

# 双功能基聚倍半硅氧烷的合成及其对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^+$ 的吸附性能研究

王柄翔,刘同河,汪佳璇,吴开彦,牛余忠

(鲁东大学 化学与材料科学学院,山东 烟台 264039)

**摘要:**本文采用溶胶凝胶法,通过酸催化水解、碱催化缩合合成了含氮、硫双功能基的聚倍半硅氧烷(ASPSS),研究了其对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附性能;并探究了溶液 pH 值、时间、温度、金属离子初始浓度等因素对吸附性能的影响。结果表明:ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  均表现出良好的吸附性能,在 pH 值为 6 时吸附性能最佳;对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附分别在 360 min 和 270 min 达到平衡,动力学吸附过程符合拟二级动力学模型且液膜扩散为控速步骤;等温吸附数据表明,ASPSS 对两种金属离子的吸附量随温度和金属离子浓度的增大而增大,吸附过程符合 Langmuir 模型,为单分子层吸附;热力学参数表明,ASPSS 对两种金属离子的吸附过程均为自发进行的、吸热、熵增的过程。本研究为水体中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的高效脱除提供了一种高效吸附剂,在滨海生态环境保护领域具有潜在应用价值。

**关键词:**双功能基聚倍半硅氧烷;合成;吸附性能; $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^+$

**中图分类号:**0647.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-8020(2023)04-0335-09

胶东半岛高端产业聚集区是中国沿海高端产业最密集的区域之一,重点发展装备制造、特种纤维及复合材料、特种金属材料及制品等 10 大高新技术产业,也是轻工、纺织、机械、化工、冶金、现代农业、海洋牧场等传统产业的聚集地。化工、冶金、电子电镀、养殖等领域不可避免地产生大量的重金属离子,特别是电镀、电子、电池等行业排放的废水中含有大量  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$ ,对滨海生态环境和人类健康造成重大的伤害<sup>[1]</sup>。《中国海洋生态环境状况公报》数据<sup>[2]</sup>显示,2022 年全国入海的直排海污染源污水排放量高达 75 万 t 以上,其中山东省直排海污染源污水中  $\text{Hg}^{2+}$  的排放量达 115.1 kg,占沿海 11 个省(区、市)  $\text{Hg}^{2+}$  的排放总量的 34%,使沿海水养殖业遭受巨大损失。重金属离子无法降解并可通过食物链在生物体内积累,过多摄入  $\text{Hg}^{2+}$  会对人体消化系统、中枢神经系统和肾脏造成严重损害,而  $\text{Ag}^+$  则会使肝脏和肾脏产生不良反应,对人类健康造成严重破坏<sup>[3-4]</sup>。因此,高效去除水体中的  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  对保护环境安全和人类健康具有重要意义。

吸附法因成本低、操作简单而被广泛应用<sup>[5]</sup>。在众多吸附剂中,聚倍半硅氧烷因比表面积大、功能基团丰富以及化学稳定性强等优点被广泛应用于吸附分离领域<sup>[6]</sup>。目前主要通过表面化学修饰的方法在聚倍半硅氧烷表面引入功能基团来提高其对金属离子的吸附分离性能。例如,He 等<sup>[7]</sup>将乙烯基多面体低聚倍半硅氧烷聚合在磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面,然后通过 3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇对其进行功能化实现了对水体中  $\text{Hg}^{2+}$  的高效去除。Ge 等<sup>[8]</sup>通过乙烯基聚倍半硅氧烷和二溴噻吩的一步 Heck 反应制备了二溴噻吩桥联聚倍半硅氧烷,所得材料对废水中的罗丹明 B、亚甲基蓝等染料以及  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  等金属离子具有良好的吸附性能。然而表面化学修饰易造成功能基分布不均、密度低及材料孔道堵塞等缺陷,难以实现对金属离子的高容量、高选择性吸附分离<sup>[9]</sup>。因此,通过简单方法制备具有优异吸附分离性能的多功能基聚倍半硅氧烷对解决重金属离子造成的水污染具有重要意义。为此,本文以 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)和 3-巯丙基三

收稿日期:2023-08-02;修回日期:2023-09-06

基金项目:国家自然科学基金(22278201);山东省高等学校青年创新团队人才引育计划;烟台市科技创新发展计划基础研究类重点项目(2022JCYJ030);烟台先进材料与绿色制造山东省实验室开放基金(AMGM2023F09)

通信作者简介:牛余忠(1982—),男,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为功能高分子。E-mail:niuyuzhong@ldu.edu.cn

甲氧基硅烷(MPTMS)为前驱体,通过一步连续的酸催化水解、碱催化缩合的溶胶凝胶法制备含氮、硫功能基的聚倍半硅氧烷(ASPSS),系统研究其对水中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附分离性能,并通过动力学和等温吸附模型揭示其吸附机理,为新型、高效吸附剂的大规模制备及其在水体中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  吸附分离领域的应用提供理论依据和技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

APTES、MPTMS 购买于南京优普化工有限公司,盐酸、氨水、氯化汞、硝酸银均购买于国药集团化学试剂有限公司。红外光谱(FTIR)测试采用美国尼高力公司的 Nicolet Is50 型红外光谱仪;通过德国 Elementar 公司 Vario EL cube 型元素分析仪(EA)对样品的氮、硫含量进行测定;采用德国

耐驰仪器公司 NETZSCH STA409PC 型热重分析仪对样品进行热重分析(TGA);采用美国麦克公司 ASAP 2460 型比表面积及孔隙度分析仪测定样品的比表面积及孔径(BET);样品形貌通过日本日立公司的 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM)进行表征;采用美国瓦里安公司 VARIAN AA240 型原子吸收分光光度计(AAS)对吸附前后金属离子浓度进行测定。

### 1.2 ASPSS 的合成

ASPSS 的合成路线见图 1。将 5.312 9 g (0.024 mol) APTES、4.713 6 g (0.024 mol) MPTMS 和 100 mL 去离子水加入到 250 mL 的单口烧瓶中,随后加入 0.1 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸;反应混合物在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、磁力搅拌下反应 5 h;随后加入 1 mL 5% 的氨水继续反应 5 h,反应结束后,离心得到白色沉淀,用去离子水洗涤数次,再用无水乙醇回流萃取 12 h,干燥得到 ASPSS。

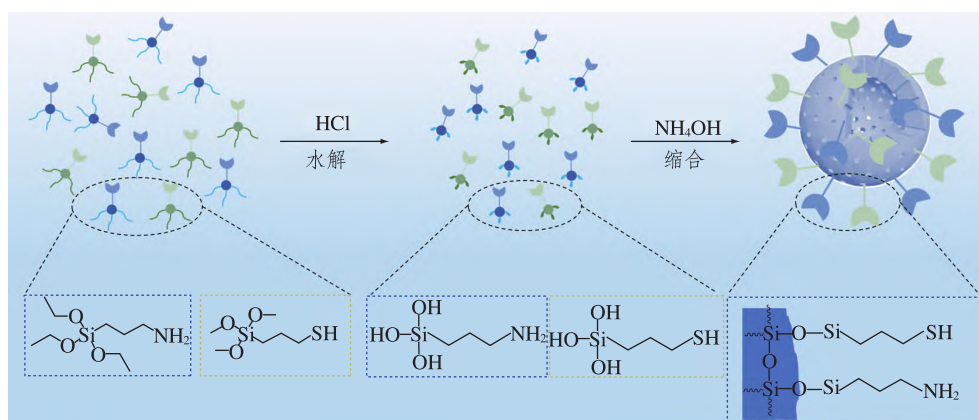


图 1 ASPSS 的合成路线

Fig.1 The synthetic diagram for ASPSS

### 1.3 ASPSS 对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^+$ 的吸附性能实验

#### 1.3.1 溶液 pH 值对吸附性能的影响实验

称取一系列 20 mg ASPSS 加入到 100 mL 碘量瓶中,分别加入 20 mL 浓度为  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  不同 pH 值的  $\text{Hg}^{2+}$  (或  $\text{Ag}^+$ ) 溶液(pH 值分别为 1、2、3、4、5、6)。将碘量瓶分别置于  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的恒温振荡器中振荡 12 h,然后采用 AAS 测定溶液中残余  $\text{Hg}^{2+}$  (或  $\text{Ag}^+$ ) 的浓度,再计算吸附量<sup>[10]</sup>,计算公式为

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W}, \quad (1)$$

式中:  $C_0$  和  $C$  分别为初始和吸附后浓度( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  代表溶液体积(L);  $W$  代表吸附剂质量(g)。

#### 1.3.2 吸附动力学实验

采用批实验法,称取一系列 20 mg ASPSS 加入到 100 mL 碘量瓶中,分别加入 20 mL 浓度为  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Hg}^{2+}$  溶液(或  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Ag}^+$  溶液,pH 值均为 6)。将碘量瓶置于  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的振荡器中振荡,在不同时间(10、20、30、40、50、60、75、90、105、120、150、180、210、270、395 和 450 min)取样并用 AAS 测定溶液中残余  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{Ag}^+$  的浓度,根据公式(1)计算不同时间吸附量,获得吸附量与时间的对应关系。

采用拟一级(PFO)和拟二级(PSO)动力学模型对吸附动力学数据进行拟合,以揭示 ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的动力学吸附机理。PFO 和 PSO 动力学方程<sup>[11]</sup>分别为:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t, \quad (2)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (3)$$

式中:  $q_e$  和  $q$  分别为平衡吸附量和  $t$  时吸附量 ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 分别为 PFO 和 PSO 动力学模型的速率常数。

通过 Boyed 液膜扩散模型(BFD)进一步探讨了动力学吸附机理,BFD 方程为<sup>[12]</sup>

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt), \quad (4)$$

式中:  $B$  为时间常数,  $n$  为整数,  $F$  为  $t$  时的吸附量  $q_t$  ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 与平衡时的吸附量  $q_e$  ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的比值。 $Bt$  值可由 Reichenberg 给出的相应  $F$  值进行查询<sup>[12]</sup>。利用  $Bt$  与  $t$  的拟合线可以确定吸附过程的控速步骤:若拟合线线性良好且通过原点,则粒内扩散为速率控制步骤;如果拟合线线性良好且不通过原点,则液膜扩散将主导吸附<sup>[12]</sup>。

### 1.3.3 吸附热力学实验

采用批实验法,称取一系列 20 mg ASPSS 加入到 100 mL 碘量瓶中,分别加入 20 mL 浓度为 0.002、0.003、0.005、0.006 和 0.008  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Hg}^{2+}$  溶液(或  $\text{Ag}^+$  溶液),溶液 pH 值均为 6。将上述碘量瓶分别置于 15、25 和 35  $^{\circ}\text{C}$  的振荡器中振荡 12 h,然后用 AAS 测定溶液中残留的  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{Ag}^+$  的浓度,根据公式(1)计算吸附量,获得吸附量与温度、 $\text{Hg}^{2+}$ (或  $\text{Ag}^+$ )初始浓度的对应关系。

为了探讨等温吸附机理,采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对等温吸附数据进行分析,其线性方程<sup>[13]</sup>为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}, \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n}, \quad (6)$$

式中:  $C_e$  为平衡时溶液的浓度( $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ );  $q_e$  和  $q_m$  为平衡和饱和吸附量( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_L$  ( $\text{mL} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ) 和  $K_F$  ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附常数;  $n$  是常数。

为了判断吸附过程为物理吸附还是化学吸附过程,进一步采用 Dubinin-Radushkevich (D-R)

模型对等温吸附数据进行拟合,其表达式<sup>[14]</sup>为:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2, \quad (7)$$

其中:  $\beta$  为平均自由能的活度系数( $\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$ );  $\varepsilon$  为 Polanyi 位能( $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ ); 平均吸附自由能  $E$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 可通过  $\beta$  值进行计算:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}. \quad (8)$$

如果  $E$  值在 8 ~ 16  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间,说明吸附过程为化学吸附;否则吸附过程为物理吸附<sup>[14]</sup>。

对 ASPSS 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吉布斯自由能变化( $\Delta G$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、焓变( $\Delta H$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 和熵变( $\Delta S$ ,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 进行计算<sup>[15]</sup>,公式为

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (10)$$

式中,  $K_L$  是 Langmuir 常数,  $T$  是温度(K)。

### 1.3.4 吸附选择性实验

采用批实验法,称取一系列 20 mg 的 ASPSS 加入到 100 mL 碘量瓶中,分别加入 20 mL  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Pb}^{2+}$  混合离子溶液,其中,溶液 pH 值为 6,  $\text{Hg}^{2+}$  和混合离子的浓度均为 0.002  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将上述碘量瓶置于 25  $^{\circ}\text{C}$  的恒温振荡器中振荡 12 h,随后用 AAS 分别测定  $\text{Hg}^{2+}$  和共存金属离子的浓度,通过公式(1)分别计算对不同金属离子的吸附量,并计算选择性系数。对  $\text{Ag}^+$  的吸附选择性测试采用类似的方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ASPSS 的结构表征

通过 FTIR 对制备的 ASPSS 结构进行了初步表征,结果如图 2(a) 所示。从图 2(a) 中可以看出:1118  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 ASPSS 中 Si-O-Si 的不对称伸缩振动吸收峰;2931 和 2858  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是亚甲基的不对称和对称伸缩振动吸收峰<sup>[14]</sup>;3413  $\text{cm}^{-1}$  处出现的较宽的吸收峰是由于  $\text{NH}_2$  的伸缩振动产生的,而 1438  $\text{cm}^{-1}$  处较弱的吸收峰则是由于 N-H 的弯曲振动产生<sup>[16]</sup>。由于 ASPSS 中存在大量的 Si-O-Si 骨架,因而其吸收峰较强,使得 SH 在 2555  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰相对较弱。进一步通过 EA 对 ASPSS 中的氮、硫元素含量进行了分析,ASPSS 中氮、硫元素的含量占比分别为 3.50% 和 16.06%,相当于 2.50 和



$5.02 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。EA 分析结果表明 ASPSS 中含有丰富的氮、硫元素,进一步证明 ASPSS 的成功合成。

通过 TGA 对 ASPSS 的热稳定性进行了测定,结果如图 2(b) 所示。ASPSS 的热失重曲线可分为三个阶段:第一阶段在  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,失重率为  $3.39\%$ ,主要是由于 ASPSS 本身物理吸附的水分子蒸发而造成的失重;第二阶段失重出现在  $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内,主要是由于 ASPSS 表面硅羟基的缩合脱水造成,失重率为  $2.00\%$ <sup>[12]</sup>;第三个阶段出现在  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,ASPSS 的失重随着氨基和巯基的分解而急剧下降<sup>[17]</sup>,最

终失重率为  $40.66\%$ 。结果表明,所制备的 ASPSS 具有良好的热稳定性,可在  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  以下较广泛的温度范围应用。

通过 BET 对 ASPSS 的比表面积和孔结构进行了分析,其  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线如图 2(c) 所示。根据 IUPAC 分类,ASPSS 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线均属于 IV 型、回滞环为 H3 型,表明 ASPSS 具有介孔结构<sup>[18]</sup>。ASPSS 的比表面积、孔体积和孔半径分别为  $1.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  和  $12.30 \text{ nm}$ 。利用 SEM 对 ASPSS 的形貌进行表征,结果如图 2(d) 所示。从图 2(d) 中可以观察到 ASPSS 呈球形,平均直径大约为  $4.77 \text{ }\mu\text{m}$  左右。

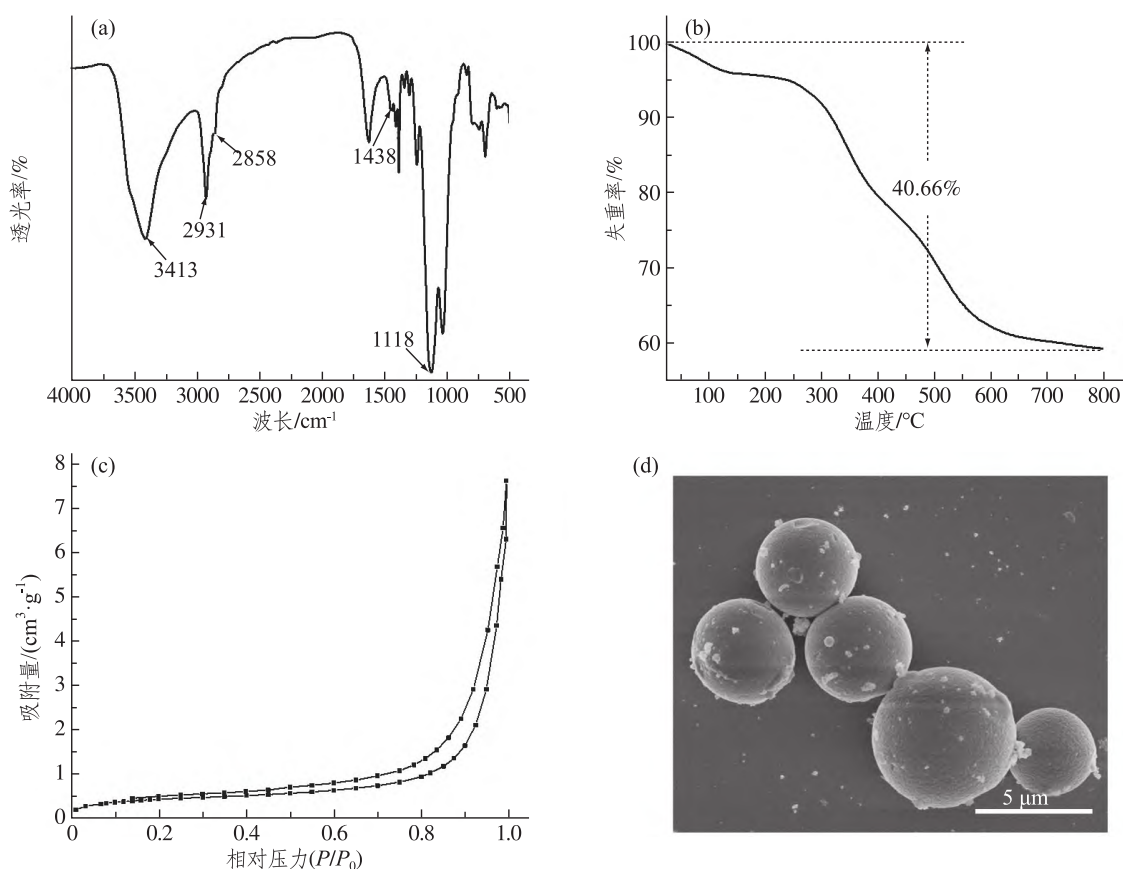


图 2 ASPSS 的红外谱图(a)、热重曲线(b)、 $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线(c)和扫描电镜图(d)

Fig.2 The FTIR spectra(a), TGA curves(b),  $\text{N}_2$  adsorption-desorption plots(c) and SEM images(d) of ASPSS

## 2.2 ASPSS 对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^+$ 的吸附性能分析

### 2.2.1 溶液 pH 值对吸附 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^+$ 的影响

溶液 pH 值可以影响金属离子在溶液中的存在形式以及吸附剂表面功能基的电荷结构,从而影响吸附性能<sup>[19]</sup>,溶液 pH 值对 ASPSS 吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的影响如图 3 所示,ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$

的吸附量随溶液 pH 值的增加而增加,最佳吸附是在 pH 值为 6 时。当溶液 pH 值为 1 时,ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附量分别为  $0.03$  和  $0.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;而当溶液 pH 值增加到 6 时,其对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附量增大至  $0.52$  和  $1.22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,分别增加了 16.33 倍和 5.55 倍。在溶液 pH 值较低时,溶液中大量的  $\text{H}^+$  会使 ASPSS 表面的氨基、巯基质子

化,与正电荷的 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>之间存在较强的静电斥力,阻止了金属离子与 ASPSS 的接触,因此吸附量较低;随着溶液 pH 值进一步增大,功能基的质子化程度减弱,从而有更多的氨基、巯基可以与 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>结合,使 ASPSS 的吸附量提升。但当溶液 pH 值大于 6 时,Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>会逐渐水解而产生沉淀,不利于吸附,因此在此条件下的吸附性能未做研究<sup>[20]</sup>。

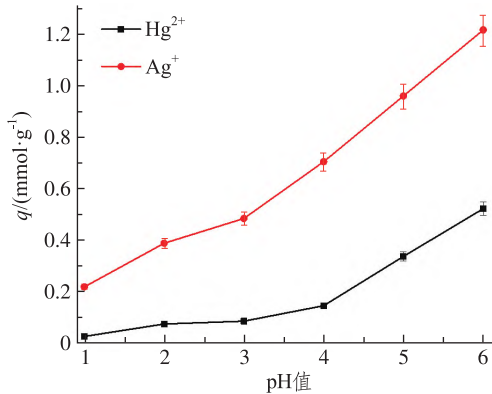


图 3 溶液 pH 值对 ASPSS 吸附 Ag<sup>+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>性能的影响  
Fig.3 The effect of pH on the adsorption performance of ASPSS for Ag<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup>

### 2.2.2 对 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>的吸附动力学

ASPSS 对 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>的吸附动力学如图 4 所示。ASPSS 对 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>的吸附速率呈现出先快后慢,逐渐达到平衡的趋势。ASPSS 对 Hg<sup>2+</sup>的吸附在 360 min 时达到吸附平衡,平衡吸附量为 0.65 mmol·g<sup>-1</sup>,在前 90 min 内吸附速率较快,吸附量可达到 0.53 mmol·g<sup>-1</sup>,占平衡时吸附量的 81.54%;随后,吸附速率逐渐减缓,直至达到吸附平衡。同样,ASPSS 对 Ag<sup>+</sup>的吸附在 270 min 时达到吸附平衡,平衡吸附量为 1.02 mmol·g<sup>-1</sup>,前 180 min 内吸附速率较快,吸附量可达到 0.96 mmol·g<sup>-1</sup>,占平衡时吸附量的 94.12%;随后,吸附速率逐渐减缓,直到达到吸附平衡。由于 ASPSS 表面含有大量的吸附位点且溶液中 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>浓度较高,使得 ASPSS 能够快速捕捉 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>,因此初始阶段吸附速度较快。随着吸附的进行,吸附剂表面

可用的吸附位点及溶液中金属离子逐渐减少,导致吸附速率下降<sup>[20]</sup>。

PSO 动力学模型拟合结果如图 5 所示,PFO 和 PSO 动力学模型拟合参数见表 1。从图 5 中可以直观地看出 PSO 模型对动力学数据拟合的线性关系良好。从表 1 可以看出,由 PSO 模型拟合得到的相关系数 R<sub>2</sub><sup>2</sup> 值均高于相应的由 PFO 模型拟合得到的 R<sub>1</sub><sup>2</sup> 值,表明 PSO 模型更适合描述 ASPSS 对 Hg<sup>2+</sup>和 Ag<sup>+</sup>的吸附动力学。此外,由 PSO 模型计算得到的平衡吸附量(q<sub>e,cal</sub>)与实验值(q<sub>e,exp</sub>)更符合,进一步证实了 PSO 模型的合理性。

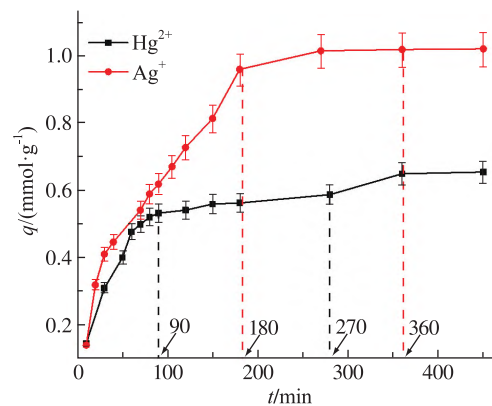


图 4 ASPSS 对 Ag<sup>+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>的吸附动力学曲线  
Fig.4 The adsorption kinetics of ASPSS for Ag<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup>

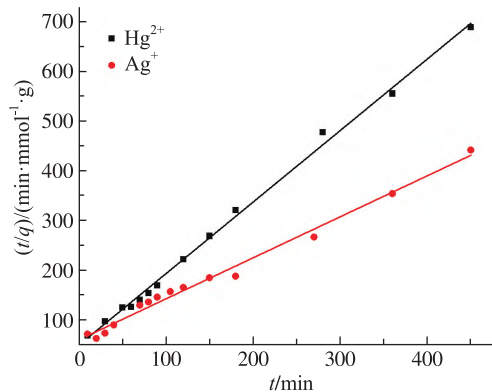


图 5 ASPSS 对 Ag<sup>+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>的拟二级动力学曲线  
Fig.5 The kinetics of PSO model of ASPSS for Ag<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup>

表 1 PFO 和 PSO 模型拟合参数  
Tab.1 The fitting parameters of PFO and PSO models

金属离子	q <sub>e,exp</sub> /(mmol·g <sup>-1</sup> )	PFO			PSO		
		k <sub>1</sub> /(min <sup>-1</sup> )	q <sub>e,cal</sub> /(mmol·g <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> /(g·mmol <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	q <sub>e,cal</sub> /(mmol·g <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
Ag <sup>+</sup>	1.02	0.018 1	1.53	0.948 2	0.679 0	1.21	0.988 6
Hg <sup>2+</sup>	0.65	0.010 1	0.41	0.836 1	2.065 2	0.70	0.996 5

BFD 模型拟合结果如表 2 所示,所有拟合线均呈良好线性关系且不过原点,说明 ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附过程中液膜扩散为控速步骤。

表 2 BFD 模型拟合参数  
Tab.2 The fitting parameters of BFD model

金属离子	线性方程	截距误差	$R^2$
$\text{Ag}^+$	$Bt=0.3906t+0.0458$	0.0200	0.9856
$\text{Hg}^{2+}$	$Bt=0.3202t-0.1656$	0.0344	0.9468

### 2.2.3 对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^+$ 的吸附热力学

ASPSS 在不同温度下对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的等温吸附曲线如图 6(a) 和 (b) 所示。由图 6 可以看出, ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附量均随温度和金属离子初始浓度的升高而增大。例如,当  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的初始浓度为  $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  时,

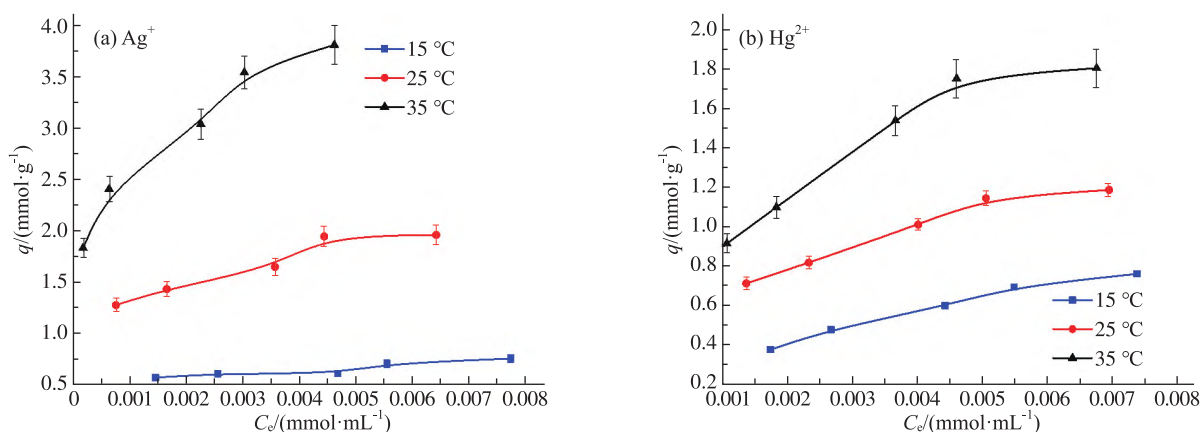


图 6 ASPSS 对  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的等温吸附曲线

Fig.6 The adsorption isotherm of ASPSS for  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Hg}^{2+}$

Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数如表 3 所示,由 Langmuir 模型拟合得到的相关系数  $R_L^2$  均大于由 Freundlich 模型拟合得到的相关系数  $R_F^2$ ,说明 ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附均符合 Langmuir 模型,吸附过程为单分子层吸附行为<sup>[22]</sup>。

D-R 模型拟合结果如表 4 所示,计算所得 E 值均在  $8 \sim 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间,说明 ASPSS 对  $\text{Ag}^+$

ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附量分别为  $0.65$  和  $0.23 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;在相同浓度下当温度升至  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  时,ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附量升至  $1.81$  和  $3.75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,较  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  时分别提升了  $178.46\%$  和  $1530.43\%$ 。对于浓度的影响,在  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  时,当  $\text{Hg}^{2+}$  的初始浓度从  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加至  $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附量从  $0.92 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  增加到  $1.81 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;相同条件下,当  $\text{Ag}^+$  的初始浓度从  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加至  $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,ASPSS 对  $\text{Ag}^+$  的吸附量从  $1.72 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  增加到  $3.75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。增加浓度对吸附性能的提升主要是由于高浓度下存在更多的  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{Ag}^+$ ,有利于与 ASPSS 结合而被吸附,因此吸附量增大。温度升高促使吸附性能提升表明吸附过程是吸热的<sup>[21]</sup>。

和  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附为化学吸附<sup>[14]</sup>。

计算所得热力学参数列于表 5。由表 5 可知:吸附过程  $\Delta G$  均为负值且随温度升高而减小,表明吸附为自发进行的过程,高温有利于吸附过程的进行; $\Delta H$  和  $\Delta S$  均大于  $0$ ,表明吸附过程为吸热、熵增的过程。

表 3 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数  
Tab.3 The fitting parameters of Langmuir and Freundlich models

金属离子	实验温度/ $^\circ\text{C}$	Langmuir			Freundlich		
		$q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{mL} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$R_L^2$	$K_F/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$n$	$R_F^2$
$\text{Ag}^+$	15	0.81	1 106.33	0.967 6	1.55	6.38	0.725 4
	25	2.16	1 374.07	0.982 8	5.76	4.70	0.918 7
	35	4.05	2 400.39	0.984 0	12.49	4.48	0.983 9
$\text{Hg}^{2+}$	15	1.13	276.78	0.991 2	8.94	2.02	0.990 7
	25	1.47	600.35	0.989 0	6.53	2.96	0.973 2
	35	2.32	555.73	0.987 0	14.35	2.48	0.965 0

表4 D-R模型拟合参数  
Tab.4 The fitting parameters of D-R model

金属离子	实验温度/°C	线性方程	$q_m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$\beta$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$
$\text{Ag}^+$	15	$y = -0.002 3x - 0.009 4$	0.99	0.002 3	14.74	0.695 3
	25	$y = -0.002 8x + 1.108 3$	3.03	0.002 8	13.32	0.903 9
	35	$y = -0.002 4x + 1.765 7$	5.85	0.002 4	14.43	0.972 0
$\text{Hg}^{2+}$	15	$y = -0.007 6x + 0.801 8$	2.23	0.007 6	8.11	0.994 3
	25	$y = -0.004 7x + 0.908 7$	2.48	0.004 7	10.31	0.971 9
	35	$y = -0.005 2x + 1.485 9$	4.42	0.005 2	9.83	0.971 5

表5 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  吸附的热力学参数  
Tab.5 The thermodynamic parameters for the adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$

金属离子	$T/\text{K}$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{Ag}^+$	288.15	-16.64		
	298.15	-18.22	28.78	157.63
	308.15	-19.79		
$\text{Hg}^{2+}$	288.15	-13.75		
	298.15	-15.18	27.24	142.27
	308.15	-16.60		

ASPSS 与其它聚倍半硅氧烷吸附剂对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  吸附性能的对比如列于表6。相比于其它吸附剂,ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附量更高。例如,ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  的最大吸附量是巯基功能化的聚倍半硅氧烷和二硫醇功能化的聚倍半硅氧烷的 6.13 倍和 2.94 倍;ASPSS 对  $\text{Ag}^+$  的最大吸附量

( $2.16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 相比于二溴噻吩桥联聚倍半硅氧烷( $0.70 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和二硫醇功能化聚倍半硅氧烷( $0.93 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 分别增加了 208.58% 和 132.26%。结果表明,ASPSS 在水体中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附分离领域具有潜在的应用价值。

表6 最大吸附量对比

Tab.6 The comparison of the maximum adsorption capacity

金属离子	吸附剂	最大吸附量/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	参考文献
$\text{Hg}^{2+}$	ASPSS	1.47	本文
	氨基和巯基聚倍半硅氧烷涂覆芳纶纤维	1.54	[23]
	多胺桥联聚倍半硅氧烷	1.07	[24]
	聚倍半硅氧烷-卟啉多孔聚合物	0.96	[25]
	二硫醇功能化聚倍半硅氧烷	0.50	[7]
	二溴噻吩桥联聚倍半硅氧烷	0.24	[8]
	巯基功能化聚倍半硅氧烷	0.24	[26]
$\text{Ag}^+$	ASPSS	2.16	本文
	聚倍半硅氧烷-卟啉多孔聚合物	2.13	[25]
	二硫醇功能化聚倍半硅氧烷	0.93	[7]
	二溴噻吩桥联聚倍半硅氧烷	0.70	[8]

#### 2.2.4 对 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Ag}^+$ 的吸附选择性

吸附选择性是评价吸附剂性能的一个重要指标。以  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等离子为共存离子,研究了 ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附选择性。选择性系数计算公式为:

$$K = \frac{q_1}{q_2}, \quad (11)$$

式中, $K$  为吸附剂的选择性吸附系数, $q_1(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$  是在二元体系中吸附剂对  $\text{Hg}^{2+}$  (或  $\text{Ag}^+$ ) 的吸附量, $q_2(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$  为在二元体系中吸附剂对其它

离子的吸附量。计算结果如表7所示,从表中可以看出:ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  具有优异的吸附选择性能,特别是当  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  存在时,ASPSS 可以 100% 选择性吸附  $\text{Hg}^{2+}$ ; 当  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  存在时,ASPSS 可以 100% 选择性吸附  $\text{Ag}^+$ 。ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  具有良好的吸附选择性主要是由于氨基和巯基对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的结合力强于对其它金属离子<sup>[27]</sup>。因此 ASPSS 在选择性吸附  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  方面具有实际应用价值。



表 7 对  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附选择性Tab.7 The adsorption selectivity for  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Hg}^{2+}$ 

混合体系	金属离子	吸附量/(mmol·g <sup>-1</sup> )	选择性系数
$\text{Ag}^+$ - $\text{Co}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	1.20	$\infty$
	$\text{Co}^{2+}$	0.00	
$\text{Ag}^+$ - $\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	1.08	$\infty$
	$\text{Pb}^{2+}$	0.00	
$\text{Ag}^+$ - $\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	1.08	$\infty$
	$\text{Zn}^{2+}$	0.00	
$\text{Ag}^+$ - $\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	1.15	$\infty$
	$\text{Cd}^{2+}$	0.00	
$\text{Ag}^+$ - $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	1.10	36.67
	$\text{Cu}^{2+}$	0.03	
$\text{Ag}^+$ - $\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	1.08	10.80
	$\text{Ni}^{2+}$	0.10	
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.59	$\infty$
	$\text{Co}^{2+}$	0.00	
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Pb}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.59	$\infty$
	$\text{Pb}^{2+}$	0.00	
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.60	$\infty$
	$\text{Mn}^{2+}$	0.00	
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.58	29.00
	$\text{Cu}^{2+}$	0.02	
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.61	20.33
	$\text{Cd}^{2+}$	0.03	
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.52	17.33
	$\text{Zn}^{2+}$	0.03	
$\text{Hg}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	0.62	8.86
	$\text{Ni}^{2+}$	0.07	

### 3 结论

本文采用溶胶凝胶法,经过酸催化水解、碱催化缩合的过程,制备了含氮、硫功能基的聚倍半硅氧烷微球(ASPSS)。通过 FTIR、EA、TGA、BET 及 SEM 对 ASPSS 的结构进行了表征,系统研究了 ASPSS 对水溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附行为并考察了影响吸附性能的因素与规律。结果表明:ASPSS 对两种离子的最佳吸附溶液 pH 值均为 6,对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附分别在 360 和 270 min 达到吸附平衡;动力学吸附过程符合拟二级动力学模型、液膜扩散为控制速率步骤。等温吸附表明 ASPSS 对两种离子的吸附量随金属离子的初始浓度和温度的升高而增加,吸附过程可以用 Langmuir 模型描述,为单分子层吸附。热力学参数表明 ASPSS 对  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附为自发进行的吸热、熵增过程。该研究为构筑高效去除水环境中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的吸附剂提供了一种简单、高效的合成策略,为实现水体中  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  的高容量、高选择性吸附分离,促进滨海生态环境保护具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] ULIANA A A, BUI N T, KAMCEV J, et al. Ion-capture electro-dialysis using multifunctional adsorptive membranes [J]. Science, 2021, 372(6539): 296-299.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2022 中国海洋生态环境状况公报 [EB/OL]. (2023-05-24) [2023-06-20]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/jagb/202305/P020230529583634743092.pdf>.
- [3] 黄劲荣, 任秀秀, 孙雪妮, 等. 氨基桥联有机硅对  $\text{Ag}^+$  的吸附性能及传质机理研究 [J]. 离子交换与吸附, 2020, 36(2): 136-147.
- [4] ZENG Q, HU L, ZHONG H, et al. Efficient removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from aqueous solution by a novel composite of nano humboldtine decorated almandine (NHDA): ion exchange, reducing-oxidation and adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124035.
- [5] VIKRANT K, KIM K H. Nanomaterials for the adsorptive treatment of  $\text{Hg}(\text{II})$  ions from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 264-282.
- [6] DOUSTKHAH E, TAHAWY R, SIMON U, et al. Bispropylurea bridged polysilsesquioxane: a microporous MOF-like material for molecular recognition [J]. Chemosphere, 2021, 276: 130181.
- [7] HE H B, LI B, DONG J P, et al. Mesoporous nanomagnetic poly-hedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) incorporated with dithiol organic anchors for multiple pollutants capturing in wastewater [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(16): 8058-8066.
- [8] GE M T, LIU H Z. A silsesquioxane-based thiophene-bridged hybrid nanoporous network as a highly efficient adsorbent for wastewater treatment [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(42): 16714-16722.
- [9] SAINOHIRA Y, FUJINO K, SHIMOJIMA A, et al. Preparation of  $\text{CO}_2$ -adsorbable amine-functionalized polysilsesquioxanes containing cross-linked structures without using surfactants and strong acid or base catalysts [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019, 91(3): 505-513.
- [10] WANG B X, WU K Y, LIU T H, et al. Feasible synthesis of bifunctional polysilsesquioxane microspheres for robust adsorption of  $\text{Hg}(\text{II})$  and  $\text{Ag}(\text{I})$ : behavior and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 442: 130121.
- [11] 李沂航, 牛卫卫, 张肆硕, 等. 含硫、氮和氧原子配位基团的螯合树脂的合成及其对  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附 [J]. 离子交换与吸附, 2022, 38(6): 538-547.
- [12] ZHOU Y Z, LUAN L P, TANG B T, et al. Fabrication of schiff base decorated PAMAM dendrimer/magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for selective removal of aqueous  $\text{Hg}(\text{II})$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125651.
- [13] 鲁秀国, 郑宇佳, 武今巾. 改性核桃壳生物炭对模拟水样中  $\text{Pb}(\text{II})$  的吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2021, 37(1): 26-41.
- [14] NIU Y Z, QU R J, CHEN H, et al. Synthesis of silica gel supported salicylaldehyde modified PAMAM dendrimers for the effective removal of  $\text{Hg}(\text{II})$  from aqueous solution [J]. Journal



- of Hazardous Materials, 2014, 278: 267–278.
- [15] WANG X, WANG L, MA S, et al. Ultrathin  $\text{WS}_2$  nanobowls-based hybrid aerogels for selective trapping of precious metals from electronic wastes and elimination of organic dyes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138539.
- [16] XU C Z, XU Y L, ZHONG D J, et al.  $\text{Zr}^{4+}$  cross-linked chitosan-thiourea composite for efficient detoxification of  $\text{Cr}(\text{VI})$  ions in aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 296: 119872.
- [17] SANKARAI AH S, LEE J M, KIM J H, et al. Preparation and characterization of surface-functionalized polysilsesquioxane hard spheres in aqueous medium [J]. Macromolecules, 2008, 41 (16): 6195–6204.
- [18] XU T, QU R J, ZHANG Y, et al. Preparation of bifunctional polysilsesquioxane/carbon nanotube magnetic composites and their adsorption properties for  $\text{Au}(\text{III})$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128225.
- [19] 吴跃, 吴开彦, 刘同河, 等. 硅胶负载氨基硫脲的合成及对  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的吸附性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2022, 38 (6): 490–500.
- [20] GE H C, HUA T T. Synthesis and characterization of poly (maleic acid)–grafted crosslinked chitosan nanomaterial with high uptake and selectivity for  $\text{Hg}(\text{II})$  sorption [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 153: 246–252.
- [21] SONG X T, NIU Y Z, QIU Z M, et al. Adsorption of  $\text{Hg}(\text{II})$  and  $\text{Ag}(\text{I})$  from fuel ethanol by silica gel supported sulfur-containing pamam dendrimers: kinetics, equilibrium and thermodynamics [J]. Fuel, 2017, 206: 80–88.
- [22] 陈佑宁, 贾双, 黄金鸿. 改性农业废弃物稻壳对水体中  $\text{Pb}(\text{II})$  和  $\text{Cr}(\text{VI})$  的吸附研究 [J]. 离子交换与吸附, 2022, 38 (5): 444–451.
- [23] WANG Y F, QU R J, MU Y L, et al. Amino- and thiol-polysilsesquioxane simultaneously coating on poly (p-phenyleneterephthal amide) fibers: bifunctional adsorbents for  $\text{Hg}(\text{II})$  [J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 465.
- [24] ZHANG C F, JIN M, SUN C M, et al. Synthesis of polyamine-bridged polysilsesquioxanes and their adsorption properties for heavy metal ions [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36 (4): 1089–1099.
- [25] CHEN Y F, FANG Y S, YU J K, et al. A silsesquioxane-porphyrin-based porous organic polymer as a highly efficient and recyclable adsorbent for wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124769.
- [26] NIU Y Z, QU R J, LIU X G, et al. Thiol-functionalized polysilsesquioxane as efficient adsorbent for adsorption of  $\text{Hg}(\text{II})$  and  $\text{Mn}(\text{II})$  from aqueous solution [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 52: 134–142.
- [27] DAS S, CHATTERJEE S, MONDAL S, et al. Correction: thiadiazole containing N- and S-rich highly ordered periodic mesoporous organosilica for efficient removal of  $\text{Hg}(\text{II})$  from polluted water [J]. Chemical Communications, 2021, 57 (90): 12032.

## Synthesis of Bifunctional Polysilsesquioxane and Its Adsorption Property for $\text{Hg}^{2+}$ and $\text{Ag}^+$

WANG Bingxiang, LIU Tonghe, WANG Jiaxuan, WU Kaiyan, NIU Yuzhong

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

**Abstract:** In this paper, bifunctional polysilsesquioxane microspheres (ASPSS) that contain nitrogen and sulfur were synthesized by sol-gel method via acid-catalyzed hydrolysis and alkali-catalyzed condensation process. The adsorption performance of ASPSS for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  was systematically investigated. The effects of pH value, time, temperature and initial concentration of metal ions on the adsorption property were investigated. Results showed that ASPSS exhibited good adsorption performance for both  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$ . The optimal pH for the adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  was 6. Adsorption kinetic indicated the adsorption for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  could reach equilibrium at 360 min and 270 min. Adsorption kinetic could be well fitted by pseudo-second-order (PSO) models with film diffusion as rate-controlling stage. Adsorption isotherm values demonstrated the adsorption capacity could be increased by raising initial concentration of the metal ions and temperature. The adsorption process could be described by Langmuir model with monolayer adsorption behavior. Thermodynamic parameters suggested the adsorption was a spontaneous, endothermic and entropy increased process. The research work provided efficient adsorbents for the removal of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  from aqueous system, which shows great potential in coastal ecological environment protection.

**Keywords:** bifunctional polysilsesquioxane; synthesis; adsorption performance;  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^+$

(责任编辑 李秀芳)