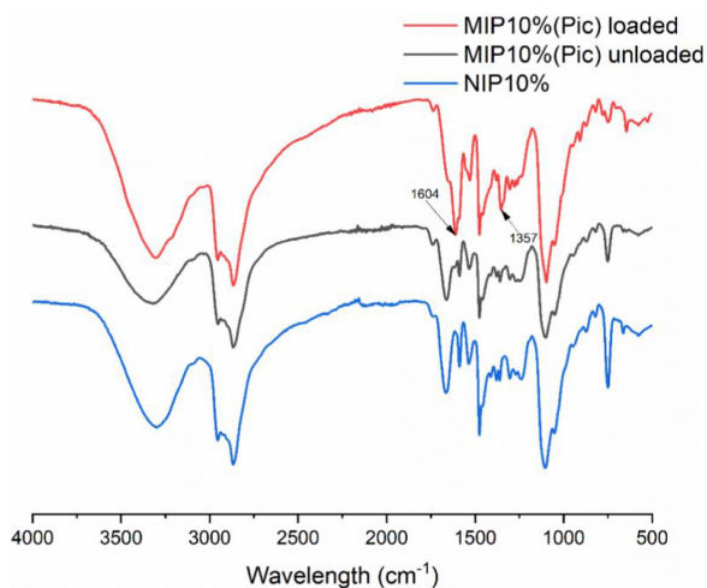


Fig. 2. FT-IR spectra of NIP10% and MIP10% (Pic) for both template-loaded and unloaded samples.

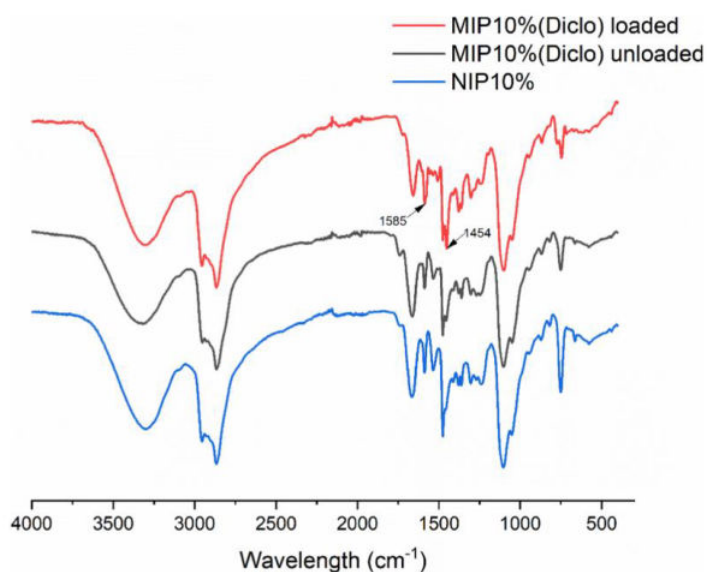


Fig. 3. FT-IR spectra of NIP10% and MIP10% (Diclo) for both template-loaded and unloaded samples.

to access internal binding sites. A consistent trend was observed regarding the degree of functionalization: for both the MIP and NIP series, the specific surface area and pore volume slightly decreased as the content of 3,4-DCPI increased. For instance, the surface area of the picloram-imprinted series dropped from  $31.96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (MIP0% (Pic)) to

$27.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (MIP30% (Pic)). This reduction is likely attributed to the introduction of the bulky dichlorophenyl groups, which occupy the free volume within the polymer network. Notably, the MIPs generally exhibited slightly higher specific surface areas and pore volumes compared to their corresponding NIPs (e.g.,  $0.070 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  for MIP0%

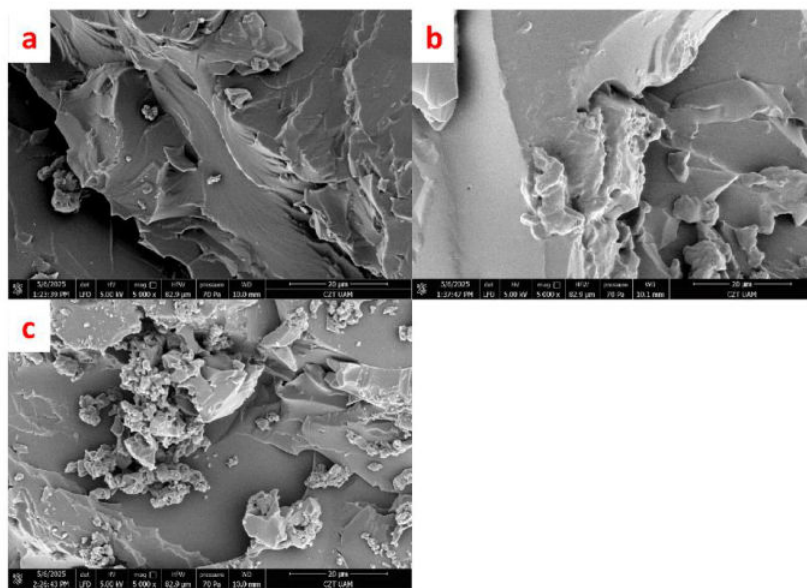


Fig. 4. SEM images of (a) MIP10% (Pic), (b) MIP10% (Diclo), (c) NIP10%.

(Pic) vs.  $0.054 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  for NIP0%), which provides evidence of the cavity-generating effect of the molecular imprinting process.

#### 3.1.4. TGA results

The thermal stability of all synthesized polymers was investigated using thermogravimetric analysis (TGA), with the resulting thermograms presented in Figs. S20–S23. All materials exhibited a similar two-stage decomposition profile. The initial, minor mass loss of less than 5%, occurring between approximately  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , is attributed to the removal of residual solvents from the polymer structure. The second, major decomposition stage corresponds to the pyrolysis of the polymer backbone. The onset of this stage was found to be directly dependent on the degree of functionalization with 3,4-DCPI. Materials with no functionalization began to decompose at approximately  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , whereas this temperature systematically decreased with increasing functionalization, down to a low of  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  for the polymers with a 30% 3,4-DCPI content.

This trend clearly indicates that incorporating the 3,4-DCPI functionalities reduces the overall thermal stability of the polymer matrix. Despite these differences in onset temperature, the primary decomposition phase concluded at approximately  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  for all materials, resulting in a substantial mass loss to less than 10% of the initial weight. Critically, the final residual mass for each MIP was nearly identical to its corresponding NIP, confirming that the imprinting process did not significantly alter the bulk thermal properties or overall polymer structure.

#### 3.2. Adsorption isotherms

To characterize the binding process, a series of adsorption experiments were performed. Both MIPs and NIPs were mixed with analyte solutions of various concentrations and left to incubate until the system reached equilibrium. The resulting data were used to plot adsorption isotherms (Figs. 5 and 6), which graphically show how the polymer's

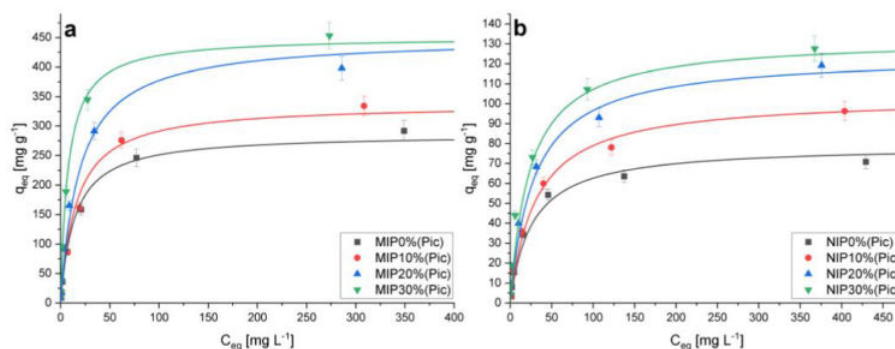


Fig. 5. Adsorption isotherms for picloram on (a) MIPs and (b) NIPs.

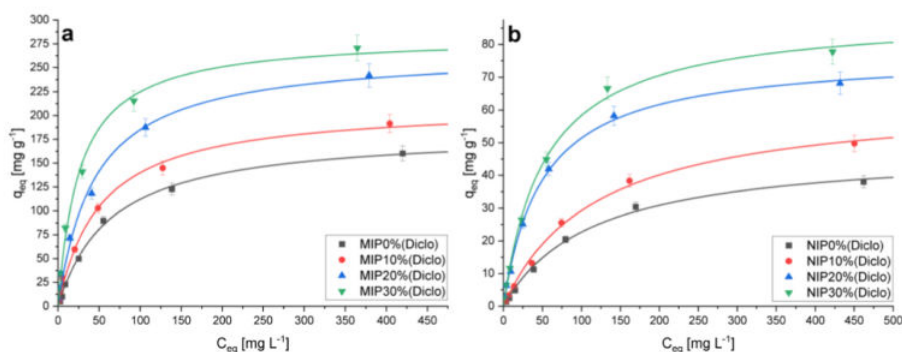


Fig. 6. Adsorption isotherms for diclofenac on (a) MIPs and (b) NIPs.

binding capacity ( $q_{eq}$ ) changes with the final free analyte concentration ( $C_{eq}$ ). For a more detailed analysis of these isotherms, the experimental data were fitted to the mathematical equations of the Langmuir, Freundlich, and Sips models. This modeling approach helps to reveal the nature of the polymer's binding sites; for instance, the Langmuir model describes adsorption on a uniform surface, while the Freundlich model is better suited for heterogeneous surfaces. By identifying the best-fitting model, important performance values were calculated, including the maximum theoretical binding capacity ( $q_m$ ) and various affinity constants. This method provides a solid numerical basis for describing the adsorbent-analyte interaction and, most importantly, for making a direct comparison between the performance of the MIPs and their NIP controls.

The Langmuir isotherm model is applied to describe adsorption occurring on a homogeneous surface, assuming monolayer coverage with no interaction between adsorbed molecules. The model is expressed mathematically as:

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

In this equation,  $q_{eq}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] is the amount of analyte adsorbed onto the adsorbent at equilibrium,  $C_{eq}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] represents the equilibrium concentration of the analyte remaining in the solution,  $q_m$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] denotes the theoretical maximum monolayer adsorption capacity of the material, and  $K$  [ $\text{L mg}^{-1}$ ] is the Langmuir equilibrium constant, which relates to the affinity of the binding sites.

The parameters derived from the Langmuir model, including  $q_m$ ,  $K$ , and the correlation coefficients ( $R^2$ ), are summarized in Table 1. The  $R^2$  values for all materials, both MIPs and their corresponding NIPs, are greater than 0.99, indicating an excellent fit of the model to the experimental data. This result confirms that both the selective adsorption within MIP cavities and the non-selective surface adsorption on NIPs follow the Langmuir isotherm. Consequently, the adsorption process for both types of materials is consistent with monolayer coverage, with negligible interactions between adsorbed molecules. This finding aligns with the functional design of MIPs, where target molecules occupy discrete, pre-formed binding sites.

Interestingly, a consistent trend was observed across all MIPs and NIPs. Increasing the degree of functionalization with 3,4-DCPI from 0% to 30% progressively enhanced the maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) of the materials towards their respective templates, picloram or diclofenac. For NIPs, this enhancement was particularly pronounced. The  $q_m$  for picloram increased by approximately 85% when comparing the unfunctionalized NIP to the 30% functionalized NIP. A similar increase of nearly 80% was observed for diclofenac adsorption under the same conditions. This suggests that the presence of 3,4-DCPI in the polymer matrix significantly improves interactions with both analytes. This is expected, as 3,4-DCPI introduces dichlorophenyl groups into the polymer structure. These groups are also present in the structures of picloram and diclofenac, leading to stronger interactions, presumably hydrophobic in nature, and consequently, a marked increase in adsorption capacity.

In contrast, the relative increase in  $q_m$  for MIPs was less substantial.

Table 1  
Langmuir and Freundlich adsorption parameters obtained for picloram and diclofenac.

| Adsorbent      | Langmuir                     |                   |       | Freundlich  |               |       |
|----------------|------------------------------|-------------------|-------|---|---------------|-------|
|                | $q_m$ [ $\text{mg g}^{-1}$ ] | $K$               | $R^2$ | $K_f$ [ $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ] | $1/n$         | $R^2$ |
| MIP0% (Pic)    | 315 ± 18                     | 0.0596 ± 0.0035   | 0.998 | 22.6 ± 1.3  | 0.521 ± 0.031 | 0.919 |
| MIP10% (Pic)   | 408 ± 24                     | 0.0448 ± 0.0026   | 0.996 | 22.9 ± 1.3  | 0.563 ± 0.033 | 0.952 |
| MIP20% (Pic)   | 454 ± 27                     | 0.0589 ± 0.0035   | 0.998 | 26.4 ± 1.5  | 0.608 ± 0.036 | 0.881 |
| MIP30% (Pic)   | 466 ± 28                     | 0.125 ± 0.007     | 0.999 | 44.0 ± 2.6  | 0.524 ± 0.031 | 0.900 |
| NIP0% (Pic)    | 74.1 ± 5.4                   | 0.0474 ± 0.0028   | 0.998 | 5.43 ± 0.32   | 0.500 ± 0.030 | 0.855 |
| NIP10% (Pic)   | 101 ± 6                      | 0.0395 ± 0.0023   | 0.993 | 7.44 ± 0.44   | 0.480 ± 0.028 | 0.845 |
| NIP20% (Pic)   | 128 ± 7                      | 0.0487 ± 0.0029   | 0.993 | 10.0 ± 0.6  | 0.478 ± 0.028 | 0.918 |
| NIP30% (Pic)   | 137 ± 8                      | 0.0604 ± 0.0036   | 0.996 | 11.6 ± 0.7  | 0.475 ± 0.028 | 0.849 |
| MIP0% (Diclo)  | 189 ± 11                     | 0.0132 ± 0.0007   | 0.993 | 3.98 ± 0.23   | 0.686 ± 0.041 | 0.931 |
| MIP10% (Diclo) | 213 ± 12                     | 0.0201 ± 0.0012   | 0.992 | 7.51 ± 0.45   | 0.602 ± 0.036 | 0.914 |
| MIP20% (Diclo) | 260 ± 15                     | 0.0301 ± 0.0018   | 0.991 | 14.0 ± 0.8  | 0.530 ± 0.031 | 0.911 |
| MIP30% (Diclo) | 282 ± 17                     | 0.0514 ± 0.0030   | 0.995 | 22.4 ± 1.3  | 0.474 ± 0.028 | 0.967 |
| NIP0% (Diclo)  | 49.3 ± 2.9                   | 0.00786 ± 0.00047 | 0.993 | 0.642 ± 0.038   | 0.726 ± 0.043 | 0.966 |
| NIP10% (Diclo) | 64.3 ± 3.8                   | 0.00795 ± 0.00047 | 0.994 | 0.856 ± 0.051   | 0.723 ± 0.043 | 0.970 |
| NIP20% (Diclo) | 76.3 ± 4.5                   | 0.0202 ± 0.0012   | 0.998 | 2.67 ± 0.16   | 0.602 ± 0.036 | 0.940 |
| NIP30% (Diclo) | 88.5 ± 5.3                   | 0.0182 ± 0.0010   | 0.995 | 2.65 ± 0.15   | 0.633 ± 0.037 | 0.927 |

For the picloram-imprinted polymers, the adsorption capacity increased by approximately 48% from MIP0% (Pic) to MIP30% (Pic). Similarly, for the diclofenac-imprinted series, the capacity increased by nearly 50% over the same functionalization range. This smaller percentage increase can be attributed to the already high initial adsorption capacity of the unfunctionalized MIPs, which possess specific recognition sites created during the imprinting process. While functionalization adds favorable interactions, its relative contribution is less significant compared to the effect observed in NIPs. Nevertheless, it is crucial to note that the absolute  $q_m$  values for all MIPs remained 3 to 4 times higher than those of their corresponding NIP counterparts, confirming the superior binding capacity introduced by molecular imprinting.

The Langmuir adsorption model includes the parameter  $K$ , the binding equilibrium constant, which represents the affinity between the adsorbent and the adsorbate [56]. The analysis of this parameter revealed distinct trends for picloram and diclofenac. For picloram adsorption, an interesting and non-linear trend in  $K$  values was observed for both MIPs and NIPs. Initially, 10% functionalization with 3,4-DCPI caused a noticeable drop in the  $K$  value compared to the unfunctionalized materials; however, the origin of this effect is unclear. Increasing the functionalization to 20% resulted in the  $K$  value recovering to a level similar to that of the 0% materials. A further increase in functionalization to 30% led to a significant increase in the  $K$  values for both polymer types. Notably, this final increase was substantially more pronounced for MIP30% (Pic) than for NIP30% (Pic), resulting in the MIP exhibiting the highest overall binding affinity for picloram.

The trends for diclofenac adsorption were different. For the MIPs, a clear and positive correlation was observed, as the  $K$  values consistently increased with a higher degree of 3,4-DCPI functionalization. Importantly, at every functionalization level, the  $K$  values for the MIPs were higher than those for their corresponding NIPs, confirming the superior affinity of the imprinted sites. In contrast, a monotonic trend was not evident for the NIPs; however, it was generally observed that polymers with higher degrees of functionalization tended to exhibit higher  $K$  values.

The maximum adsorption capacities ( $q_m$ ) of the synthesized MIPs were benchmarked against values reported in the literature for both picloram and diclofenac. For picloram, the  $q_m$  values of the developed MIPs significantly surpass those of various other adsorbents. These include nontronite, illite, and kaolinite ( $4.8 \text{ mg g}^{-1}$ ) [57], methacrylate-based MIPs (ca.  $3 \text{ mg g}^{-1}$ ) [58], Fe oxide pillared clays ( $91.58 \text{ mg g}^{-1}$ ) [59], and even high-capacity materials like calcined hydrotalcite HT500 ( $283 \text{ mg g}^{-1}$ ) [60].

Similarly, the MIPs developed for diclofenac demonstrated a higher adsorption capacity than several reported materials. These include a functionalized clay-based film ( $286.2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) [61], a chemically modified residue with dodecyltrimethylammonium chloride ( $73.77 \text{ mg g}^{-1}$ ) [5], Fe-saturated polyaniline ( $196.8 \text{ mg g}^{-1}$ ) [62], and Sn-functionalized sodium bentonite ( $106.1 \text{ mg g}^{-1}$ ) [63]. The performance was found to be comparable to that of porous UiO-66-NH<sub>2</sub> monoliths ( $307 \text{ mg g}^{-1}$ ) [64]. However, the  $q_m$  values were lower than the exceptional capacity reported for a covalent organic framework functionalized with MXene ( $495 \text{ mg g}^{-1}$ ) [65].

The Freundlich isotherm model offers an alternative empirical approach, generally applied to describe multilayer adsorption onto heterogeneous surfaces with non-uniform binding energies. The equation is given as [66]:

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2)$$

The terms  $q_{eq}$  and  $C_{eq}$  represent the equilibrium adsorption capacity and analyte concentration as previously defined. The unique Freundlich parameters include  $K_f$  [ $\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ], which is the Freundlich constant, indicative of the relative adsorption capacity of the material, and  $1/n$ , which is the dimensionless heterogeneity factor, which indicates the favorability and intensity of the adsorption.

The results from fitting the experimental data to this model are summarized in Table 1. The correlation coefficients ( $R^2$ ) obtained from the Freundlich model, which ranged from 0.845 to 0.970, were consistently lower than those from the Langmuir model (where  $R^2 > 0.99$ ). This significant difference suggests that the adsorption process in this study does not adhere well to the assumptions of the Freundlich isotherm. Therefore, the parameters calculated from this model should be interpreted with caution, as they are likely not the most accurate descriptors of the underlying adsorption mechanism.

The Freundlich parameter  $1/n$ , known as the heterogeneity factor, provides insight into the intensity and favorability of the adsorption process. Generally, a  $1/n$  value between 0 and 1 indicates Langmuir-based adsorption onto the material. In contrast, a value greater than 1 would suggest cooperative adsorption, where the binding of one molecule influences the binding of subsequent ones [67]. For all materials (both MIPs and NIPs) and analytes examined, the  $1/n$  values fell within the range of 0.474 to 0.726. Since these values are all less than one, they point to a favorable Langmuir-based adsorption process. This finding is consistent with the earlier conclusion that the Langmuir model, which inherently describes favorable monolayer adsorption, is a better fit for the experimental data.

The Freundlich constant,  $K_f$ , can be viewed as an indicator of a partition coefficient. It is important to note, however, that direct comparisons of  $K_f$  values between different systems should be made cautiously, especially if their respective  $1/n$  values differ significantly [68].

Despite the Freundlich model being a poorer fit for the data, the calculated  $K_f$  values still revealed meaningful trends. In line with expectations for successful imprinting, the  $K_f$  values for the MIPs were substantially higher than those for their non-imprinted counterparts. A clear correlation was also observed for the MIPs, where the materials with the highest percentage of 3,4-DCPI functionalization consistently showed the highest  $K_f$  values. This observation aligns perfectly with the results from the more suitable Langmuir model, which also showed the highest maximum adsorption capacities for these same materials. For the NIPs, the trend was less distinct. The NIP with 30% functionalization yielded the highest  $K_f$  value for picloram adsorption, whereas for diclofenac adsorption, the  $K_f$  values were nearly identical for the NIPs with 20% and 30% functionalization.

The Sips isotherm combines elements from both the Langmuir and Freundlich equations. It is particularly useful for predicting adsorption on heterogeneous surfaces, as it behaves like the Freundlich isotherm at low concentrations and predicts a monolayer adsorption capacity, similar to the Langmuir isotherm, at high concentrations.

The model is described by the following equation:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_s C_{eq}^{1/n}}{1 + K_s C_{eq}^{1/n}} \quad (3)$$

Within this equation, the terms  $q_{eq}$  and  $C_{eq}$  are the equilibrium capacity and concentration as previously defined. The Sips model applies three parameters:  $q_m$ , which represents the maximum adsorption capacity [ $\text{mg g}^{-1}$ ];  $K_s$  [ $\text{L mg}^{-1}$ ], a constant related to the energy of adsorption, and  $1/n$ , the dimensionless heterogeneity factor.

The parameters derived from fitting the experimental data to the Sips model are presented in Table S2 in SI. This model demonstrated an excellent correlation with the experimental results, achieving  $R^2$  values above 0.99 for nearly all materials and analytes studied, with only a slightly lower value for diclofenac adsorption on NIPs. The strong performance of the Sips model is further confirmed by its calculated maximum adsorption capacities, which were in close agreement with the values obtained from the Langmuir model.

However, an interesting observation was made regarding the Sips heterogeneity factor ( $1/n$ ). These values differed notably from the heterogeneity factor ( $1/n$ ) calculated using the Freundlich model. For some materials, such as the NIPs during diclofenac adsorption, the  $1/n$  value

exceeded 1.0, which would typically imply cooperative adsorption.

This discrepancy is likely an artifact of the fitting process. Since the experimental data align very well with the Langmuir isotherm, the Sips model fitting is predominantly governed by its Langmuir component. This robust alignment with one part of the hybrid model weakens the physical significance of the parameters associated with the other part. Consequently, the Freundlich-related heterogeneity factor calculated by the Sips model should be interpreted with caution in this system.

### 3.3. Adsorption kinetics

To understand the rate of analyte uptake and the controlling mechanisms of the process, the adsorption kinetics were investigated. This involved monitoring the analyte concentration in the solution at set time intervals, from the initial point of contact until equilibrium was achieved. The amount of analyte adsorbed at each time point was then plotted against time to generate the kinetic curves presented in Figs. S24 and S25 in SI. To further analyze this behavior, the experimental data were fitted to the mathematical expressions for the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

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

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

Here,  $q_{eq}$  and  $q_t$  are the amounts of analyte adsorbed [ $\text{mg g}^{-1}$ ] at equilibrium and at any given time  $t$  [h], respectively. The term  $k_1$  represents the pseudo-first-order rate constant [ $\text{h}^{-1}$ ].

The pseudo-second-order kinetic model is expressed by the equation:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (5)$$

In this expression,  $q_{eq}$  and  $q_t$  are as previously described, while  $k_2$  is the pseudo-second-order rate constant [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ].

The kinetic parameters, including the rate constants ( $k_1$  and  $k_2$ ) and correlation coefficients ( $R^2$ ), derived from the pseudo-first-order and pseudo-second-order models are summarized in Table 2. The experimental data were consistently better described by the pseudo-first-order model, which yielded significantly higher  $R^2$  values for the adsorption of both picloram and diclofenac onto MIPs and NIPs. This superiority was particularly pronounced for picloram adsorption on MIPs, though the reason for this large discrepancy is not yet fully understood.

Analysis of the pseudo-first-order rate constant ( $k_1$ ) revealed several trends. Firstly,  $k_1$  values for all materials increased with a higher degree of functionalization with 3,4-DCPI, suggesting that functionalization

**Table 2**  
Kinetic parameters obtained for picloram and diclofenac adsorption on MIPs and NIPs.

| Adsorbent      | Pseudo-first-order model  |       | Pseudo-second-order model                  |       |
|----------------|---------------------------|-------|--|-------|
|                | $k_1$ [ $\text{h}^{-1}$ ] | $R^2$ | $k_2$ [ $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ] | $R^2$ |
| MIP0% (Pic)    | 0.608 ± 0.036             | 0.980 | 0.000348 ± 0.000020                        | 0.180 |
| MIP10% (Pic)   | 0.742 ± 0.044             | 0.930 | 0.000556 ± 0.000033                        | 0.393 |
| MIP20% (Pic)   | 0.791 ± 0.047             | 0.923 | 0.000934 ± 0.000056                        | 0.844 |
| MIP30% (Pic)   | 0.882 ± 0.052             | 0.862 | 0.00114 ± 0.00006                          | 0.847 |
| NIP0% (Pic)    | 0.548 ± 0.032             | 0.991 | 0.0175 ± 0.0010                            | 0.967 |
| NIP10% (Pic)   | 0.559 ± 0.033             | 0.994 | 0.0169 ± 0.0010                            | 0.978 |
| NIP20% (Pic)   | 0.599 ± 0.035             | 0.995 | 0.0174 ± 0.0010                            | 0.988 |
| NIP30% (Pic)   | 0.655 ± 0.039             | 0.994 | 0.0164 ± 0.0009                            | 0.992 |
| MIP0% (Diclo)  | 0.571 ± 0.034             | 0.990 | 0.00631 ± 0.00037                          | 0.965 |
| MIP10% (Diclo) | 0.600 ± 0.036             | 0.990 | 0.00566 ± 0.00034                          | 0.965 |
| MIP20% (Diclo) | 0.611 ± 0.036             | 0.987 | 0.00477 ± 0.00028                          | 0.966 |
| MIP30% (Diclo) | 0.653 ± 0.039             | 0.983 | 0.00447 ± 0.00026                          | 0.967 |
| NIP0% (Diclo)  | 0.545 ± 0.032             | 0.992 | 0.0224 ± 0.0013                            | 0.965 |
| NIP10% (Diclo) | 0.555 ± 0.033             | 0.992 | 0.0210 ± 0.0012                            | 0.978 |
| NIP20% (Diclo) | 0.577 ± 0.034             | 0.984 | 0.0175 ± 0.0010                            | 0.972 |
| NIP30% (Diclo) | 0.580 ± 0.034             | 0.984 | 0.0141 ± 0.0008                            | 0.975 |

enhances both the rate and the maximum capacity of adsorption. Secondly, MIPs consistently exhibited faster adsorption kinetics (higher  $k_1$  values) than their corresponding NIPs. However, this kinetic enhancement was less pronounced than the differences observed in their maximum adsorption capacities derived from the Langmuir model. Finally, the adsorption of picloram was kinetically faster than that of diclofenac, which correlates well with the higher maximum adsorption capacity also observed for picloram.

### 3.4. Adsorption thermodynamics

To investigate the thermodynamic nature of the adsorption, including its spontaneity, experiments were conducted at several different temperatures. The key thermodynamic parameters: enthalpy change ( $\Delta H$ ), entropy change ( $\Delta S$ ), and Gibbs free energy change ( $\Delta G$ ) were determined from these temperature-dependent data.

The calculations are based on the distribution coefficient ( $K_d$ ), which is first determined at each temperature using equation (6). The relationship between  $K_d$  and the thermodynamic properties is described by equation (7) and the Gibbs free energy equation (8).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (8)$$

In these equations,  $C_{Ae}$  is the amount of analyte adsorbed at equilibrium [ $\text{mmol g}^{-1}$ ],  $C_e$  is the equilibrium analyte concentration in the solution [ $\text{mmol mL}^{-1}$ ],  $R$  is the universal gas constant, and  $T$  is the absolute temperature [K]. The values for  $\Delta H$  and  $\Delta S$  were obtained from the slope ( $-\Delta H/R$ ) and intercept ( $\Delta S/R$ ) of the plot of  $\ln(K_d)$  versus  $1/T$ . The  $\Delta G$  value was then calculated for each experimental temperature. A complete summary of these thermodynamic parameters is provided in Table S3 in SI.

A thermodynamic analysis revealed significant differences in the adsorption mechanisms between the MIPs and NIPs for both adsorbates. A clear distinction was observed in the enthalpy of adsorption ( $\Delta H$ ). For all MIPs, the  $\Delta H$  values were negative, indicating that the adsorption is an exothermic process driven by favorable energetic interactions. Furthermore, as the degree of 3,4-DCPI functionalization increased, the  $\Delta H$  values became progressively more negative, suggesting stronger binding. In contrast, the adsorption onto NIPs was found to be endothermic ( $\Delta H > 0$ ). Increasing functionalization in NIPs caused the process to become less endothermic (i.e., the  $\Delta H$  values decreased), but the overall process remained energetically unfavorable.

For all materials, the entropy change ( $\Delta S$ ) was positive, indicating an increase in the overall randomness at the solid-liquid interface during adsorption. However, increasing the 3,4-DCPI functionalization led to lower  $\Delta S$  values. This suggests that while the process remains entropically favorable, a more ordered system is formed at the surface of the more highly functionalized polymers. Notably, the  $\Delta S$  values for NIPs were significantly higher than for their corresponding MIPs.

The Gibbs free energy change ( $\Delta G$ ) was negative across all experiments, confirming that the adsorption process is spontaneous for all materials and conditions tested. The  $\Delta G$  values became more negative with increasing temperature, indicating that the adsorption is more favorable at elevated temperatures, a finding consistent with the positive entropy changes.

Crucially, the  $\Delta G$  values for MIPs were consistently more negative than those for their corresponding NIPs, signifying a greater degree of spontaneity. This can be attributed to the different driving forces: adsorption onto MIPs is propelled by both favorable enthalpy and entropy changes, whereas the process on NIPs is entirely entropy-driven, as it must overcome an energetically unfavorable endothermic barrier.

Finally, a clear correlation was observed with functionalization, as increasing the 3,4-DCPI content in both MIPs and NIPs resulted in more negative  $\Delta G$  values, further enhancing the spontaneity of adsorption.

### 3.5. pH influence

For practical use in environmental analysis, an adsorbent must maintain its performance across a wide pH range. Solution pH is a particularly critical parameter in this system because it can simultaneously alter the surface charge of the adsorbent and the chemical form (i.e., the protonation state) of the acidic analytes. Consequently, the influence of pH on the adsorption properties of the materials was investigated. The study was conducted over a pH range of 2 to 10. This range was chosen to ensure the structural stability of the adsorbent, as material hydrolysis was noted at more extreme pH values. Moreover, this scope appropriately covers the pH levels typically found in real-world water samples. The resulting equilibrium adsorption capacities ( $q_{eq}$ ) as a function of solution pH are illustrated in Figs. 7 and 8.

The solution pH was found to be a critical parameter influencing adsorption. For all materials and both adsorbates, the optimal performance was consistently achieved at pH 6. A significant drop in adsorption capacity, approximately 2.5 to 3-fold, was recorded when the pH was shifted to either strongly acidic (pH 2) or strongly alkaline (pH 10) conditions. In most cases, the capacity was slightly lower at pH 10 than at pH 2. This is likely because both picloram and diclofenac are acidic compounds with  $pK_a$  values of approximately 2.3 and 4.15, respectively. Consequently, at pH 10, they exist predominantly in their anionic form. This deprotonation could hinder key interactions, such as hydrogen bonding, within the polymer cavities.

A unique trend was observed specifically for the adsorption of picloram onto the functionalized MIPs. For these particular materials, the performance differences among the variously functionalized MIPs became negligible at pH values of 4 and below, and at pH 8 and above. This suggests that under these more acidic or basic conditions, the specific contribution of the 3,4-DCPI groups has a minimal influence on picloram binding, though the origin of this effect is not fully understood. This behavior was not observed for picloram adsorption on NIPs, nor for diclofenac adsorption on any of the polymers. For all other systems, the performance differences related to the degree of functionalization were maintained across the entire pH range studied.

### 3.6. Selectivity

The selectivity of the MIPs and NIPs was evaluated in competitive adsorption experiments using binary mixtures. Polymers imprinted with picloram were tested against its structural analog, picolinic acid. For the diclofenac-imprinted polymers, the evaluation was expanded to include

three NSAIDs with varying degrees of structural similarity: aceclofenac, ibuprofen, and naproxen. Aceclofenac was selected as a "close analog" as it shares the dichlorophenyl-amino-phenylacetic acid core with diclofenac. Ibuprofen and naproxen were chosen as "challenging" competitors often co-detected in environmental matrices; while they share the carboxylic acid functionality and general hydrophobicity of diclofenac, they possess distinct aromatic cores (isobutylphenyl and naphthalene, respectively).

In these experiments, 10 mg of polymer was contacted with 10 mL of a binary solution containing equimolar concentrations of the template and the competitor. After reaching equilibrium, the supernatants were analyzed to quantify the distribution of both compounds. The selectivity factor ( $\alpha$ ), defined as the ratio of the equilibrium adsorption capacity ( $q_{eq}$ ) of the target molecule to that of the competitor, was calculated for each pair. The results are summarized in Table 3.

The MIPs demonstrated markedly higher selectivity than their NIP counterparts across all systems, confirming the successful formation of specific recognition sites. For the picloram/picolinic acid system, selectivity factors ranged from 5.39 to 6.14, increasing with the degree of 3,4-DCPI functionalization. In contrast, NIPs showed a preference for the smaller picolinic acid molecule ( $\alpha < 1$ ), highlighting the necessity of the imprinting process for target recognition.

In the case of diclofenac, the MIPs exhibited outstanding molecular recognition capabilities. The lowest selectivity factors were observed for the diclofenac/aceclofenac pair (4.31 – 5.80). This is attributed to the high structural similarity between the two molecules, as aceclofenac fits partially into the imprinted cavity due to its identical diphenylamine skeleton, differing only by a glycolic ester group. However, when challenged with ibuprofen and naproxen, the MIPs achieved significantly higher selectivity factors, reaching up to 9.22 and 7.37, respectively (for MIP30% (Diclo)). This enhanced discrimination arises from distinct structural differences: ibuprofen and naproxen lack the specific 2,6-dichloro-diphenylamine moiety found in diclofenac. Consequently, they cannot participate in the specific halogen bonding or the  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions facilitated by the 3,4-DCPI-functionalized cavities, nor do they match the specific shape of the binding site. The results confirm that the MIPs do not merely act as non-specific hydrophobic adsorbents for NSAIDs but function via a precise "lock-and-key" recognition mechanism tailored to the diclofenac structure.

Consistent with the other adsorption parameters, the 30% functionalized MIPs consistently delivered the highest selectivity factors, reinforcing the conclusion that the introduction of 3,4-DCPI groups into the polymer backbone is critical for maximizing molecular recognition performance.

Interestingly, the NIPs demonstrated a moderate preference for diclofenac over ibuprofen ( $\alpha = 2.61$ –3.19) and naproxen ( $\alpha = 1.89$ –2.38). This suggests that the 3,4-DCPI-functionalized PEI backbone

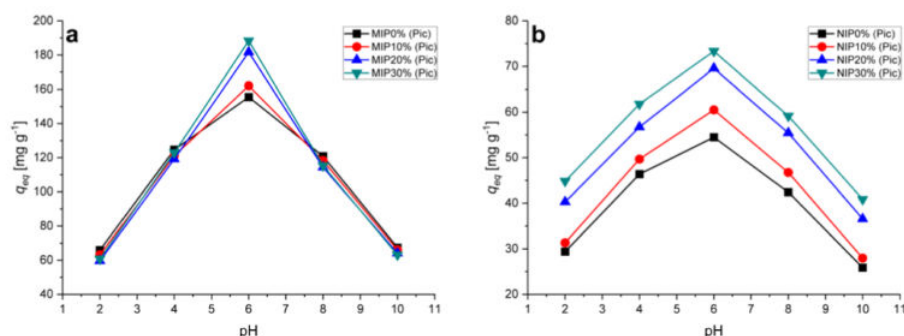


Fig. 7. Influence of pH on picloram adsorption by (a) MIPs, (b) NIPs.

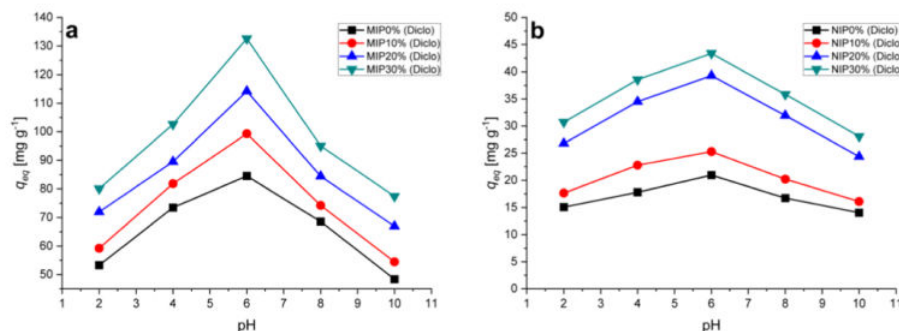


Fig. 8. Influence of pH on diclofenac adsorption by (a) MIPs, (b) NIPs.

Table 3

Selectivity factors obtained for the removal of picloram and diclofenac in the presence of competing structural analogs.

| Adsorbent                 | Selectivity factor ( $\alpha$ ) |                            |                          |                         |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
|                           | Picloram/<br>Picolinic<br>acid  | Diclofenac/<br>Aceclofenac | Diclofenac/<br>Ibuprofen | Diclofenac/<br>Naproxen |
| MIP0%<br>(Pic/<br>Diclo)  | 5.39                            | 4.31                       | 8.13                     | 6.63                    |
| MIP10%<br>(Pic/<br>Diclo) | 5.52                            | 4.97                       | 8.49                     | 6.82                    |
| MIP20%<br>(Pic/<br>Diclo) | 5.97                            | 5.39                       | 8.81                     | 7.04                    |
| MIP30%<br>(Pic/<br>Diclo) | 6.14                            | 5.80                       | 9.22                     | 7.37                    |
| NIP0%                     | 0.856                           | 1.25                       | 2.61                     | 1.89                    |
| NIP10%                    | 0.822                           | 1.40                       | 2.81                     | 2.01                    |
| NIP20%                    | 0.791                           | 1.58                       | 3.07                     | 2.21                    |
| NIP30%                    | 0.742                           | 1.72                       | 3.19                     | 2.38                    |

possesses an intrinsic chemical selectivity for diclofenac. The presence of dichlorophenyl urea groups on the polymer likely facilitates specific interactions, such as halogen bonding or  $\pi$ - $\pi$  stacking between electron-deficient aromatic rings, that are stronger for the structurally similar diclofenac molecule than for the alkyl-substituted benzene ring of ibuprofen or the naphthalene ring of naproxen.

### 3.7. Adsorption/desorption studies

The reusability of the synthesized MIPs, a crucial factor for practical and cost-effective applications, was evaluated over five consecutive adsorption-desorption cycles. After each cycle, the adsorption capacity was measured to assess performance degradation. The results, summarized in Table S4 in SI, indicate only a modest decrease in adsorption capacity, with a total reduction of approximately 13% after the completion of all five cycles. This slight decline highlights the excellent structural stability and robustness of the MIPs, demonstrating their suitability for repeated use in cyclical processes. The proven durability of these MIPs reveals a valuable dual functionality. Although primarily developed for the precise analytical quantification of contaminants, their robust and stable performance also makes them highly effective for large-scale physical removal in environmental remediation efforts. This ability to act as both a selective sensor and a reusable scavenger significantly elevates their practical value, making them a more versatile tool for tackling water pollution challenges.

### 3.8. Comparison with conventional MIPs

To demonstrate the advantages of the proposed PEI-based strategy, the adsorption performance was compared with 'classic' MIPs prepared using the widely established MAA/EGDMA bulk polymerization method. The Langmuir and Freundlich parameters for the PMMA-based materials are summarized in Table 4.

The conventional MIP-PMMA (Pic) exhibited a maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) of 28.6 mg g<sup>-1</sup>, which aligns well with literature values for similar methacrylic systems (typically 17 mg g<sup>-1</sup>) [69]. In stark contrast, the PEI-based MIPs developed in this study achieved significantly higher capacities. A similar trend was observed for diclofenac, where the PEI-based materials outperformed the conventional MIPs (literature values approx. 32 mg g<sup>-1</sup>) by a wide margin [70].

This dramatic difference highlights the fundamental advantage of using polyethyleneimine as a macromolecular scaffold. In traditional vinyl polymerization, the number of binding sites is limited by the solubility of the monomer and the statistical probability of forming stable monomer-template complexes prior to freezing the structure. Conversely, the PEI backbone provides an extremely high density of pre-existing amine groups (binding sites) that are covalently linked and readily available for interaction. This 'pre-organized' polymeric chain allows for much higher template loading and creates a material with superior binding capacity, overcoming one of the major limitations of conventional bulk MIPs.

### 3.9. FAPA-MS experiments

The utility of the MIPs and NIPs as solid-phase extraction media for direct analysis was evaluated using flowing atmospheric-pressure afterglow mass spectrometry (FAPA-MS), a technique that allows for rapid analysis with minimal sample preparation. The analytical procedure began with an adsorption step, where the polymer materials were incubated in solutions containing varying concentrations of either picloram or diclofenac. Following this, the analyte-loaded polymer was placed into an electric heater located directly below the FAPA plasma source. Upon heating, bound analyte molecules were thermally desorbed into the gas phase, immediately swept into the plasma stream for soft, ambient ionization, and then directed into the mass spectrometer for detection. Quantification was performed using the extracted ion chromatograms (EICs) for the ions of picloram ( $m/z$  241) and diclofenac ( $m/z$  296). By integrating the area of the EIC signal, a quantitative signal was obtained, and calibration curves were generated by plotting this signal intensity against the initial analyte concentration.

To determine the analytical sensitivity of the method, the limit of detection (LOD) was calculated. This was achieved by analyzing multiple blank samples (polymers incubated in an analyte-free solution) to

**Table 4**  
Langmuir and Freundlich isotherm parameters for the adsorption of picloram and diclofenac on comparative methacrylic-based polymers (MIP-PMMA and NIP-PMMA).

| 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-PMMA (Pic)   | 28.6 ± 1.7                  | 0.0552 ± 0.0033 | 0.996 | 3.51 ± 0.21  | 0.394 ± 0.023 | 0.709 |
| NIP-PMMA (Pic)   | 8.14 ± 0.48                 | 0.0540 ± 0.0032 | 0.998 | 0.905 ± 0.054  | 0.402 ± 0.024 | 0.823 |
| MIP-PMMA (Diclo) | 42.8 ± 2.5                  | 0.0235 ± 0.0014 | 0.998 | 1.87 ± 0.11  | 0.567 ± 0.034 | 0.899 |
| NIP-PMMA (Diclo) | 12.8 ± 0.7                  | 0.0459 ± 0.0027 | 0.998 | 1.27 ± 0.07  | 0.428 ± 0.025 | 0.809 |

establish the background signal and its variability. The LOD was defined as the analyte concentration producing a signal equal to the mean of the blank signals plus three times their standard deviation ( $3\sigma$ ). For comparison, a control experiment was also conducted to measure the direct FAPA-MS response by placing standard analyte solutions directly into the heater under identical conditions. The calculated LODs, along with linearity data and the control experiment results, are all summarized in Table 5.

The results demonstrate that using the synthesized polymers for solid phase extraction (SPE) significantly enhances the detection of both picloram and diclofenac in FAPA-MS analysis, leading to substantially lower LODs compared to direct analysis. For picloram, the baseline LOD of 6  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  from direct analysis was improved tenfold to 0.6  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  using NIPs as the SPE sorbent. The unfunctionalized MIP (MIP-0% (Pic)) provided a greater enhancement, lowering the LOD to 0.06  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  (a 100-fold improvement), while the functionalized MIPs yielded the best results at just 0.03  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ . This represents a remarkable 200-fold improvement over direct analysis and a 20-fold improvement over the NIPs. Similar trends were observed for diclofenac, where NIPs improved the LOD by at least an order of magnitude, with the best-performing NIP-30% (Diclo) achieving a 20-fold improvement. All diclofenac-imprinted MIPs proved superior, achieving a consistent LOD of 0.076  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ , which constitutes a 100-fold enhancement over direct analysis and a 5-fold enhancement over the best-performing NIP. These findings confirm that the synthesized polymers, particularly the functionalized MIPs, are highly effective preconcentration materials whose superior adsorption capacity directly translates to enhanced analytical sensitivity, demonstrating that targeted functionalization is a powerful strategy for designing more sophisticated and sensitive analytical methods.

The linear dynamic range, which defines the concentration span for reliable quantification, was determined for the method. The linearity was evaluated under three distinct conditions: direct analysis of the pure analyte, and analysis following adsorption onto the MIPs and NIPs. For all tested materials, the linear range begins at the calculated LOD,

**Table 5**  
Results obtained for FAPA-MS analysis.

| Adsorbent           | LODs [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ] | Linearity [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ] |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| picloram solution   | 6.00                             | 6.00 – 60                             |
| diclofenac solution | 7.600                            | 7.60 – 60                             |
| MIP0% (Pic)         | 0.060                            | 0.06 – 60                             |
| MIP10% (Pic)        | 0.030                            | 0.03 – 60                             |
| MIP20% (Pic)        | 0.030                            | 0.03 – 60                             |
| MIP30% (Pic)        | 0.030                            | 0.03 – 60                             |
| NIP0% (Pic)         | 0.600                            | 0.60 – 60                             |
| NIP10% (Pic)        | 0.600                            | 0.60 – 60                             |
| NIP20% (Pic)        | 0.600                            | 0.60 – 60                             |
| NIP30% (Pic)        | 0.600                            | 0.60 – 60                             |
| MIP0% (Diclo)       | 0.076                            | 0.076 – 76                            |
| MIP10% (Diclo)      | 0.076                            | 0.076 – 76                            |
| MIP20% (Diclo)      | 0.076                            | 0.076 – 76                            |
| MIP30% (Diclo)      | 0.076                            | 0.076 – 76                            |
| NIP0% (Diclo)       | 0.760                            | 0.76 – 76                             |
| NIP10% (Diclo)      | 0.760                            | 0.76 – 76                             |
| NIP20% (Diclo)      | 0.760                            | 0.76 – 76                             |
| NIP30% (Diclo)      | 0.380                            | 0.38 – 76                             |

indicating a proportional signal response immediately above this threshold. Interestingly, the upper limit of linearity was found to be independent of the adsorbent material and was consistent for each analyte: 60  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  for picloram and 76  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  for diclofenac. This ceiling is imposed not by the adsorbent's capacity but by an instrumental limitation, in particular saturation of the mass spectrometer's ion trap, which causes the signal response to plateau at higher analyte concentrations.

The analytical merit of the developed MIPs coupled to FAPA-MS method was evaluated by comparing its LOD with regulatory standards and previously reported techniques. The achieved LOD for picloram was 0.03  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  (7.23  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ), a sensitivity level well below the European Union's default maximum residue limit (MRL) of 0.01  $\text{mg kg}^{-1}$  for food safety monitoring. This performance is superior to various established methods, including microextraction techniques (0.02  $\text{mg dm}^{-3}$ ) [71], a voltammetric sensor (1.64  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [72], capillary electrophoresis–mass spectrometry (0.08  $\text{mg dm}^{-3}$ ) [73], and sequential injection square wave voltammetry (0.36  $\text{mg dm}^{-3}$ ) [74]. Similarly, for diclofenac, the method achieved a LOD of 0.076  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  (22.5  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ), demonstrating higher sensitivity than other reported methods such as capillary zone electrophoresis with MS detection (0.04  $\text{mg dm}^{-3}$ ) [75], various electrochemical sensors (0.21  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  and 1.71  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) [76,77], and SPE based on modified magnetic chitosan (0.27  $\text{mg dm}^{-3}$ ) [78]. While the performance is in a similar range to the LOD reported for membrane-based microextraction (6.06  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) [79], it is less sensitive than an advanced flow-through SPE system using a MOF@polymer composite, which achieved an exceptionally low LOD of 1.2  $\mu\text{g dm}^{-3}$  [80].

### 3.10. Real-life sample analysis

To validate its practical utility, the analytical method combining MIP-based preconcentration with FAPA-MS was used to quantify picloram and diclofenac in real-world water samples. These samples, collected from the local Warta River, represent a complex matrix containing various potential interferences, including dissolved salts, natural organic matter, and microorganisms, which could challenge the accuracy of the quantification. The river water was spiked with each analyte at three final concentration levels (0.01, 0.001, and 0.0001  $\text{mg mL}^{-1}$ ). The subsequent analysis followed the established procedure, but critically, quantification was performed using an external calibration curve prepared from standard laboratory solutions, providing a stringent test against matrix effects.

The method's performance was assessed by its accuracy and precision, with the results summarized in Table 6. The accuracy, evaluated through recovery studies across intra-day and inter-day measurements, was excellent. The maximum deviation from the true spiked value was only 7.0%. The method also exhibited high precision, with intra-day relative standard deviations (RSDs) not exceeding 5.3% and inter-day RSDs remaining below 6.0%. These strong results indicate that interferences from the complex river water matrix had a negligible effect on the analysis. The consistent and reliable performance for both analytes confirms the method's robustness and suitability for the rapid screening of challenging environmental samples.

To further challenge the robustness of the proposed method against

**Table 6**  
Recovery results obtained for river water samples spiked with picloram or diclofenac.

| Adsorbent | Recovery (RSD) [%]       |           |                           |           |                            |           |
|-----------|--------------------------|-----------|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
|           | 0.01 mg mL <sup>-1</sup> |           | 0.001 mg mL <sup>-1</sup> |           | 0.0001 mg mL <sup>-1</sup> |           |
|           | Intra-day                | Inter-day | Intra-day                 | Inter-day | Intra-day                  | Inter-day |
| MIP0%     | 98.8                     | 100.1     | 95.9                      | 97.4      | 96.4                       | 96.5      |
| (Pic)     | (0.4)                    | (3.7)     | (3.1)                     | (5.0)     | (3.9)                      | (6.0)     |
| MIP10%    | 101.0                    | 101.9     | 97.6                      | 97.4      | 94.6                       | 95.9      |
| (Pic)     | (2.0)                    | (3.5)     | (3.8)                     | (2.6)     | (4.0)                      | (4.5)     |
| MIP20%    | 97.6                     | 97.1      | 96.5                      | 97.5      | 96.6                       | 96.7      |
| (Pic)     | (2.4)                    | (3.1)     | (2.6)                     | (3.6)     | (3.2)                      | (5.7)     |
| MIP30%    | 102.0                    | 102.4     | 99.4                      | 100.3     | 104.0                      | 105.5     |
| (Pic)     | (1.0)                    | (4.3)     | (4.8)                     | (4.2)     | (3.5)                      | (4.9)     |
| MIP0%     | 98.1                     | 98.9      | 102.6                     | 104.5     | 94.6                       | 93.0      |
| (Diclo)   | (3.0)                    | (4.7)     | (3.5)                     | (5.4)     | (2.5)                      | (5.8)     |
| MIP10%    | 102.9                    | 102.2     | 96.7                      | 95.2      | 105.4                      | 105.7     |
| (Diclo)   | (1.8)                    | (3.2)     | (2.5)                     | (5.6)     | (5.3)                      | (3.9)     |
| MIP20%    | 100.5                    | 103.3     | 102.8                     | 103.8     | 93.9                       | 94.9      |
| (Diclo)   | (2.4)                    | (2.8)     | (3.8)                     | (3.4)     | (3.0)                      | (3.5)     |
| MIP30%    | 103.1                    | 101.5     | 98.1                      | 97.3      | 106.3                      | 105.7     |
| (Diclo)   | (2.0)                    | (3.7)     | (2.1)                     | (4.6)     | (3.4)                      | (5.0)     |

complex matrix effects, the study was extended to include bovine plasma as a biological test medium. Plasma represents a significantly more difficult matrix than river water due to its high content of proteins, lipids, and other organic interferences that can compete for binding sites or foul the adsorbent surface.

The recovery results for bovine plasma, spiked at three concentration levels (0.01, 0.001, and 0.0001 mg mL<sup>-1</sup>), are summarized in Table 7. The method demonstrated good performance, with intra-day recoveries ranging from 87.1% to 111.6% and inter-day recoveries between 86.8% and 113.0% for both picloram and diclofenac. The Relative Standard Deviation (RSD) values remained relatively low (typically below 9%), indicating good precision.

Although slightly lower recoveries were observed for the lowest concentrations (0.0001 mg mL<sup>-1</sup>) in the diclofenac series (minimum 86.8%) compared to the river water samples, these values are still satisfactory for complex biological matrices. The results indicate that the simple methanol precipitation step combined with the high specificity of the MIP cavities is sufficient to mitigate significant interference from plasma proteins. This confirms that the developed MIP-FAPA-MS methodology is suitable for bioanalytical applications where complex

**Table 7**  
Recovery results obtained for bovine plasma samples spiked with picloram or diclofenac.

| Adsorbent | Recovery (RSD) [%]       |           |                           |           |                            |           |
|-----------|--------------------------|-----------|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
|           | 0.01 mg mL <sup>-1</sup> |           | 0.001 mg mL <sup>-1</sup> |           | 0.0001 mg mL <sup>-1</sup> |           |
|           | Intra-day                | Inter-day | Intra-day                 | Inter-day | Intra-day                  | Inter-day |
| MIP0%     | 102.7                    | 105.4     | 94.1                      | 93.2      | 92.9                       | 91.7      |
| (Pic)     | (2.7)                    | (6.8)     | (3.8)                     | (5.7)     | (6.1)                      | (5.0)     |
| MIP10%    | 96.1                     | 96.5      | 104.0                     | 105.6     | 91.9                       | 92.0      |
| (Pic)     | (0.6)                    | (2.7)     | (5.2)                     | (5.8)     | (3.9)                      | (4.6)     |
| MIP20%    | 97.8                     | 96.4      | 103.9                     | 106.6     | 92.9                       | 91.1      |
| (Pic)     | (1.4)                    | (2.8)     | (3.9)                     | (7.9)     | (3.7)                      | (7.7)     |
| MIP30%    | 96.2                     | 96.3      | 94.0                      | 92.7      | 92.0                       | 89.0      |
| (Pic)     | (2.4)                    | (4.1)     | (2.6)                     | (5.7)     | (3.0)                      | (6.2)     |
| MIP0%     | 101.4                    | 103.6     | 96.9                      | 94.8      | 93.5                       | 91.9      |
| (Diclo)   | (0.7)                    | (3.0)     | (4.3)                     | (5.8)     | (5.3)                      | (6.7)     |
| MIP10%    | 96.4                     | 93.0      | 108.2                     | 110.7     | 89.3                       | 86.8      |
| (Diclo)   | (3.1)                    | (4.1)     | (3.9)                     | (4.4)     | (4.9)                      | (9.0)     |
| MIP20%    | 94.8                     | 94.0      | 90.3                      | 90.6      | 87.1                       | 86.8      |
| (Diclo)   | (2.7)                    | (5.6)     | (5.6)                     | (6.9)     | (3.5)                      | (6.5)     |
| MIP30%    | 93.3                     | 93.4      | 91.5                      | 91.4      | 111.6                      | 113.0     |
| (Diclo)   | (3.7)                    | (4.3)     | (5.1)                     | (5.5)     | (5.1)                      | (8.4)     |

matrices are encountered.

#### 4. Conclusions

In this study, we successfully developed and comprehensively evaluated MIPs based on PEI pre-functionalized with 3,4-DCPI for the selective adsorption and quantification of picloram and diclofenac. The strategic incorporation of 3,4-DCPI groups into the polymer backbone proved to be highly effective, with increasing functionalization leading to progressively enhanced adsorption capacity and selectivity for both target analytes. The performance of the MIPs was substantially superior to their NIP counterparts, confirming the critical role of the molecular imprinting process in creating high-affinity recognition sites.

The adsorption studies revealed that the most functionalized polymers exhibited outstanding performance, achieving maximum adsorption capacities of 466 mg g<sup>-1</sup> for picloram and 282 mg g<sup>-1</sup> for diclofenac. These values significantly outperformed conventional methacrylic-based MIPs synthesized for comparison, demonstrating the superior load-bearing capability of the functionalized PEI scaffold. The results were excellently described by the Langmuir isotherm model, indicating a process dominated by monolayer coverage on a homogeneous surface. The adsorption kinetics were found to follow a pseudo-first-order model. Thermodynamic analysis highlighted a key mechanistic difference between the materials: adsorption onto MIPs was a spontaneous and exothermic process driven by favorable enthalpy, while the process on NIPs was endothermic and entirely entropy-driven.

The selectivity of the polymers was markedly enhanced by the imprinting process, with MIPs showing a strong preference for their target template over structurally similar analogs. This selectivity was directly correlated with the degree of functionalization, with the 30% functionalized MIPs achieving the highest selectivity factors. Furthermore, reusability tests demonstrated the excellent robustness of the MIPs, which maintained high adsorption efficiency over five consecutive adsorption-desorption cycles with only a minor decrease in capacity of approximately 13%.

When used as a solid-phase extraction medium coupled with FAPA-MS, the MIPs enabled a highly sensitive and rapid analytical method for contaminant quantification. This approach significantly enhanced analytical performance, achieving low limits of detection of 0.03 µmol dm<sup>-3</sup> for picloram and 0.076 µmol dm<sup>-3</sup> for diclofenac. The method's practical utility was validated in spiked river water samples and bovine plasma, where it demonstrated excellent accuracy, robustness against complex biological interferences, and high precision, with intra- and inter-day RSDs below 9.0%.

In summary, this work presents an effective and tailored strategy for designing high-performance adsorbents for environmental pollutants. The combination of a functionalized PEI backbone and molecular imprinting yielded materials with high capacity, selectivity, and stability. The demonstrated dual functionality of these MIPs, as both reusable scavengers for large-scale remediation and selective preconcentration tools for sensitive analysis in environmental and biological matrices, makes them a valuable and versatile platform for addressing the challenges of water pollution.

#### CRedit authorship contribution statement

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

#### 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. Michal Ceglowski reports financial support was provided by National Centre for Research and Development. 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.

#### Acknowledgements

This work was supported by the National Science Centre, Poland, under grant number 2023/49/N/ST4/02019.

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).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2026.129528>.

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### References

- Y. Zhang, et al., Occurrence, removal, and ecological risk assessment of emerging organic contaminants in an industrial WWTP, *Water Resour. Ind.* 34 (2025) 100308.
- K.H. Hama Aziz, et al., Biochar-based catalysts: an efficient and sustainable approach for water remediation from organic pollutants via advanced oxidation processes, *J. Environ. Manag.* 390 (2025) 126245.
- H.H. Abdulrahman, et al., Polymer nanocomposite adsorbents for the removal of pharmaceutical formulations the aquatic environment: a review, *Water, Air, Soil Pollut.* 236 (9) (2025) 584.
- C.K. Singh, et al., Managing the complexity of emerging contaminants in aquatic environments: exploring their ecotoxicological impacts, detection techniques, and the use of innovative technologies for their remediation, *Discover Catalysis* 2 (1) (2025) 9.
- E.P. Fernandes, et al., Removal of emerging pollutants by an adsorbent developed from a waste produced in a thermoelectric power plant: adsorption and ecotoxicological studies, *Environ. Res.* 285 (2025) 122259.
- A.M. Jr, et al., Herbicide use history and perspective in South America 40 (spe1) (2022).
- L. Fredrickson, From ecocide to eco-ally: picloram, herbicidal warfare, and invasive species, 1963-2005, *Global Environment* 7 (1) (2014) 172-217.
- J.B. Epp, P.R. Schnitzer, G.D. Crouse, Fifty years of herbicide research: comparing the discovery of trifluralin and haloxyfop-methyl, *Pest Manag. Sci.* 74 (1) (2018) 9-16.
- A.L. Young, A history of the development and procurement of tactical herbicides, in: A.L. Young (Ed.), *The History, Use, Disposition and Environmental Fate of Agent Orange*, Springer New York, New York, NY, 2009, pp. 23-45.
- Eisa, et al., Modification of the existing maximum residue level for picloram in flowering brassica, *EFSA J.* 18 (10) (2020) e06272.
- C.A. Rolando, et al., Persistence of triclopyr, dicamba, and picloram in the environment following aerial spraying for control of dense pine invasion, *Invasive Plant Sci. Manag.* 16 (3) (2023) 177-190.
- J.L. Marco-Brown, et al., Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: kinetic and equilibrium studies, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 449 (2014) 121-128.
- A.J. Mwakalasi, I.D. Potter, Removal of picloram herbicide from an aqueous environment using polymer inclusion membranes, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (5) (2020) 103936.
- A.B.R.J. Passos, et al., Persistence of picloram in soil with different vegetation managements, *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 25 (24) (2018) 23986-23991.
- R. Altman, et al., Advances in NSAID development: evolution of diclofenac products using pharmaceutical technology, *Drugs* 75 (8) (2015) 859-877.
- A.R. Sallmann, The history of diclofenac, *Am. J. Med.* 80 (4, Supplement 2) (1986) 29-33.
- A. Amanullah, et al., Development and challenges of diclofenac-based novel therapeutics: targeting cancer and complex diseases, *Cancers* 14 (2022), <https://doi.org/10.3390/cancers14184385>.
- E.J. Tiedeken, et al., Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters – a 20year systematic review, *Sci. Total Environ.* 574 (2017) 1140-1163.
- P. Sathishkumar, et al., Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review, *Sci. Total Environ.* 698 (2020) 134057.
- U. Memmert, et al., Diclofenac: new data on chronic toxicity and bioconcentration in fish, *Environ. Toxicol. Chem.* 32 (2) (2013) 442-452.
- D. Steiner, et al., Evaluation of matrix effects and extraction efficiencies of LC-MS/MS methods as the essential part for proper validation of multiclass contaminants in complex feed, *J. Agric. Food Chem.* 68 (12) (2020) 3868-3880.
- X. Zhao, C.D. Metcalfe, Characterizing and compensating for matrix effects using atmospheric pressure chemical ionization Liquid Chromatography-Tandem Mass spectrometry: analysis of neutral pharmaceuticals in municipal wastewater, *Anal. Chem.* 80 (6) (2008) 2010-2017.
- I.H. Alshahini, et al., Synthesis, characterization of PMDA/TMSPEDA hybrid nanocomposite and its applications as an adsorbent for the removal of bivalent heavy metals ions, *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 9-21.
- M.H.P. Wondracek, et al., Synthesis and characterization of mesoporous Silica modified with Purpald and its application in the preconcentration of Cu2+ and Cd2+ from aqueous samples through solid-phase extraction, *Separations* 10 (2) (2023) 108.
- A. Mittal, et al., Fabrication of MWCNTs/ThO2 nanocomposite and its adsorption behavior for the removal of Pb(II) metal from aqueous medium, *Desalination Water Treat.* 57 (46) (2016) 21863-21869.
- D. Somashekara, L. Mulky, Sequestration of contaminants from wastewater: a review of adsorption processes, *ChemBioEng Rev.* 10 (4) (2023) 491-509.
- M. Sobiech, P. Lulinski, Molecularly imprinted solid phase extraction - recent strategies, future prospects and forthcoming challenges in complex sample pretreatment process, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 174 (2024) 117695.
- A.A. Lahcen, A. Amine, Recent advances in electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers and nanomaterials, *Electroanalysis* 31 (2) (2019) 188-201.
- D.A. Gkika, et al., Application of molecularly imprinted polymers (MIPs) as environmental separation tools, *RSC Appl. Polym.* 2 (2) (2024) 127-148.
- F. Pu, et al., Direct sampling mass spectrometry for clinical analysis, *Analyst* 144 (4) (2019) 1034-1051.
- H. Yue, et al., Plasma-based ambient mass spectrometry: recent progress and applications, *Mass Spectrom. Rev.* 42 (1) (2023) 95-130.
- K.P. Pfeuffer, et al., Halo-shaped flowing atmospheric pressure afterglow: a heavenly design for simplified sample introduction and improved ionization in ambient mass spectrometry, *Anal. Chem.* 85 (15) (2013) 7512-7518.
- J.T. Shelley, G.C. Chan, G.M. Hieftje, Understanding the flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) ambient ionization source through optical means, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 23 (2) (2012) 407-417.
- O.M. Zeiri, et al., Microplasma-based flowing atmospheric-pressure afterglow (FAPA) source for ambient desorption ionization mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 952 (2017) 1-8.
- J.J. BelBruno, Molecularly imprinted polymers, *Chem. Rev.* 119 (1) (2019) 94-119.
- L. Chen, et al., Molecular imprinting: perspectives and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (8) (2016) 2137-2211.
- R.O. Martins, et al., Molecularly imprinted polymers in solid-phase microextraction: enhancing the analysis of pharmaceutical compounds across diverse sample matrices, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open* 4 (2024) 100037.
- E. Savigni, et al., Development and validation of molecularly imprinted polymers with bio-based monomers to adsorb carbamazepine from wastewater, *Molecules* 30 (2025), <https://doi.org/10.3390/molecules30122533>.
- G. Zhang, et al., Mesoporous molecularly imprinted materials: from preparation to biorecognition and analysis, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 144 (2021) 116426.
- S. Soradech, A.C. Williams, V.V. Khutoryanskiy, Physically cross-linked cryogels of Linear polyethylenimine: influence of cooling temperature and solvent composition, *Macromolecules* 55 (21) (2022) 9537-9546.
- A.A. Al-Absi, et al., Review of polyethylenimine through ring-opening polymerization reactions and its application in CO2 capture, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (3) (2024) 112739.
- C. Li, et al., Polyethylenimine-Modified amorphous Silica for the selective adsorption of CO2/N2 at high temperatures, *ACS Omega* 6 (51) (2021) 35389-35397.
- O. Sedlacek, et al., Straightforward route to superhydrophilic Poly(2-oxazolines) via acylation of well-defined polyethylenimine, *Biomacromolecules* 20 (1) (2019) 222-230.
- M. Ceglowski, G. Schroeder, R. Hoogenboom, Porous Poly(2-oxazoline)-Based polymers for removal and quantification of phenolic compounds, *Chem. Mater.* 32 (15) (2020) 6425-6436.
- M. Ceglowski, et al., Molecularly imprinted polymers as selective adsorbents for ambient plasma mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 409 (13) (2017) 3393-3405.
- M. Pawlaczyk, et al., The electrospray (ESI) and flowing atmosphere-pressure afterglow (FAPA) mass spectrometry studies of nitrophenols (plant growth stimulants) removed using strong base-functionalized materials, *Materials* 14 (2021), <https://doi.org/10.3390/ma14216388>.
- 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.* (2024) 467.

- [48] T. Nazim, M. Ceglowski, Functionalized PEI-based MIPs: unlocking sub-ppm detection of 2,4,5-T via direct FAPA-MS analysis, *Sensor. Actuator. B Chem.* (2025) 429.
- [49] C.J. Allender, et al., Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers, *Int. J. Pharm.* 195 (1) (2000) 39–43.
- [50] J.Q. You, et al., Polyethyleneimine-Protected Ag<sub>2</sub>S quantum dots for near-infrared fluorescence-enhanced detection of trace level Hg<sup>2+</sup> in water, *J. Water Chem. Technol.* 42 (1) (2020) 36–44.
- [51] H. Cox, et al., Bioinspired and eco-friendly high efficacy cinnamaldehyde antibacterial surfaces, *J. Mater. Chem. B* 9 (2021).
- [52] M.A. Khan, et al., Oil industry waste based non magnetic and magnetic hydrochar to sequester potentially toxic post-transition metal ions from water, *J. Hazard Mater.* 400 (2020) 123247.
- [53] E.-R. Kenawy, et al., Cetyltrimethylammonium bromide intercalated and branched polyhydroxystyrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes, *J. Environ. Manag.* 219 (2018) 285–293.
- [54] L.H. Mendoza-Huizar, Global AND LOCAL REACTIVITY DESCRIPTORS FOR PICLORAM HERBICIDE: a THEORETICAL QUANTUM STUDY, *Quim. Nova* 38 (2015).
- [55] R.N. Ranjit Prasad Swain, Panda Satyajit, Formulation, in vitro Characterization and Stability Studies of Fast Dispersing Tablets of Diclofenac Sodium 5 (Issue: 7) (2015) 94–102.
- [56] P.S. Ghosal, A.K. Gupta, Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 137–146.
- [57] J.L. Marco-Brown, et al., Adsorption of picloram on clays nontronite, illite and kaolinite: equilibrium and herbicide-clays surface complexes, *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 54 (4) (2019) 281–289.
- [58] S. Tan, et al., A dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for selective determination of four pyridine carboxylic acid herbicides in milk, *J. Chromatogr. B* 1108 (2019) 65–72.
- [59] J.L. Marco-Brown, et al., Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 58 (2012) 25–33.
- [60] I. Pavlovic, et al., Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.* 30 (2) (2005) 125–133.
- [61] M.S. Shamsudin, et al., Mechanistic insights of diclofenac adsorption on functionalized Clay-Based adsorptive film: bridging experimental and molecular dynamics findings, *Separ. Purif. Technol.* 377 (2025) 134119.
- [62] B. Shi, et al., Fe-saturated polyaniline adsorbent repurposed for carboxylic acid drugs removal: a sustainable strategy from ferric waste to water remediation, *Separ. Purif. Technol.* 371 (2025) 133359.
- [63] L.G. Oliveira, et al., Functionalization of a clay mineral with Sn species for anti-inflammatory removal, *Appl. Surf. Sci.* 702 (2025) 163313.
- [64] M. del Rio, et al., High-performance UiO-66-NH<sub>2</sub> monolith for efficient removal of emerging contaminants from water: synthesis, characterization, and application, *Separ. Purif. Technol.* 377 (2025) 134310.
- [65] Z. Cheng, et al., Mussel-inspired synthesis of covalent organic framework and MXene composite for high-performance adsorption of diclofenac sodium, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 722 (2025) 137288.
- [66] Z.A. Allothman, et al., Low cost biosorbents from fungi for heavy metals removal from wastewater, *Separ. Sci. Technol.* 55 (10) (2020) 1766–1775.
- [67] K. Pytianos, E. Voudrias, E. Kokkalis, Sorption-desorption behaviour of 2,4-dichlorophenol by marine sediments, *Chemosphere* 40 (1) (2000) 3–6.
- [68] G.E. Kozerski, et al., Determination of soil-water sorption coefficients of volatile methylsiloxanes, *Environ. Toxicol. Chem.* 33 (9) (2014) 1937–1945.
- [69] L.U. Chun-Yang, C.H.H. M.A. Xiang-Xia, Z.H.A.N.G. Jia, H.E. Xi-Wen, Preparation and evaluation of molecularly imprinted polymers using herbicide picloram as template, *Acta Chimica Sinica* 62 (8) (2004) 799–803.
- [70] M. Cantarella, et al., Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated water, *Chem. Eng. J.* 367 (2019) 180–188.
- [71] I. García-Cansino, et al., Simultaneous microextraction of pesticides from wastewater using optimized  $\mu$ SPeEd and  $\mu$ QueChERS techniques for food contamination analysis, *Heliyon* 9 (6) (2023) e16742.
- [72] I. Bandzuchová, et al., Self-assembled sensor based on boron-doped diamond and its application in voltammetric analysis of picloram, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 94 (9) (2014) 943–953.
- [73] A. Juan-García, et al., Pressurised liquid extraction and capillary electrophoresis-mass spectrometry for the analysis of pesticide residues in fruits from Valencian markets, Spain, *Food Chem.* 120 (4) (2010) 1242–1249.
- [74] L.B.O. dos Santos, J.C. Masini, Determination of picloram in natural waters employing sequential injection square wave voltammetry using the hanging mercury drop electrode, *Talanta* 72 (3) (2007) 1023–1029.
- [75] D. Kosolapov, et al., Development of CE-MS/MS method for unravelling nonsteroidal anti-inflammatory drugs as potential adulterants of *Boswellia serrata* extract, *Talanta* 294 (2025) 128112.
- [76] B.M. Amrutha, et al., Electrochemical analysis of diclofenac in the presence of dopamine at surface amplified voltammetric sensor based on poly glycine modified carbon Nano tube paste electrode, *Top. Catal.* 68 (13) (2025) 1360–1372.
- [77] B. Kanthappa, J.G. Manjunatha, Electrochemical detection and quantification of anti-inflammatory drug diclofenac with the presence of dopamine using sensitive poly (L-Methionine) modified carbon paste sensor, *Top. Catal.* 69 (2026) 134–147.
- [78] H. Dong, et al., A biomass composite based on natural deep eutectic solvent and magnetic chitosan for the solid phase extraction of PPCPs, *Microchem. J.* 204 (2024) 110986.
- [79] S.A. Monteiro, et al., A high-throughput sample preparation approach for the determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in urine samples through membrane-based microextraction employing a green supramolecular solvent, *Green Analytical Chemistry* 10 (2024) 100142.
- [80] M. del Rio, et al., MIL-100(Fe)/PES composite polymer beads for adsorption and preconcentration of pharmaceuticals in water samples, *Separ. Purif. Technol.* 366 (2025) 132792.

# Supporting Information

## **Dual-Functional Molecularly Imprinted Polymers for the Selective Removal and Ultrasensitive FAPA-MS Detection of Picloram and Diclofenac in Environmental Waters**

Tomasz Nazim and Michał Cegłowski\*

*Adam Mickiewicz University in Poznan, 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)

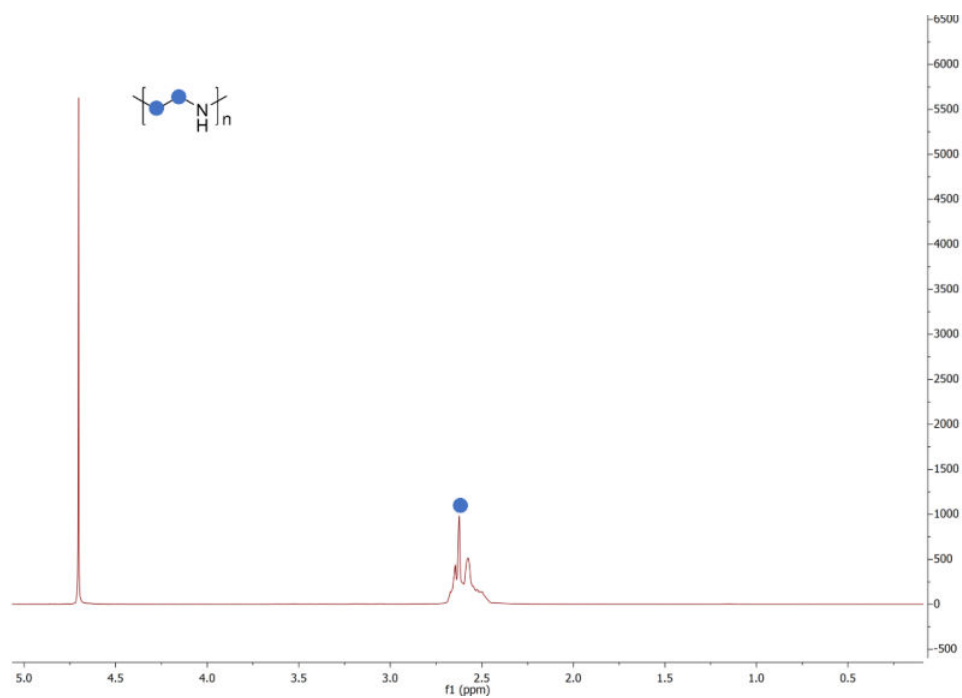


Figure S1. <sup>1</sup>H NMR spectra of PEI. D<sub>2</sub>O as the solvent.

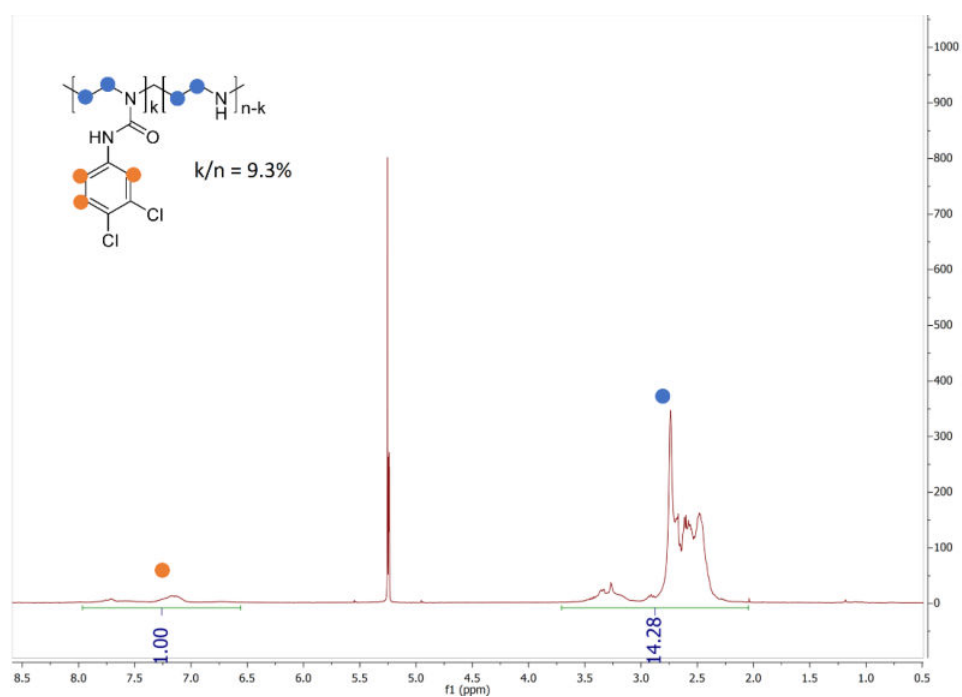


Figure S2. <sup>1</sup>H NMR spectra of 10%-functionalized PEI with the real calculated value of the functionalized mer content. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as the solvent.

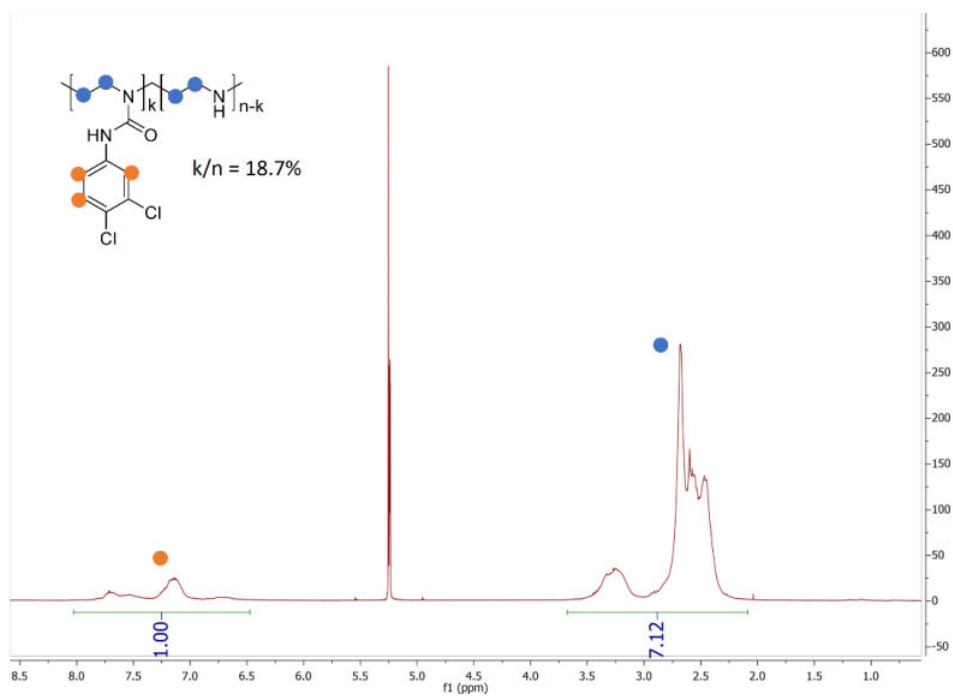


Figure S3.  $^1\text{H}$  NMR spectra of 20%-functionalized PEI with the real calculated value of the functionalized mer content.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  as the solvent.

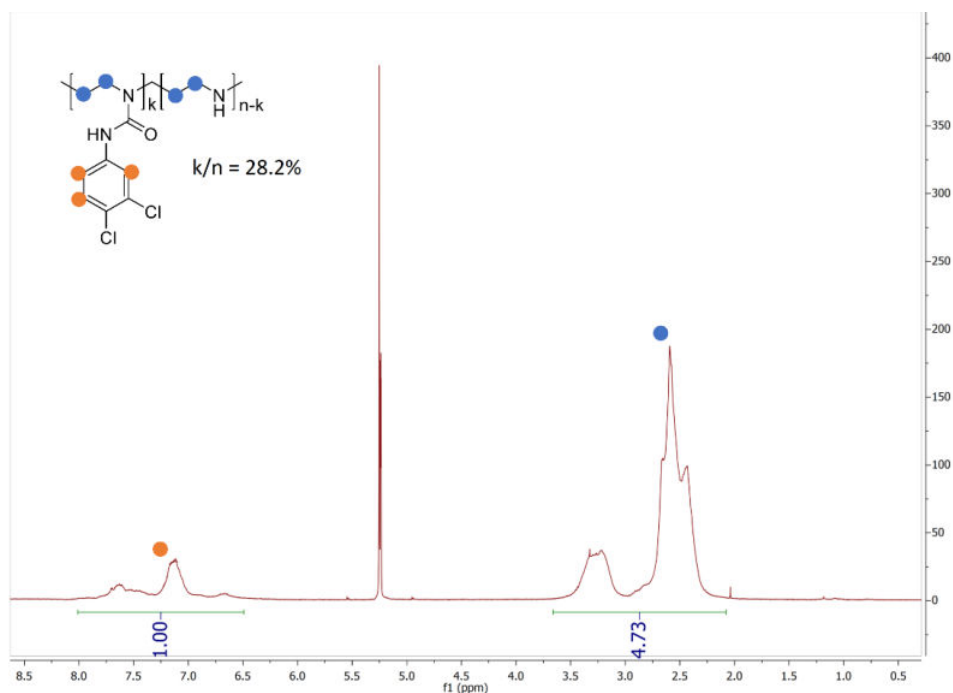


Figure S4.  $^1\text{H}$  NMR spectra of 30%-functionalized PEI with the real calculated value of the functionalized mer content.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  as the solvent.

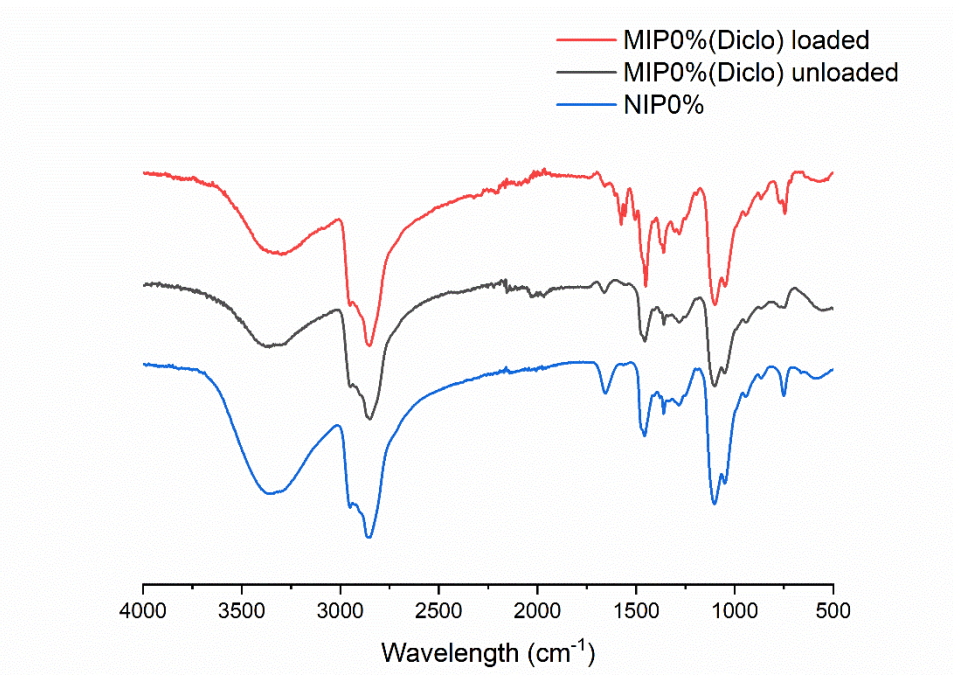


Figure S5. FT-IR spectra of NIP0%, MIP0%(Diclo) for both unloaded and template loaded samples.

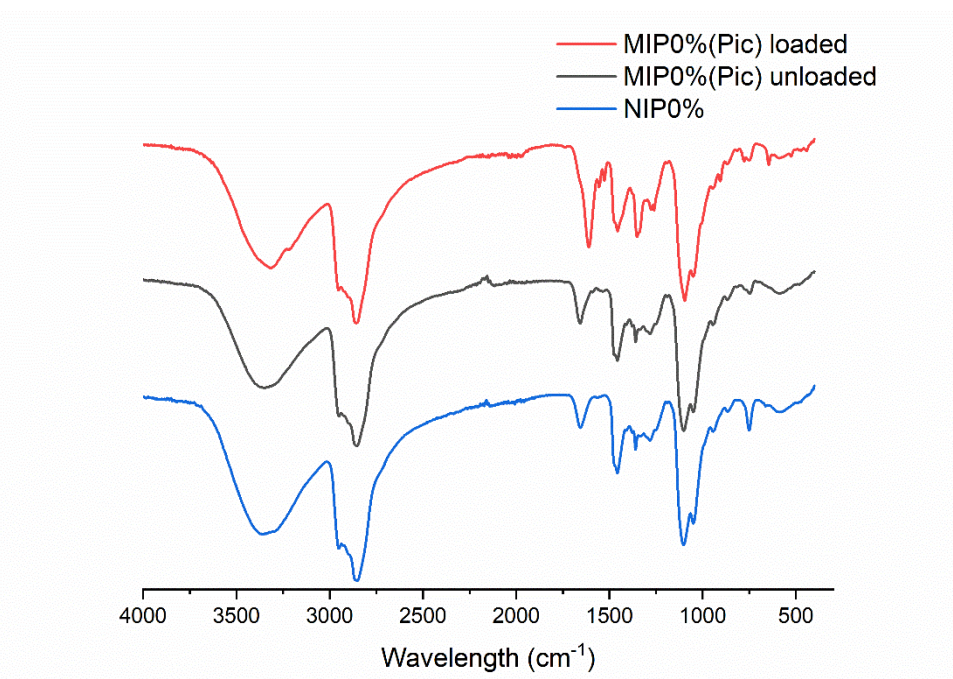


Figure S6. FT-IR spectra of NIP0%, MIP0%(Pic) for both unloaded and template loaded samples.

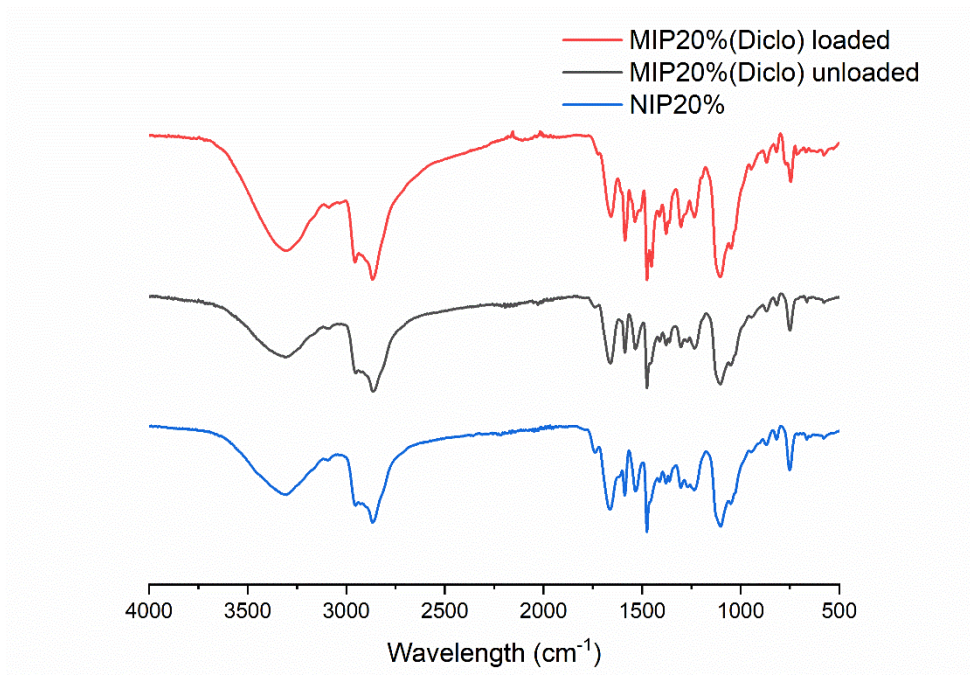


Figure S7. FT-IR spectra of NIP20%, MIP20%(Diclo) for both unloaded and template loaded samples.

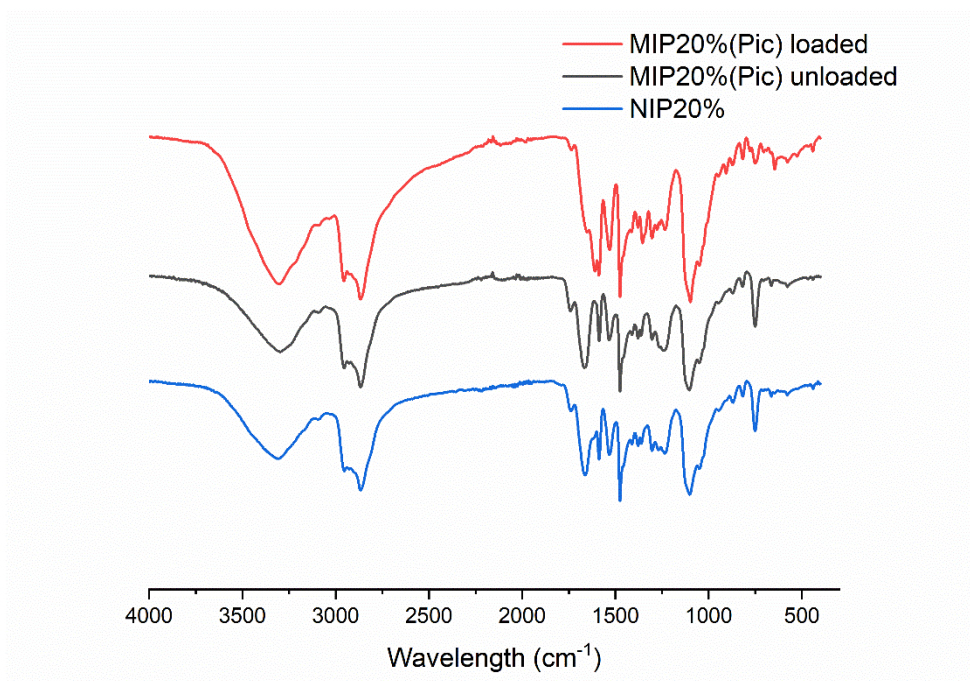


Figure S8. FT-IR spectra of NIP20%, MIP20%(Pic) for both unloaded and template loaded samples

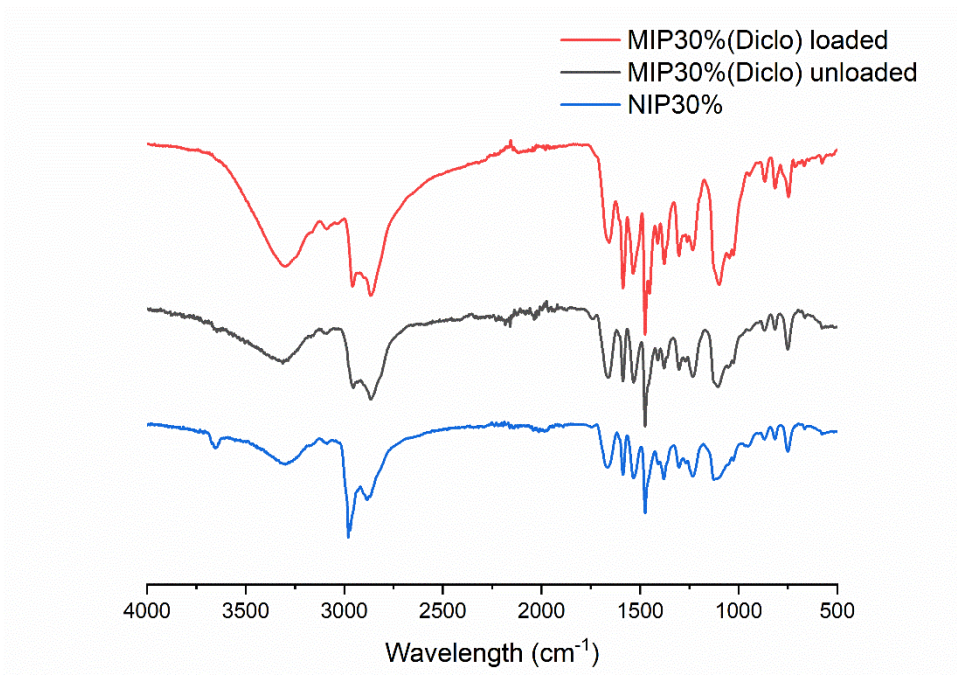


Figure S9. FT-IR spectra of NIP30%, MIP30%(Diclo) for both unloaded and template loaded samples

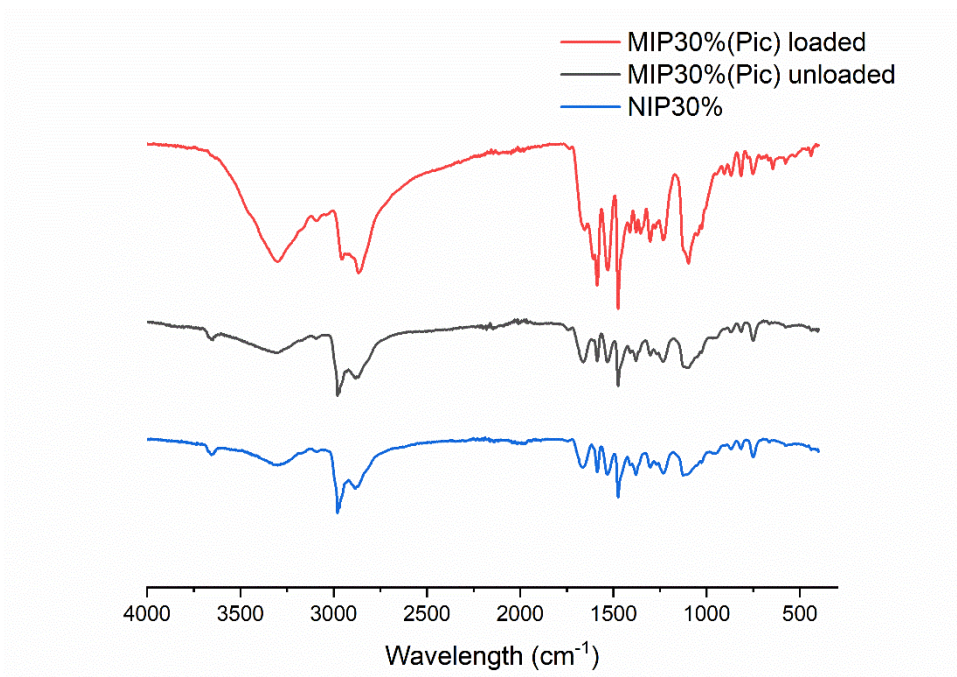


Figure S10. FT-IR spectra of NIP30%, MIP30%(Pic) for both unloaded and template loaded samples

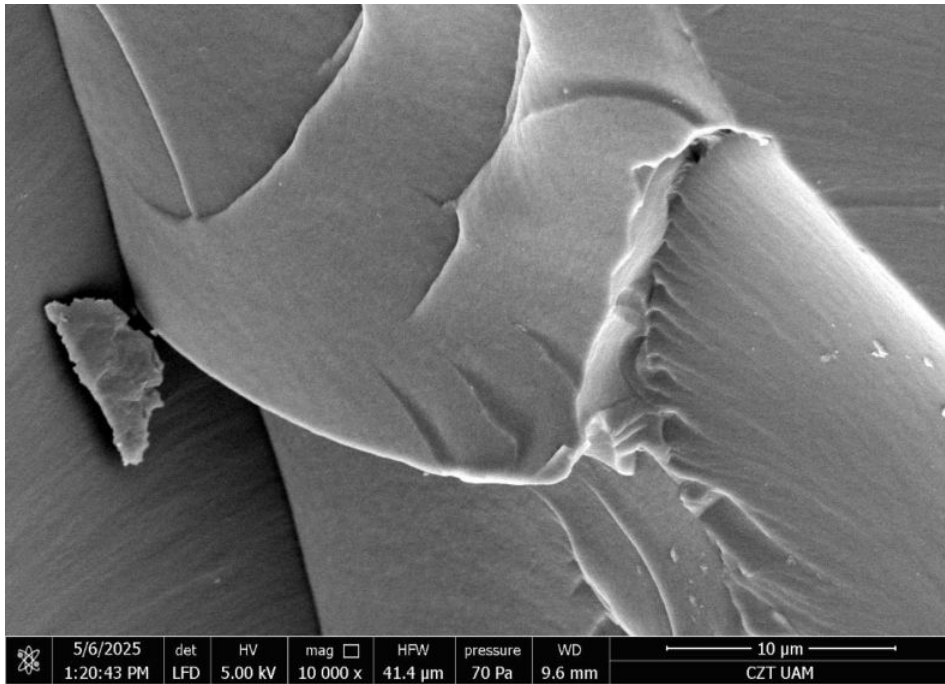


Figure S11. SEM image of MIP0%(Diclo)

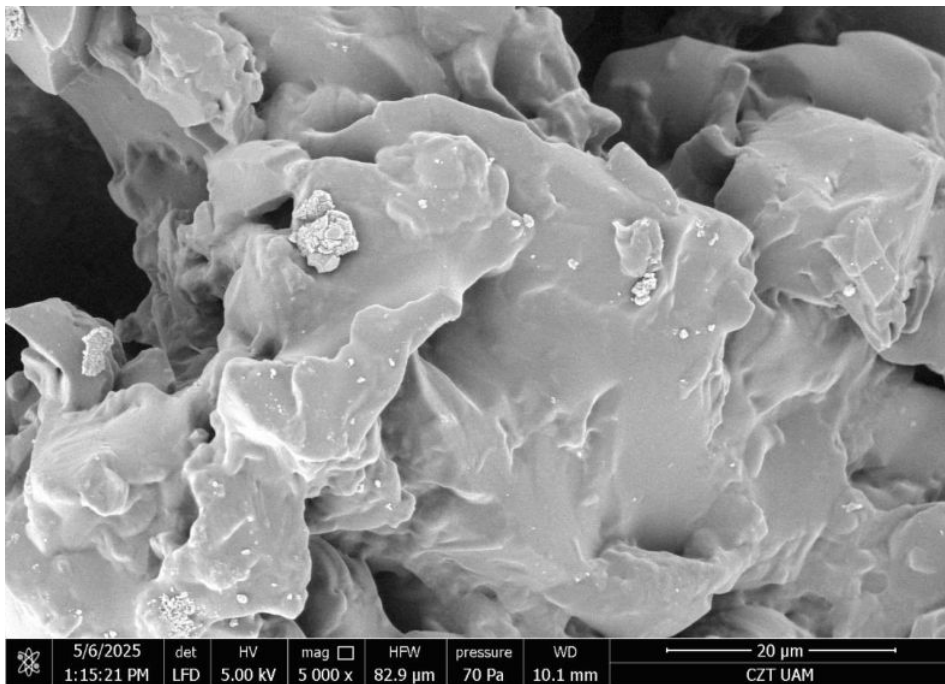


Figure S12. SEM image of MIP0%(Pic)

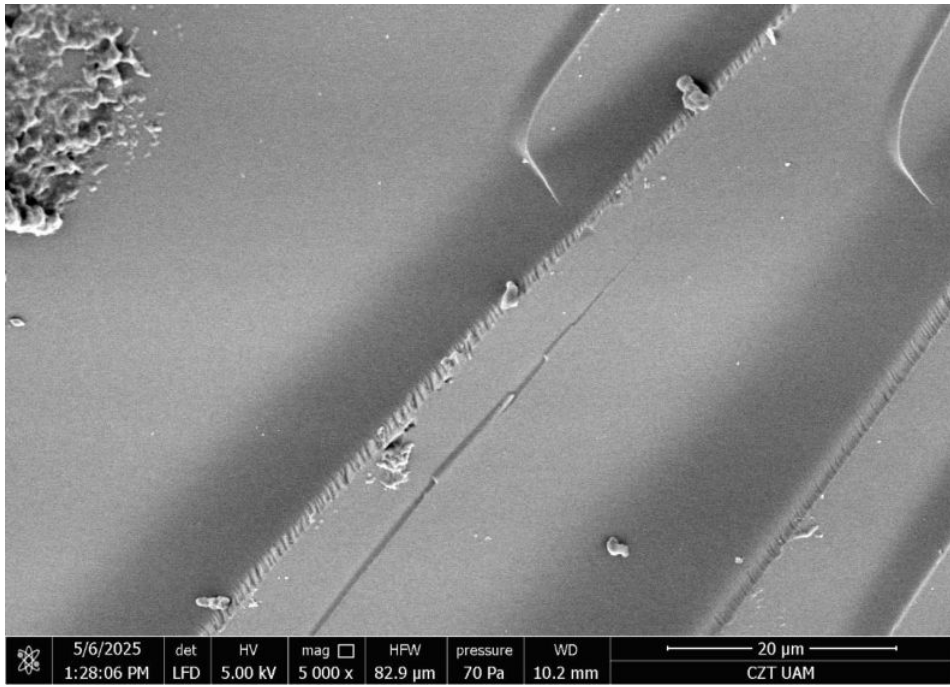


Figure S13. SEM image of MIP20%(Diclo)

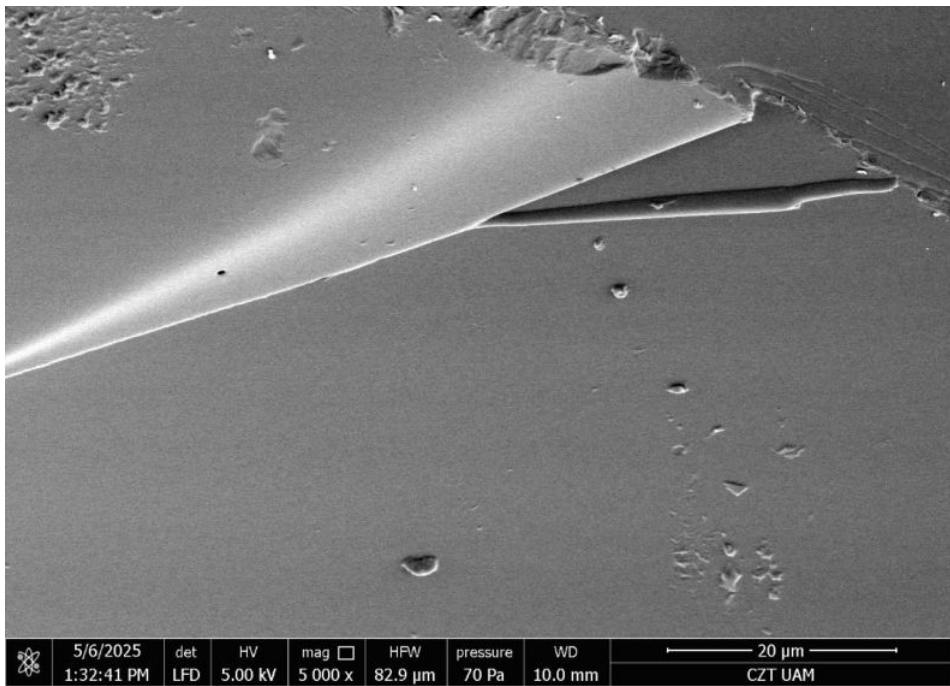


Figure S14. SEM image of MIP20%(Pic)

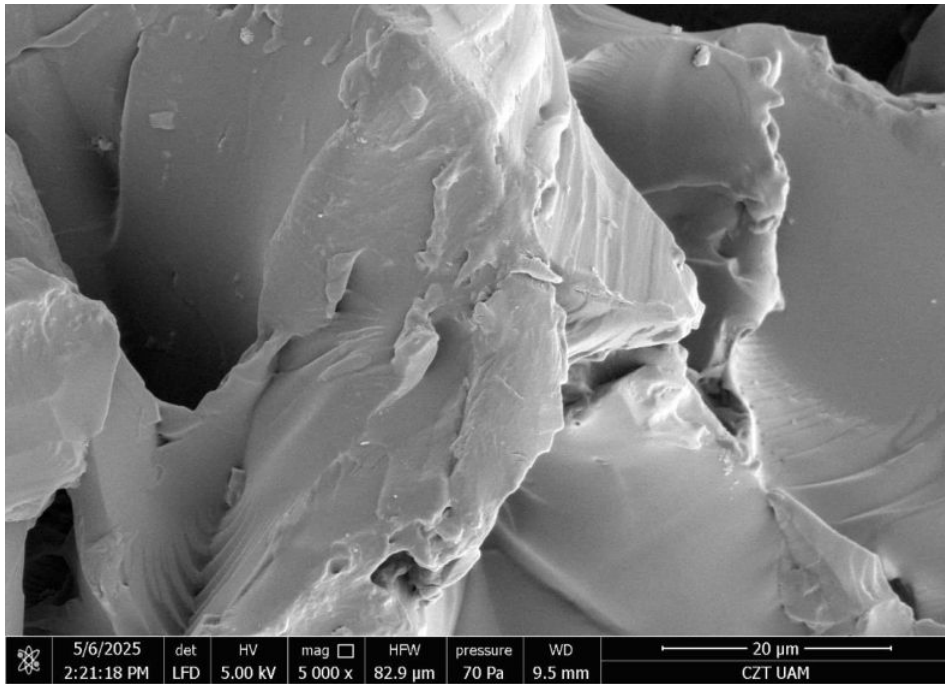


Figure S15. SEM image of MIP30%(Diclo)

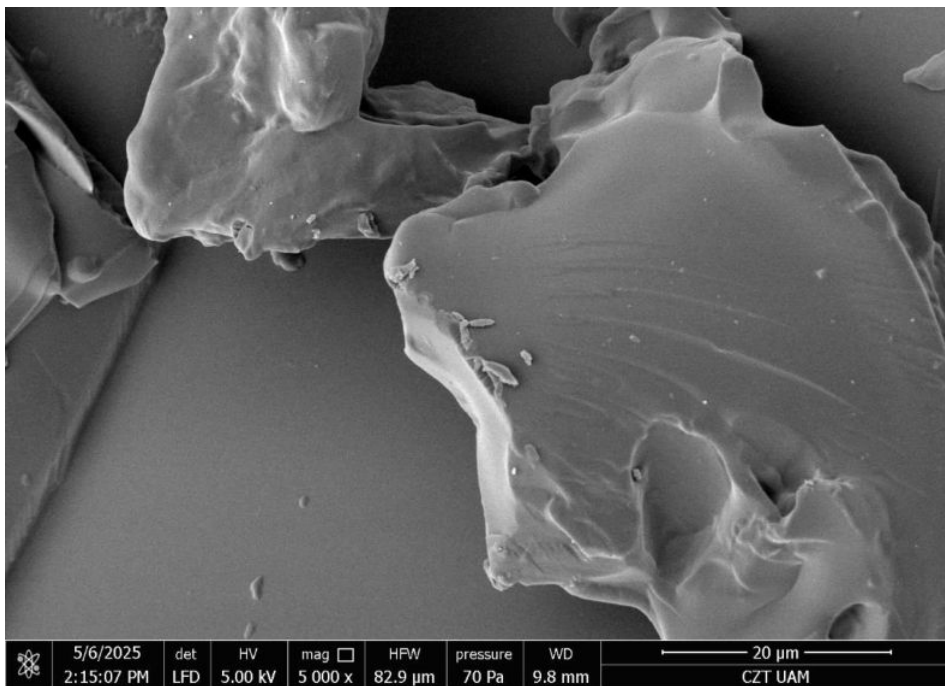


Figure S16. SEM image of MIP30%(Pic)

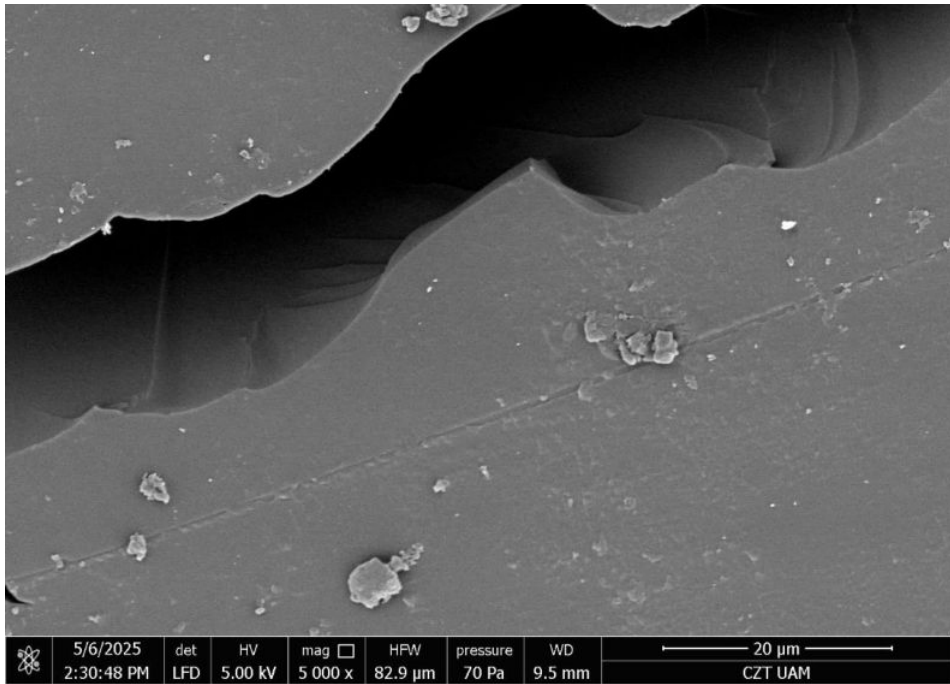


Figure S17. SEM image of NIP0%

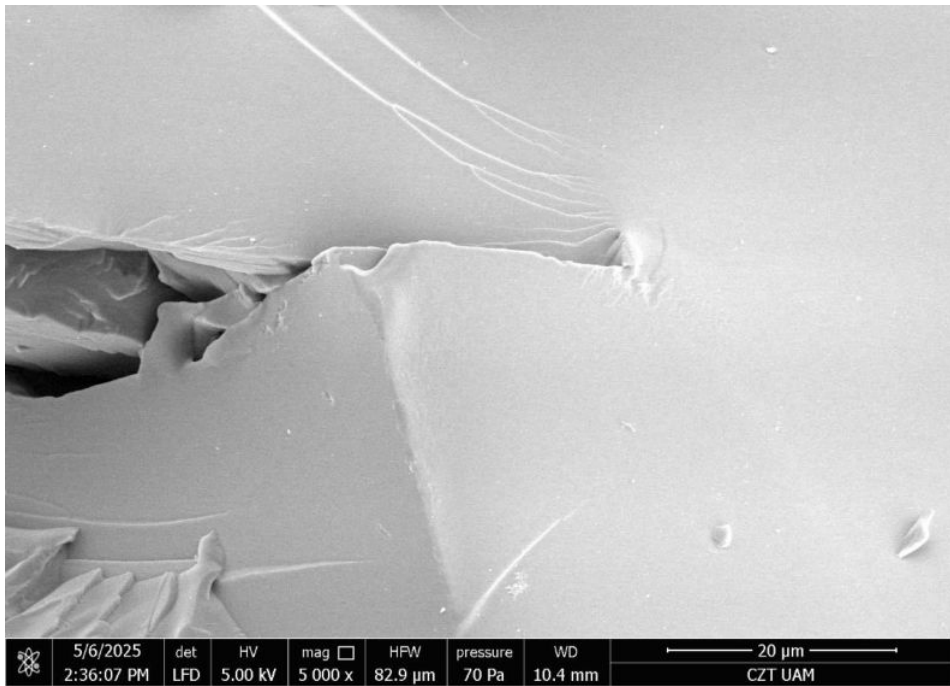


Figure S18. SEM image of NIP20%

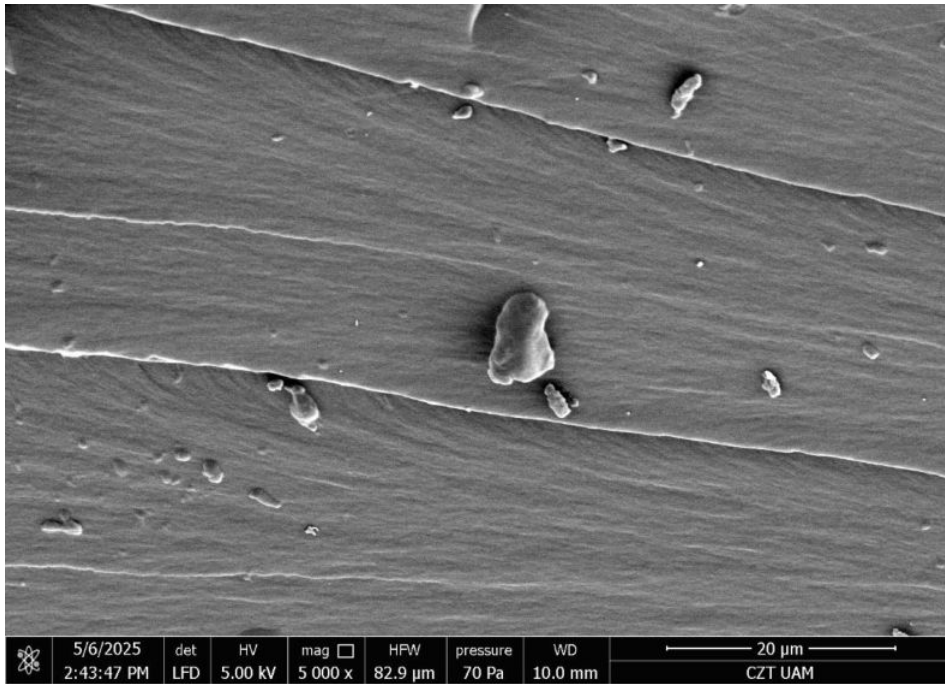


Figure S19. SEM image of NIP30%

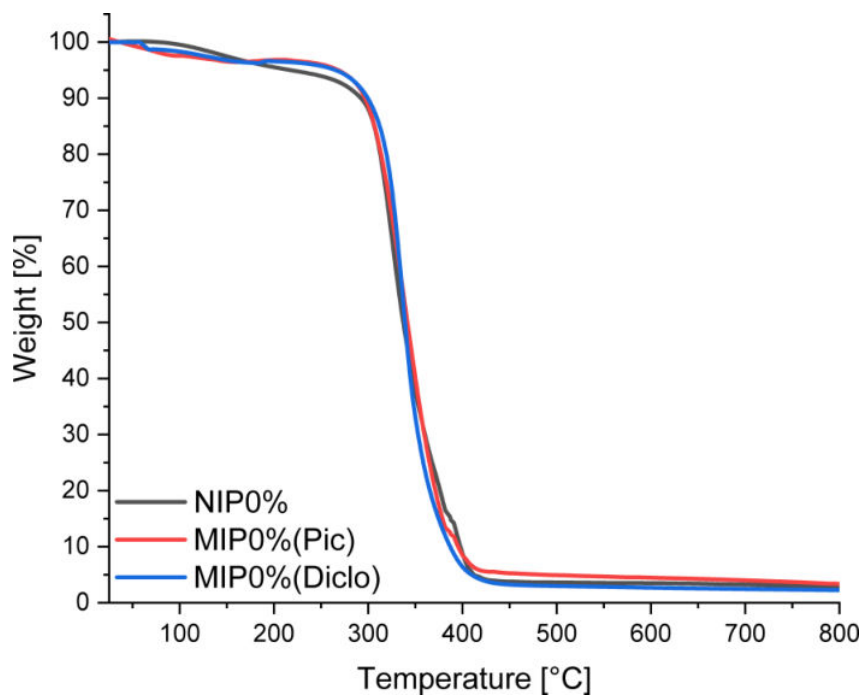


Figure S20. TGA results of NIP0%, MIP0%(Pic) and MIP0%(Diclo).

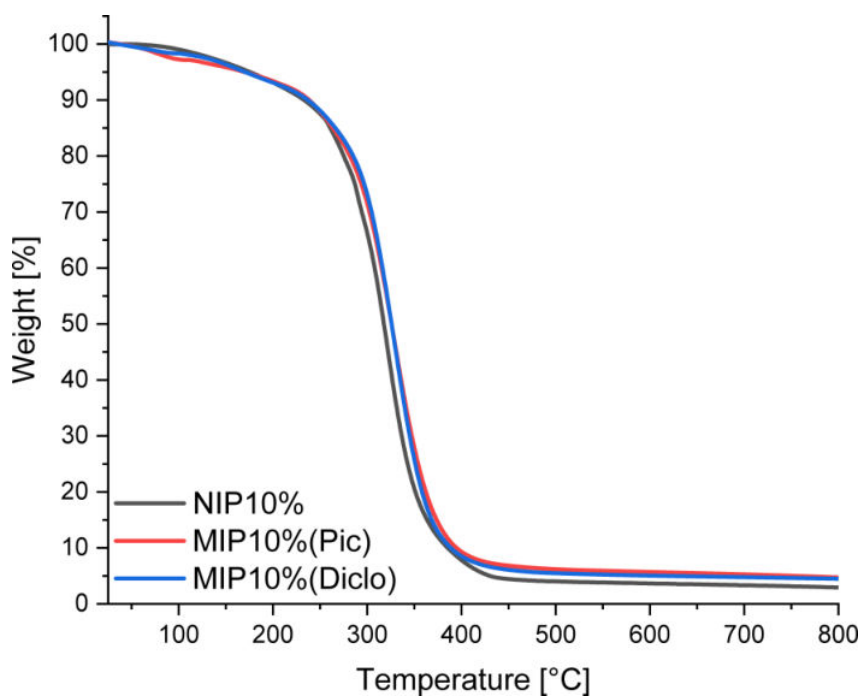


Figure S21. TGA results of NIP10%, MIP10%(Pic) and MIP10%(Diclo).

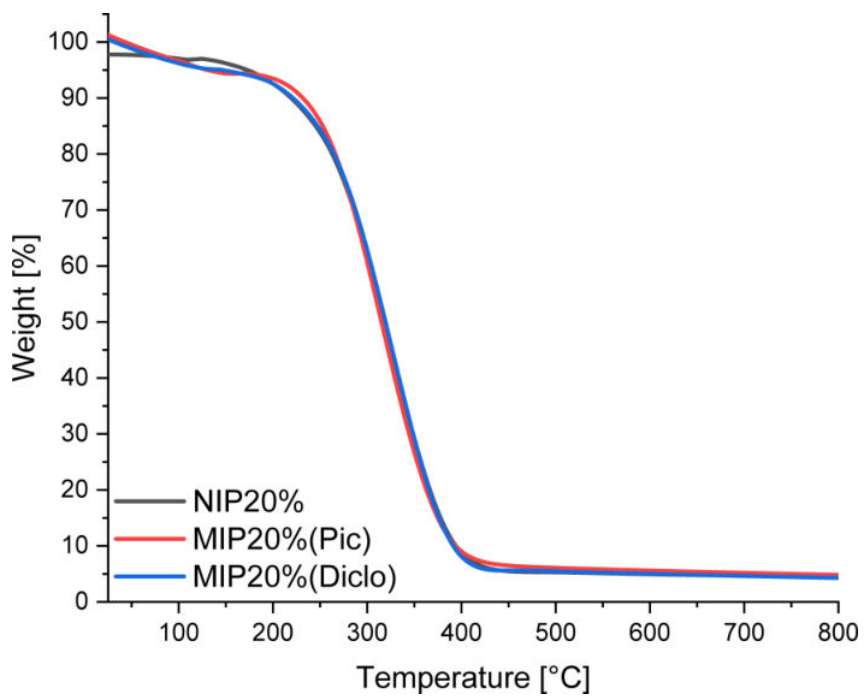


Figure S22. TGA results of NIP20%, MIP20%(Pic) and MIP20%(Diclo).

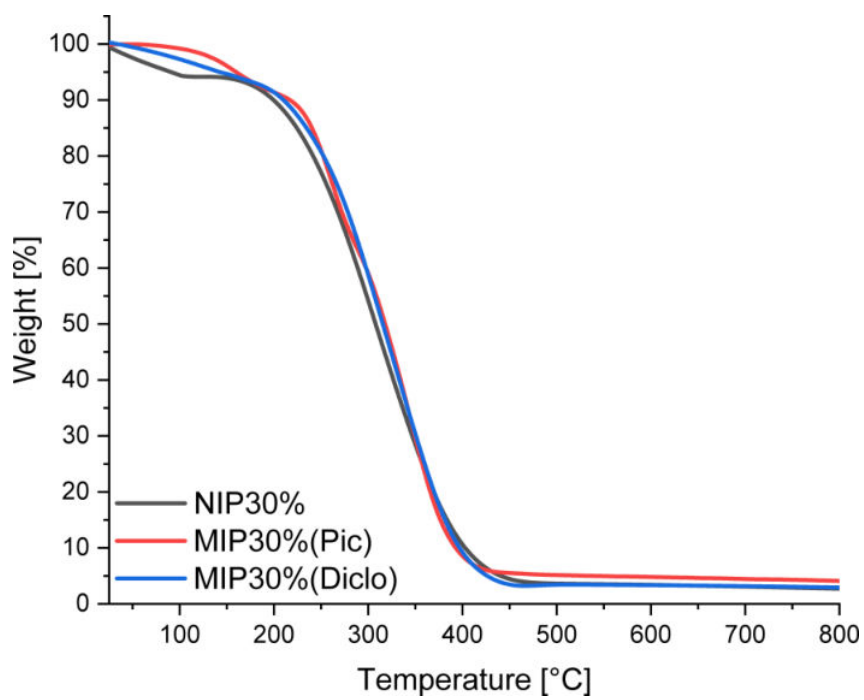


Figure S23. TGA results of NIP30%, MIP30%(Pic) and MIP30%(Diclo).