高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

研究论文 / Research Article DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26327

二巯基丁二酸–笼型倍半硅氧烷杂化聚合物对水中Cu(II)的选择性吸附行为与机理

郭俊怡[1] 蒋玲堰[1] 王新钰[1] 陈小莉[1*] 黄炎俊[1*] 张宵杰[2]

([1]武汉轻工大学化学与环境工程学院 武汉 430023)
([2]华中科技大学化学与化工学院 武汉 430074)

摘 要 以二巯基丁二酸(DMSA)和乙烯基笼型倍半硅氧烷(vinyl-POSS)为单体，通过硫醇–烯点击聚合制备了杂化聚合物吸附剂DA-POSS，系统考察其对Cu(II)的吸附性能与机制。结果表明，DA-POSS对Cu(II)表现出优异吸附能力，在pH = 4时最大吸附容量达123.17 mg/g，优于多数已报道吸附剂。吸附等温线符合Sips模型，动力学遵循Elovich模型，表明吸附发生于能量非均质表面，以化学吸附为主导。即使在高质量浓度Ca(II)、Mg(II)共存条件下，DA-POSS对Cu(II)仍保持较高选择性。模拟污染湖水实验显示，DA-POSS可将Cu(II)质量浓度降至0.036 mg/L，满足严格排放要求。对Co(II)、Cd(II)、Pb(II)、Ni(II)等重金属离子的吸附实验证实DA-POSS具有良好普适性。结合密度泛函理论(DFT)及光谱分析，揭示Cu(II)与DA-POSS的相互作用涉及静电吸引、离子交换和配位协同作用，其中硫醚基团与羧基共同参与Cu(II)的螯合配位。成本核算显示，实验室规模下DA-POSS对Cu(II)的单批次处理成本约为0.25 元/mg，工业放大后有望进一步降低，展现出良好的应用经济潜力。DA-POSS作为一种高效、环境友好的吸附材料，在重金属废水深度处理领域展现出良好应用前景。

关键词 杂化聚合物；选择性吸附；笼型倍半硅氧烷；二巯基丁二酸；铜离子

Selective Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution by Dimercaptosuccinic Acid-polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Hybrid Polymer: Behavior and Mechanism

Jun-yi Guo[1], Ling-yan Jiang[1], Xin-yu Wang[1], Xiao-li Chen[1*], Yan-jun Huang[1*], Xiao-jie Zhang[2]
([1] *School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023*)
([2] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Abstract A hybrid polymeric adsorbent (DA-POSS) was prepared *via* thiol-ene click polymerization using dimercaptosuccinic acid (DMSA) and vinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane (vinyl-POSS) as monomers. The Cu(II) adsorption performance and underlying mechanisms were systematically investigated. The results demonstrated that DA-POSS exhibits excellent Cu(II) adsorption capacity, reaching a maximum of 123.17 mg/g at pH=4, which outperforms most previously reported adsorbents. The adsorption isotherms were well described by the Sips model, and the kinetics followed the Elovich model, indicating that adsorption occurs on an energetically heterogeneous surface and is predominantly governed by chemisorption. DA-POSS maintained relatively high selectivity for Cu(II) even in the presence of high concentrations of competing Ca(II) and Mg(II) ions. In simulated contaminated lake water experiments, DA-POSS reduced the Cu(II) mass concentration to 0.036 mg/L, meeting stringent discharge standards.

2026-07-09 收稿, 2026-08-20 录用, 2026-11-17 网络出版
基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划重点项目(项目号 D20251708); 武汉轻工大学科研启动基金(基金号 53210052213); 湖北省揭榜挂帅项目(项目号 2024BEB011)
* 通信联系人: 陈小莉, E-mail: xlchen@whpu.edu.cn; 黄炎俊, E-mail: huangyj@whpu.edu.cn

Adsorption experiments with other heavy metal ions, including Co(II), Cd(II), Pb(II), and Ni(II), confirmed the broad applicability of DA-POSS. Combined density functional theory (DFT) calculations and spectroscopic analyses revealed that the interaction between Cu(II) and DA-POSS involves synergistic mechanisms including electrostatic attraction, ion exchange, and coordination, with both thioether groups and carboxyl groups participating in the chelation of Cu(II). Cost estimation indicated that the single-batch treatment cost of DA-POSS for Cu(II) at the laboratory scale is approximately 0.25 RMB/mg of Cu^{2+} removed, with potential for further reduction upon industrial scale-up, demonstrating promising economic viability. As an efficient and environmentally friendly adsorbent, DA-POSS shows great application potential in the advanced treatment of heavy metal-contaminated wastewater.

Keywords Hybrid polymer; Selective adsorption; Polyhedral oligomeric silsesquioxane; Dimercaptosuccinic acid; Copper ions

引用: 郭俊怡, 蒋玲堰, 王新钰, 陈小莉, 黄炎俊, 张宵杰. 二巯基丁二酸–笼型倍半硅氧烷杂化聚合物对水中Cu(II)的选择性吸附行为与机理. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26327

Citation: Guo, J. Y.; Jiang, L. Y.; Wang, X. Y.; Chen, X. L.; Huang, Y. J.; Zhang, X. J. Selective adsorption of Cu(II) from aqueous solution by dimercaptosuccinic acid-polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid polymer: behavior and mechanism. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26327

重金属污染已成为全球性的严峻环境问题，对生态系统和公众健康构成严重威胁。其中，铜(Cu)离子作为一种典型的重金属污染物，主要来源于电镀、采矿、冶金、印制电路板制造及农药生产等行业[1,2]。过量的Cu(II)离子进入水体后会对水生生物产生毒性，并通过食物链富集威胁人体健康，诱发肝损伤、神经退行性疾病等。世界卫生组织(WHO)规定，饮用水中铜的浓度不应超过2 mg/L，凸显了高效去除水中Cu(II)的迫切需求。目前，膜过滤、化学沉淀等常规处理方法存在操作复杂、能耗高、二次污染等局限，而吸附法因其操作简便、成本可控及能耗较低等优势，被认为是最具潜力的方法之一[3]，而该技术的核心在于开发高性能的吸附剂。

传统吸附剂如活性炭[4]、沸石[5]等，因表面吸附位点不足，普遍存在吸附容量低、选择性差等问题，应用受到较大限制。近年来兴起的金属有机框架(MOFs)虽然具有高比表面积，但其在水中稳定性较差，难以满足实际使用需求[6,7]；共价有机框架(COFs)虽然具有高比表面积、结构稳定和易于功能化等优势，但其规模化制备仍面临挑战[8,9]。因此，设计合成兼具高吸附效率、高吸附容量和良好稳定性的新型吸附剂具有重要意义。

有机–无机杂化材料结合了有机组分的功能可调性与无机材料的结构稳定性，在水中污染物吸附领域展现出独特优势。多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)具有纳米尺寸的无机硅氧烷骨架核心，外围被有机官能团包围，是构建杂化吸附剂的理想结构单元[10,11]。已有研究通过Heck反应、Friedel-Crafts反应等方法制备POSS基杂化材料，并用于水体中重金属离子和染料的去除[12~14]。

二巯基丁二酸(DMSA)是一种广谱重金属螯合剂，同时也是临床用于铅解毒的药物[15]。凭借其优异的金属配位能力，DMSA已被用于功能化磁性纳米颗粒[16]、生物炭-羟基磷灰石复合材料[17]等以增强其吸附性能。本课题组前期的研究以DMSA和乙烯基-POSS为单体，通过硫醇-烯点击聚合反应合成了杂化聚合物DA-POSS，并发现其对水中Ag(I)离子表现出优异吸附性能[18]。该反应条件温和，不易破坏POSS笼状结构，充分显示了DA-POSS作为高效重金属吸附剂的潜力。鉴于DA-POSS分子结构中富含羧基和硫醚基团，可以推测其对Cu(II)离子具有优良的吸附能力。

基于上述思路，本研究采用DA-POSS作为吸附剂，系统考察其对水溶液中Cu(II)离子的吸附行为。实验重点探究了溶液pH、接触时间、初始浓度及共存离子等因素对吸附效果的影响，并验证了DA-POSS在处理模拟湖水中的实际去除Cu(II)离子能力。同时，结合X射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)和密度泛函理论(DFT)理论计算等手段，深入探讨了吸附机理。研究结果表明，DA-POSS是一种快速、高效的Cu(II)吸附材料，具有良好的实际应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三乙氧基乙烯基硅烷(97%)、2,3-二巯基丁二酸(DMSA，98%)、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA，99%)，购自阿拉丁化学有限公司。硝酸铜($Cu(NO_3)_2$·

$3H_2O$, AR)、丙酮、四氢呋喃(THF, AR), 购自国药集团化学试剂有限公司。铜标准溶液(1000 mg/L)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。所有试剂均直接使用, 没有进一步纯化。实验用水均为去离子水。

1.2 DA-POSS杂化聚合物的制备

乙烯基-POSS(vinyl-POSS)按照文献所述的方法进行合成和纯化[19]。DA-POSS杂化聚合物的具体合成步骤如下[18]: 在石英烧瓶中, 将1.0 g乙烯基-POSS和43 mg光引发剂(DMPA)溶解于10 mL四氢呋喃(THF)中, 随后加入1.15 g DMSA, 磁力搅拌至完全混合均匀。在25 °C下, 使用365 nm紫外灯(25 W)照射反应2 h, 引发巯基–烯点击聚合。反应结束后, 体系形成无色透明凝胶。将该凝胶用无水乙醇洗涤后, 于40 °C下真空干燥24 h。干燥后的产物研磨成粉末, 用0.2 mol/L Na_2HPO_4溶液充分洗涤以去除杂质, 接着去离子水洗涤至洗液呈中性。最后, 再次真空干燥、研磨、并过200目筛, 得到白色粉末状产物命名为DA-POSS。

1.3 表征方法

采用傅里叶变换红外光谱(FTIR, 仪器型号VERTEX 70, 德国Bruker Corporation)和拉曼光谱(Raman, 仪器型号ATR8100, 中国奥谱天成Optosky)分别表征吸附Cu(II)离子前后的DA-POSS的官能团。采用X射线光电子能谱(XPS, 仪器型号AXIS-ULTRA DLD-600W, 日本Kratos Analytical Ltd.)分析DA-POSS表面的元素组成和化学状态。采用核磁共振波谱仪(型号Bruker Avance III HD 400 MHz, 德国Bruker Corporation)测定POSS和DA-POSS的^{13}C核磁共振谱图。样品的形貌通过透射电子显微镜(TEM, 型号Talos F200X, 荷兰FEI Company)进行观察。

1.4 吸附实验

1.4.1 溶液pH的影响

取10 mg DA-POSS于15 mL带盖离心管中, 加入10 mL Cu(II)溶液(初始质量浓度120 mg/L), 用0.1 mol/L HNO_3或NaOH调节初始pH为0.5~5。将离心管置于恒温水浴振荡器中(150 r/min, 28 °C)振荡24 h。振荡结束后, 用0.45 μm针式过滤器分离吸附剂与溶液, 滤液经体积分数2%的HNO_3稀释后, 用原子吸收光谱仪(AAS, 型号Thermo Fisher iCE 3000, 美国)测定残余Cu(II)离子质量浓度。所有实验均一式二份进行, 数据分析采用2次重复实验的平均值, 并以2次测定值的范围作为误差棒。DA-POSS对Cu(II)的吸附容量(q_e, mg/g)和去除效率(R, %)分别通过式(1)和式(2)计算:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \times V \tag{1}$$

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

其中, c_0 (mg/L)和c_e (mg/L)分别为Cu(II)溶液的初始质量浓度和平衡质量浓度; m (g)为吸附剂DA-POSS的质量; V(L)为溶液的体积。

1.4.2 吸附动力学

在pH = 4、初始Cu(II)质量浓度为120 mg/L的条件下, 取10 mg DA-POSS加入10 mL Cu(II)溶液中, 于28 °C振荡。在预设时间间隔(0~1440 min)取样, 测定残余Cu(II)质量浓度。采用准一级动力学、准二级动力学、Elovich模型和颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合。

1.4.3 吸附等温线

配制初始质量浓度为20~200 mg/L的Cu(II)溶液, 调节pH至4, 加入10 mg DA-POSS, 于28 °C振荡24 h。测定吸附平衡后的Cu(II)质量浓度, 分别采用Langmuir、Freundlich和Sips等温线模型对数据进行拟合。

1.4.4 竞争吸附实验

考察共存无机阳离子对DA-POSS吸附Cu(II)的影响。初始Cu(II)质量浓度为70 mg/L, 分别加入Ca(II)/Mg(II)、Al(III)、Fe(II)的质量浓度为200~1000 mg/L, DA-POSS投加量为1 g/L, 于28 °C、pH=4下振荡24 h。过滤后采用电感耦合等离子体发射光谱仪(型号ICP-OES, ICAP-7200, 美国Thermo Fisher)测定溶液中残余Cu(II)、Ca(II)和Mg(II)质量浓度。

DA-POSS对Cu^{2+}的选择性系数(β(Cu(II)/M(n))通过式(4)进行计算[20]:

$$D = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \times \frac{V}{m} \tag{3}$$

$$\beta(\mathrm{Cu(II)/M}(n)) = \frac{D_{\mathrm{Cu(II)}}}{D_{\mathrm{M}(n)}} \tag{4}$$

式中, D (L/g)为分配系数; β(Cu(II)/M(n))为选择性系数。

为研究DA-POSS在实际废水中的应用, 采集了中国湖北省武汉市余家湖的水样, 并经过滤去除悬浮颗粒物。向滤液中加入一定量的$Cu(NO_3)_2$, 再用0.45 μm针式过滤器再次过滤, 得到人为污染湖水样品。参照前述方法测定模拟废水中Cu(II)离子质量浓度。

1.4.5 理论计算

为深入探究目标化合物的分子结构与电子性

质，本研究基于密度泛函理论(DFT)进行了理论模拟。由于目标材料是基于笼型聚倍半硅氧烷(POSS)的大分子体系，直接进行全原子DFT计算在计算资源上不可行。因此，采用片段模型策略，构建了反映目标吸附位点局部化学环境的模型：选取DA-POSS配体的一个代表性结构单元与Cu(II)配位，以模拟Cu(II)在DA-POSS上的吸附构型。所有DFT计算均在基态下进行，采用杂化泛函B3LYP对几何结构进行优化。对Cu和Ca原子采用LanL2DZ赝势基组，对其他轻原子(C, H, O, S)采用6-31G(d, p)基组。为模拟水溶液环境，所有计算均采用基于密度的溶剂化模型SMD考虑隐式溶剂效应。结合能$E_{\mathrm{bind}}^{\mathrm{metal}}$通过式(5)进行计算：

$$E_{\mathrm{bind}}^{\mathrm{metal}} = E_{\mathrm{total}} - (E_{\mathrm{adsorbent}} + E_{\mathrm{metal}}) \quad (5)$$

式中，E_{total} (eV)为Ca(II)或Cu(II)在DA-POSS上吸附后的体系总能量；$E_{\mathrm{adsorbent}}$ (eV)为DA-POSS的能量；E_{metal} (eV)为单个金属Ca或Cu原子的能量。

2 结果与讨论

2.1 DA-POSS的合成与表征

如图1所示，DA-POSS杂化聚合物以乙烯基笼型倍半硅氧烷(vinyl-POSS)和二巯基丁二酸(DMSA)为单体，在光引发剂DMPA存在下，于365 nm紫外光照下通过硫醇–烯点击聚合反应制备而成。该策略利用乙烯基与巯基之间的高效点击化学偶联，反应条件温和，能够在保持POSS笼状结构完整性的同时，将富含羧基和硫醚基团的DMSA结构单元共价键合至POSS骨架中，形成具有双功能螯合位点的三维交联网络。

为确认DA-POSS杂化聚合物的化学结构，采用固态^{13}C-NMR对所得产物进行了表征，并与vinyl-POSS的溶液态^{13}C-NMR图谱进行了对比，结果如图2所示。对于vinyl-POSS谱图，可观察到位于δ=128~140处的烯碳共振信号，分别归属于Si－CH＝CH_2基团中的2个不饱和碳原子[21]。经硫醇–烯点击聚合反应后，DA-POSS的固态^{13}C-NMR谱图呈现出明显变化。位于δ=178.4处出现的归属于羧基碳共振峰，证实了DMSA结构单元的成功引入[22]。此外，vinyl-POSS谱图中δ=128~140处的不饱和烯碳信号明显减弱，同时在δ=14.5和27.6脂肪族区域出现了归属于Si－CH_2－CH_2－S的饱和亚甲基碳峰。烯碳峰的减弱与亚甲基碳峰的出现，确证了乙烯基与巯基之间的加成反应。此外，前期研究中^{29}Si-NMR谱图已确认了DA-POSS中硅氧烷笼状核心结构在聚合过程中保持结构完整[18]。

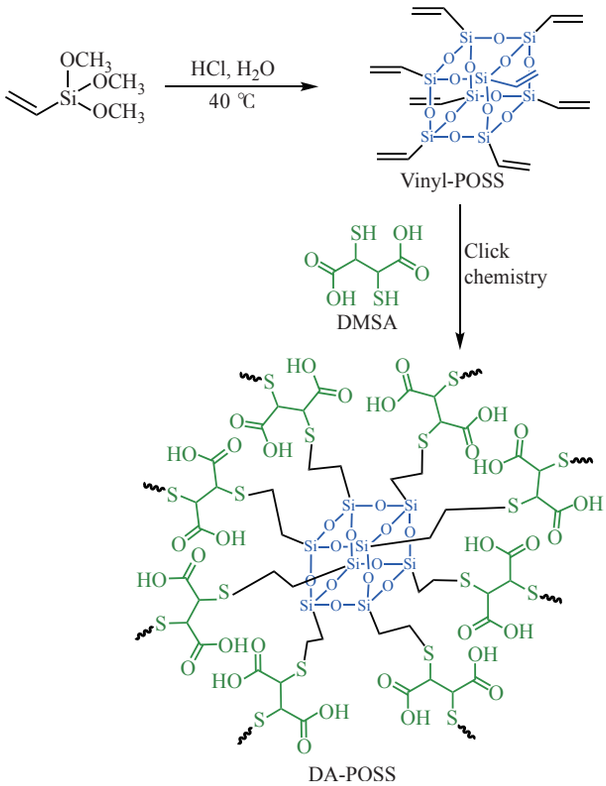

图 1 DA-POSS的合成路线和可能的分子结构

Fig. 1 Synthetic route and proposed molecular structure of DA-POSS

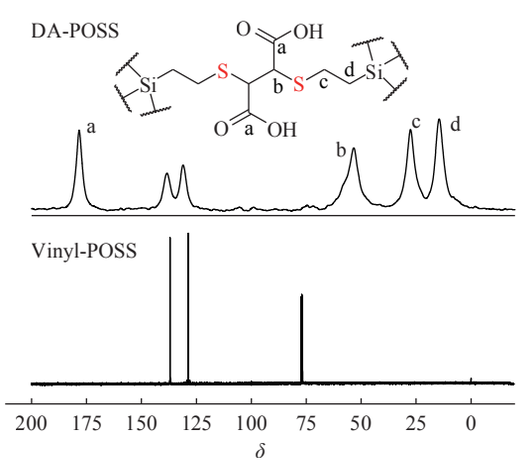

图 2 DA-POSS的固态^{13}C-NMR谱图与vinyl-POSS的溶液态^{13}C-NMR谱图

Fig. 2 Solid-state ^{13}C-NMR spectrum of DA-POSS and solution-state ^{13}C-NMR spectrum of vinyl-POSS

采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对其形貌进行表征。SEM图像(图3a)显示，DA-POSS呈不规则的块状颗粒形貌；而TEM照片(图3b)进一步揭示，这些块状颗粒内部分布着大量纳米尺度的球形暗区，归属于共聚过程中引入的POSS聚集

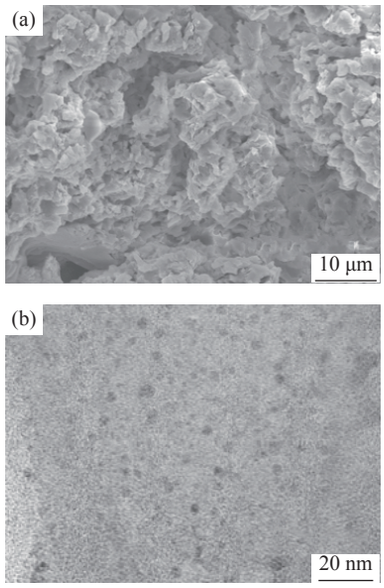

图 3 DA-POSS杂化聚合物的SEM (a)和TEM (b)

Fig. 3 SEM image (a) and TEM image (b) of the DA-POSS hybrid polymer

域[23]。该结果表明，POSS结构单元已成功通过聚合反应键合并分散于DA-POSS结构中。上述结果表明，DA-POSS杂化聚合物已成功制备。

2.2 对铜离子的吸附性能研究

2.2.1 pH对吸附的影响

溶液pH值是吸附过程中的一个关键参数，因为它会影响吸附剂的表面电荷以及金属离子的离子状态[24]。为避免铜离子在pH>6时形成Cu $(OH)_2$沉淀，实验选取的pH范围为0.5~5.0。此外，DA-POSS在不同pH下的Zeta电位，其等电点(IEP)约为2.04，且随溶液pH升高，Zeta电位逐渐降低，表面负电荷增强。由图4可以看出，DA-POSS对Cu(II)的吸附效率高度依赖于溶液pH。在pH<1时，DA-POSS几乎不吸附Cu(II)；随着溶液pH值从1升高至3，对Cu(II)的去除效率显著提高，但随着溶液pH值从3升高至4时，去除效率增加的幅度减缓；而当溶液的pH在4~5范围内，去除效率变化趋于平缓(约92%)。

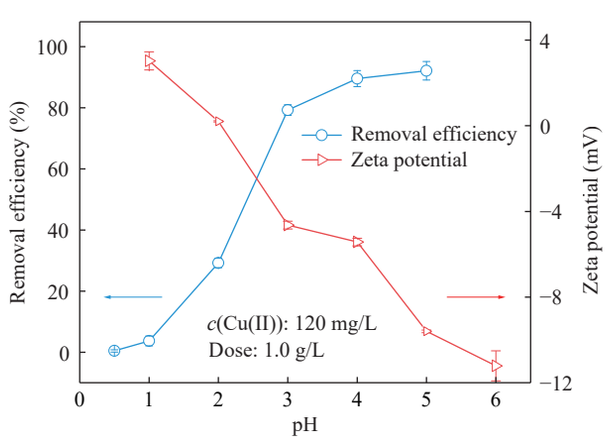

图 4 pH对DA-POSS吸附Cu(II)离子的影响及不同pH下DA-POSS的Zeta电位变化

Fig. 4 Effect of pH on the adsorption of Cu(II) ions onto DA-POSS and the Zeta potential of DA-POSS at varied pH values

这种变化趋势可归因于：在低pH条件下，DA-POSS表面的羧基被质子化，削弱了其对Cu(II)离子的静电吸引能力；随着pH升高，羧基去质子化程度增加，表面负电荷增多，有利于静电吸附Cu(II)，从而显著提升去除效率。综合考虑吸附性能与操作条件，选择溶液初始pH=4作为后续吸附实验的工作pH值。

2.2.2 时间的影响

吸附时间对DA-POSS吸附铜(II)离子的影响如图5(a)所示。实验在120 mg/L的Cu(II)溶液中进行，接触时间为10~1440 min。结果表明，吸附容量随时间增加而增大：最初200 min内吸附较快，随后在300 min时达到平台值。初始阶段的快速吸附表明DA-POSS上存在大量可利用的活性位点，随着这些位点逐渐被占据，吸附速率减慢并趋于平衡。值得注意的是，该平衡时间(300 min)相对较短，说明DA-

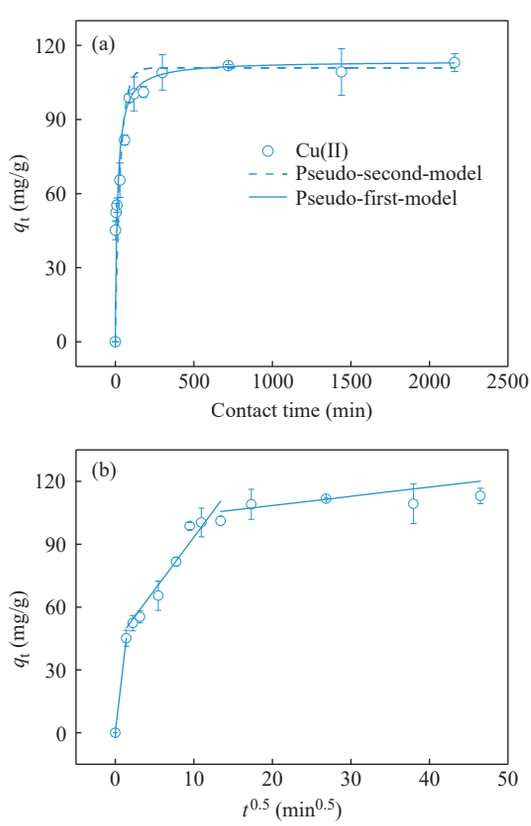

图 5 (a) DA-POSS吸附Cu(II)离子的准一级、准二级、Elovich动力学模型拟合曲线；(b) 粒子内扩散模型拟合曲线

Fig. 5 (a) Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich kinetic model fitting curves for Cu(II) adsorption onto DA-POSS; (b) Intraparticle diffusion model fitting curves

POSS对Cu(II)具有较高的吸附亲和力和较快的吸附动力学特性，这对于实际废水处理中的快速去除重金属离子具有重要意义。

为了进一步研究吸附过程的速率控制步骤，分别用Lagergren拟一级动力学模型[25]、Ho拟二级动力学模型[26]、Elovich动力学模型[27]以及Weber-Morris粒子内扩散模型[28]对实验数据进行了非线性拟合。

在本研究中应用非线性拟合方法对动力学数据进行了处理，并根据均方根误差(RMSE)的大小来判断动力学模型描述吸附过程的适用性。其中RMSE值越小，表示该动力学模型越适合描述本吸附过程。

拟一级、拟二级和Elovich动力学模型非线性拟合得到的相关动力学参数列于表1。可以看出，Elovich模型的RMSE值在3个动力学模型中最小，表明DA-POSS对Cu(II)离子的动力学吸附过程最符合Elovich模型。Elovich方程为经验式，最符合该模型说明DA-POSS对重金属离子的吸附过程非常复杂且吸附能较大，吸附位点能量分布不均匀；吸附机理不是单纯的物理或化学吸附，可能同时涉及表面络合、离子交换以及多位点协同作用。

进一步采用粒子内扩散模型对吸附数据进行拟合，以探究吸附过程的速率控制步骤，其拟合曲线如图5(b)所示。从图中可以看出，q_t对$t^{0.5}$的曲线不是一条通过原点的直线，而是被分为三段线，从表1数据可以看出各线段对应的扩散速度常数符合$k_{i,1} > k_{i,2} > k_{i,3}$的顺序。第一部分线段的斜率较大，表明Cu(II)离子从溶液扩散到DA-POSS表面的吸附速率非常快，归因于吸附剂表面存在大量可利用的活性位点，且溶液中的金属离子与表面官能团之间存在较强的相互作用；第二部分线段的斜率比第一部分小很多，表明Cu(II)离子从DA-POSS外表面向DA-POSS内部扩散过程的速率较慢，这可能是由于内部孔道的空间位阻增大、有效扩散路径变长；第三部分线段的斜率接近零，表明该阶段接近吸附平衡状态，溶液中残余的Cu(II)质量浓度降低，吸附位点几乎完全被占据。

此外，3个阶段对应的边界层厚度(C)符合$C_{i,1} << C_{i,2} < C_{i,3}$的顺序。第一阶段的$C$值极小，说明初始阶段边界层阻力可以忽略，吸附主要受液膜扩散控制；随着吸附进行，边界层逐渐增厚，粒子内扩散的贡献增大，但扩散速率常数却随之减小。

2.2.3 质量浓度的影响

初始Cu(II)质量浓度对平衡吸附容量的影响如图6所示。由图6可以看出，当初始Cu(II)质量浓度从20 mg/L增加到200 mg/L时，DA-POSS的吸附容量显著提高。这是因为质量浓度梯度产生的驱动力增大，加速了Cu(II)在DA-POSS上的扩散速率。继续增加至200 mg/L时，吸附容量的增加速度减慢，并最终趋于平台。这是由于DA-POSS上的活性吸附位点逐渐被Cu(II)离子占据，不再有可供吸附的活性位点，吸附容量因此达到恒定。

为了进一步研究DA-POSS对重金属离子的吸附

表 1 DA-POSS吸附Cu(II)离子的准一级、准二级、Elovich动力学模型和粒子内扩散模型参数

Table 1 Parameters of pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich kinetic models and intra-particle diffusion model for Cu(II) adsorption onto DA-POSS

Kinetic model	Parameters	Cu(II) values
	c_0 (mg/L)	123.81
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	113.06
Pseudo-first-order kinetic model	$q_{e,cal}$ (mg/g)	98.36
	k_1 (1/min)	0.11
	RMSE	14.53
Pseudo-second-order kinetic model	$q_{e,cal}$ (mg/g)	104.97
	k_2 (g/(mg·min))	0.0014
	RMSE	10.44
Elovich model	α (mg/(g·min))	195.82
	β (g/mg)	0.082
	RMSE	6.49
Intraparticle diffusion model	$k_{i,1}$ (mg/(g·min$^{0.5}$))	31.90
	$k_{i,2}$ (mg/(g·min$^{0.5}$))	5.20
	$k_{i,3}$ (mg/(g·min$^{0.5}$))	0.41
	$C_{i,1}$ (mg/g)	0
	$C_{i,2}$ (mg/g)	39.96
	$C_{i,3}$ (mg/g)	98.92

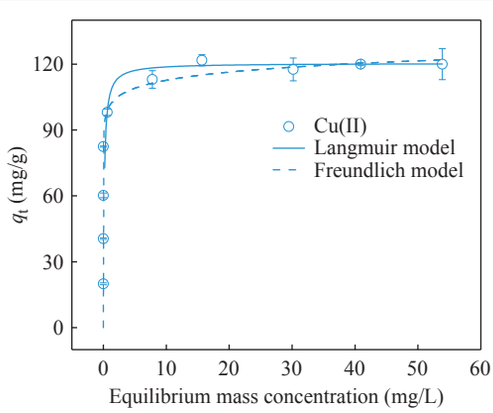

图 6 DA-POSS吸附Cu(II)的Langmuir、Freundlich、Sips模型拟合曲线图

Fig. 6 Langmuir, Freundlich, and Sips isotherm model fitting curves for Cu(II) adsorption onto DA-POSS

机理，分别用Langmuir[29]、Freundlich[30]和Sips 3种吸附等温线模型对实验数据进行了非线性拟合处理。其中，Langmuir和Freundlich等温线模型分别描述了单层吸附和多层吸附。Sips模型是Freundlich模型与Langmuir模型的结合。在吸附质质量浓度较低时，该等温线可退化为Freundlich等温线；而在高质量浓度时，则表现出Langmuir等温线的特征。

Cu(II)离子的3种吸附等温线模型的拟合参数汇总于表2中。通过比较各模型的均方根误差(RMSE)可以看出，Sips模型拟合得到的RMSE值比Langmuir和Freundlich模型要小，表明Sips模型能更准确地描述DA-POSS对Cu(II)的等温吸附过程。对于饱和吸附容量，Langmuir模型与Sips模型计算所得的理论值均与实验值(123.17 mg/g)接近，验证了2种模型在容量预测方面的有效性。值得注意的是，Sips模型不仅具有更低的RMSE，同时其亲和力常数(K_S)显著高于Langmuir模型的K_L值，表明DA-POSS表面功能基团对Cu(II)离子具有较强的结合亲和力。此外，Cu(II)离子非均匀因子$n_S < 1$，说明DA-POSS的表面对Cu(II)离子的吸附是非均匀的。这可能与DA-POSS骨架中不同化学环境的配位位点共存的结构相关。

为了评估DA-POSS的吸附性能，将其对Cu(II)离子的最大吸附容量与其他文献报道的吸附剂进行了比较，结果列于表3。数据显示，DA-POSS的最大吸附量高于表中所列的大多数吸附材料，该优势可归因于其丰富的活性位点、特有的杂化骨架结构。

表 2 DA-POSS吸附Cu(II)离子的Langmuir、Freundlich和Sips等温模型参数

Table 2 Parameters of Langmuir, Freundlich and Sips isotherm models for Cu(II) adsorption onto DA-POSS

Isotherm model	Parameters	Cu(II) value
Langmuir model	$q_{m,\mathrm{exp}}$ (mg/g)	123.17
	$q_{m,\mathrm{cal}}$ (mg/g)	121.23
	K_L (L/mg)	4.45
	RMSE	2.14
Freundlich model	n_F	19.79
	K_F (mg/g)/(mg/L)$^{1/n}$	100.12
	RMSE	2.16
Sips model	$q_{e,\mathrm{cal}}$ (mg/g)	129.68
	n_S	0.4
	K_S (L/mg)	17.87
	RMSE	1.66

表 3 DA-POSS对铜(II)的最大吸附量与其他吸附材料的对比

Table 3 Comparison of maximum Cu(II) adsorption capacity of DA-POSS with other reported adsorbents

Adsorbents	Adsorption capacity (mg/g)	pH	Temperature (°C)	Ref.
3D-BFSGP	49.76	5.0	25	[31]
TC_4A/PAA/diatomite	123.3	5.3	25	[32]
EDTA-functionalized bamboo activated carbon	42.19	5.3	30	[33]
Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO_2/Fe_3O_4	44.7	5.3	25	[34]
CS-EDTA-HTLC	243.5	5.5	25	[35]
Cu(II) imprinted bagasse	32.0	5.3	25	[36]
PAA-*g*-APL	20.5	5.0	25	[37]
MPB-ALG-1	117.4	5.0	25	[2]
DA-POSS	123.17	4.0	28	This work

2.2.4 竞争吸附实验

水的硬度是指水中Ca(II)和Mg(II)离子的贡献，在许多类型的废水中，其质量浓度通常远高于重金属离子，它们会竞争吸附剂的活性位点，从而抑制重金属的去除效率[38]。为阐明硬度阳离子对DA-POSS吸附Cu(II)的影响，实验在含有不同质量浓度Ca(II)和Mg(II)的模拟废水中进行。如图7所示，随着Ca(II)和Mg(II)质量浓度增加，Cu(II)离子的去除效率仅出现微弱下降。这一现象表明，DA-POSS对高质量浓度硬度离子表现出较强的抗干扰能力，其活性位点对Cu(II)仍保持高选择性。相比之下，Ca(II)和Mg(II)属于典型的硬酸，它们仅能通过静电或离子键与羧基相互作用。因此，DA-POSS对硬度离子的亲和力远低于对Cu(II)等重金属离子的亲和力。

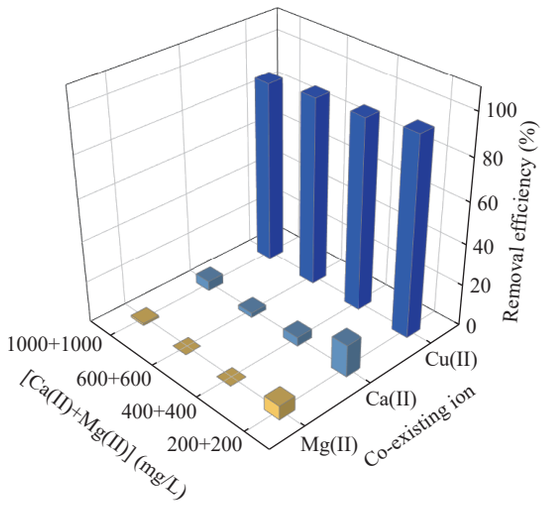

图 7 Ca(II)和Mg(II)离子对DA-POSS去除Cu(II)效率的影响(Cu(II)离子初始质量浓度：70 mg/L；投加量：1.0 g/L；温度：28 °C；pH=4)

Fig. 7 Effect of Ca(II) and Mg(II) ions on the removal efficiency of Cu(II) by DA-POSS (initial mass concentration of Cu(II) ions: 70 mg/L; dosage: 1.0 g/L; temperature: 28 °C; pH=4)

此外，DA-POSS对Cu(II)离子的选择性通过式(3)和式(4)计算分配系数(D)和选择系数(β)来进行比较。所得参数列于表4。可以看出，Cu(II)的D值为18.63，远大于共存离子Ca(II)和Mg(II)。DA-POSS对Cu(II)离子也表现出较高的选择系数。由此可以得出结论，DA-POSS对Cu(II)具有良好的吸附选择性。

表 4 DA-POSS 对Cu(II)离子的选择性系数[a]

Table 4 Selective adsorption coefficients of DA-POSS for Cu(II) ions [a]

Metal ions	D (mL/g)	β ($D_{Cu(II)}/D_{M(n)}$)
Cu(II)	18.63	–
Ca(II)	0.18	103.007
Mg(II)	0.0709	262.749

[a] Initial Cu(II) mass concentration: 70 mg/L; Ca(II) mass concentration: 200 mg/L; Mg(II) mass concentration: 200 mg/L

由于废水中通常可能共存其他无机金属离子，如Al(III)和Fe(II)，因此进一步研究了这2种离子对DA-POSS去除Cu(II)效率的影响(图8)。结果显示，随着Fe(II)或Al(III)质量浓度的增加，2种离子的存在均对Cu(II)去除产生一定抑制效应。但在Fe(II)离子存在时，Cu(II)去除效率降低更多，说明Fe(II)对Cu(II)吸附位点的竞争作用更强。这是因为在吸附过程中，部分Fe(II)离子被氧化为Fe(III)离子，Fe(III)离子与

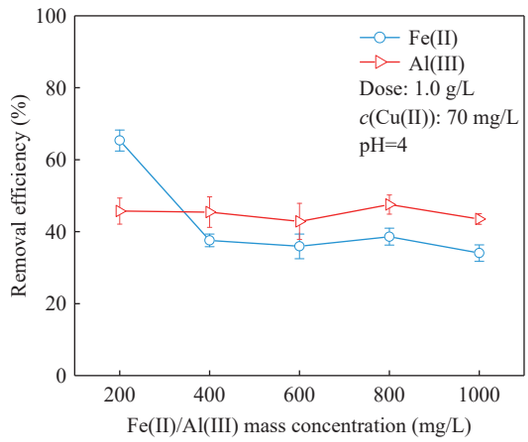

图 8 Fe(II)和Al(III)离子质量浓度对DA-POSS去除Cu(II)效率的影响

Fig. 8 Effect of Fe(II) and Al(III) ions mass concentrations on sorption of Cu(II) ions by DA-POSS

DA-POSS中功能基团的结合能力较强，从而抑制了Cu(II)的去除。

2.2.5 实际应用与普适性研究

为验证DA-POSS在实际复杂水体中的应用潜力，进一步采用DA-POSS处理了人为添加Cu(II)污染的湖水，结果如表5所示。尽管实际湖水成分复杂，含有多种无机阳离子、阴离子以及溶解性有机质(如腐殖酸)，但DA-POSS仍表现出优异的Cu(II)去除性能，可将出水Cu(II)质量浓度降至0.036 mg/L，远低于GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中III类水质标准限值(≤1.0 mg/L)。

表 5 DA-POSS对湖水中Cu(II)离子的去除率及其相关参数

Table 5 Removal efficiency of Cu(II) ions from lake water by DA-POSS and relevant parameters

Parameters	Value
TOC (mg/L)	14.80
pH	7.8
Initial mass concentration (mg/L)	2.89
Final mass concentration (mg/L)	0.036
Removal efficiency (%)	98.75

为评估DA-POSS的普适性，本研究还对其他常见重金属如Co(II)、Cd(II)、Pb(II)、Ni(II)进行了吸附实验。这些污染物的吸附性能结果如图9所示。实验结果表明，DA-POSS对所有测试金属离子均表现出良好的吸附性能，吸附容量大小顺序为Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) > Co(II) ≈ Ni(II)。其中，Cu(II)和Pb(II)属于交界酸，Cd(II)属于软酸，它们均可与DA-POSS中的羧基氧和硫醚硫形成较强配位作用；而Co(II)、Ni(II)属于硬酸，主要与羧基氧发生较弱的静电/离

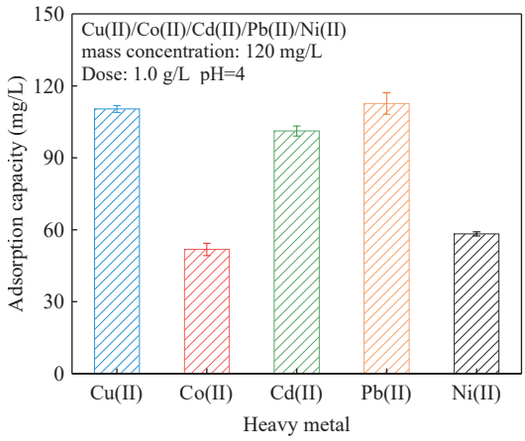

图 9 DA-POSS对Cu(II)、Co(II)、Cd(II)、Pb(II)、Ni(II) 5种重金属离子的吸附容量对比

Fig. 9 Comparison of adsorption capacities of DA-POSS for five heavy metal ions: Cu(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), and Ni(II)

子键作用，因此吸附容量较低。这些结果证实了DA-POSS强抗干扰能力和良好普适性，在实际废水处理中具有潜在应用价值。

2.3 吸附机理研究

为了研究DA-POSS对Cu(II)的吸附机理，利用FTIR光谱分析了DA-POSS在吸附前后主要官能团的变化。如图10(a) 所示，对于吸附前的DA-POSS光谱，在~3462 cm^{-1}处宽的O—H伸缩振动峰，归属于羧酸和POSS骨架上的硅羟基。1597和~1387 cm^{-1}的强峰分别对应于—COONa中羰基的不对称和对称伸缩振动；1705 cm^{-1}处的微弱吸收峰归属于游离羧酸，表明DA-POSS中存在少量未中和的羧酸基团[22]；而1121 cm^{-1}处的强吸收带则源自POSS骨架的Si—O—Si伸缩振动[39]。吸附Cu(II)后，—COONa的不对称伸缩峰从1597 cm^{-1}处移至1622 cm^{-1}，而对称伸缩振动峰(1450和1387 cm^{-1})也发生相应改变。表明Cu(II)取代了羧酸盐中的Na(I)，形成了以($^{-}$COO—Cu(II)—OOC^{-})形式的配位结构，导致羰基键能增强。值得注意的是，吸附后在1722 cm^{-1}处出现新峰，归属于羧酸根以单齿配位方式与Cu(II)结合时产生的C＝O伸缩振动。此外，O—H峰在吸附后发生明显的蓝移且变窄，表明部分羟基的氧原子可能参与了配位。而Si—O—Si骨架振动峰在吸附前后位置及强度几乎保持不变，证明POSS的无机核心仅作为结构支撑，未直接参与配位反应。

为了进一步阐明吸附位点，采用拉曼光谱对DA-POSS及负载Cu(II)后的DA-POSS进行了表征。由图10(b)可见，DA-POSS吸附Cu(II)后，在250和540 cm^{-1}处出现了2个新特征峰。其中，540 cm^{-1}处的峰可归属为Cu—O键的伸缩振动，这与FTIR中羧

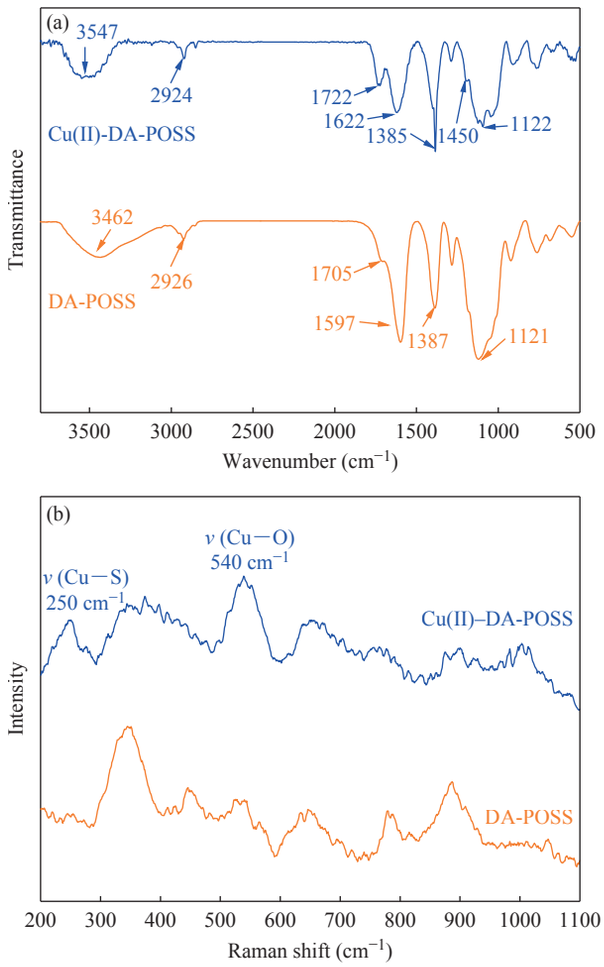

图 10 DA-POSS吸附Cu(II)离子前后的FTIR (a)和Raman (b)光谱

Fig. 10 FTIR (a) and Raman (b) spectra of DA-POSS before and after Cu(II) adsorption

酸根参与配位的结论一致。值得注意的是，位于250 cm^{-1}的新峰，可能来源于Cu(II)与邻近的硫醚基团(C—S—C)之间弱相互作用[40]。由于ν (Cu–S)信号相对弱于ν (Cu—O)信号，表明铜的螯合主要经由羧酸配体的氧原子发生，而通过硫醚键的硫原子发生的螯合程度较小。硫醚基团在水中的溶解性相对低于羧酸基团，因此水中的铜离子更倾向于与羧酸基团发生结合，形成更多的Cu—O键，这可能是导致ν (Cu—S)信号弱的另一个因素。

综合FTIR与拉曼光谱的分析，羧酸根(—COO^{-})是主吸附位点，通过离子交换与配位作用结合Cu(II)离子。同时，分子结构中存在的硫醚基团(C—S—C)可能以协同配位的方式参与吸附。

图11(a) 展示了DA-POSS和吸附Cu(II)后的DA-POSS的X射线光电子能谱(XPS)宽谱扫描图。在DA-POSS中，结合能为1068 eV处出现了Na1s峰[41]；而吸附Cu(II)后，检测到了归属于Cu2p (932.5 eV)的新

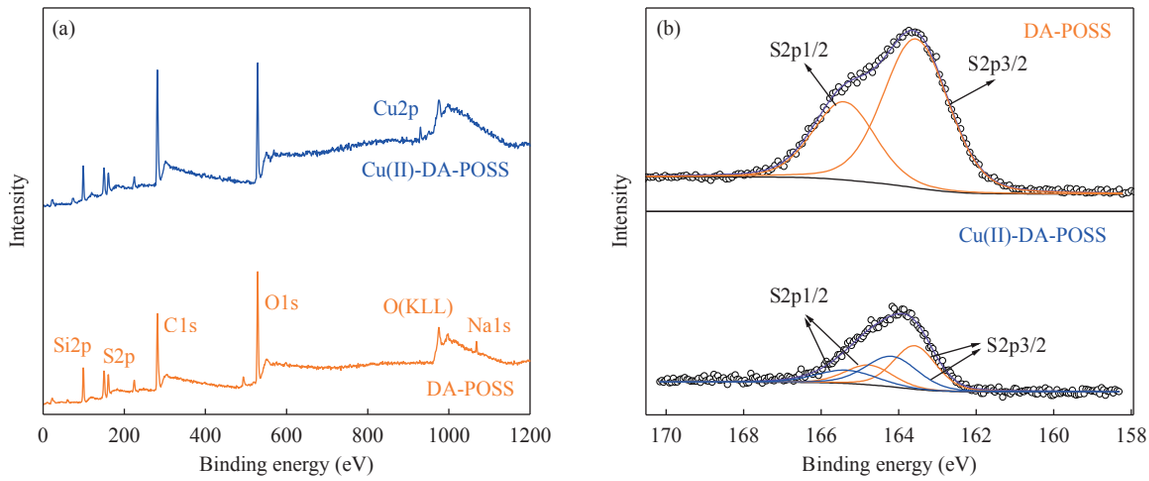

图 11 DA-POSS吸附Cu(II)离子前后的XPS光谱: (a)全谱; (b) S2p区域的高分辨光谱

Fig. 11 XPS spectra of DA-POSS before and after Cu(II) adsorption: (a) Survey scan; (b) High-resolution S2p region

峰[42], 同时Na1s特征峰几乎消失, 表明与DA-POSS羧基结合的Na(I)离子在吸附过程中与Cu(II)离子发生了离子交换, 这与FTIR分析结果一致。

利用S2p高分辨XPS谱验证了Cu(II)与硫醚基团之间的相互作用。如图11(b)所示, DA-POSS的S2p3/2结合能为163.57 eV, 与文献报道的硫醚基团一致[43]。吸附Cu(II)后, S2p3/2结合能峰部分偏移至164.17 eV, 结合能升高了0.59 eV。该化学位移表明, 硫醚基团中的硫原子通过提供孤对电子与Cu(II)离子形成了配位键, 导致硫原子周围电子云密度降低[44]。

2.4 量子化学计算

为进一步揭示配位作用的电子本质, 计算了各体系的前线分子轨道(FMO)能级及能隙(E_{gap}), 结果汇总于图12。游离DA-POSS的最高占据轨道(HOMO)与最低未占轨道(LUMO)能级分别为−5.33和1.07 eV, 能隙为4.26 eV。与Ca(II)配位后, HOMO和LUMO能级分别下移至−5.75和0.24 eV, 能隙显著增大至5.99 eV, 表明配位作用有效提升了体系的电子稳定性[45]。

对于Cu(II)-DA-POSS体系, 因Cu(II)具有未成对电子(开壳层d^9构型), 体系呈现α/β自旋分裂[46]。其HOMO能级进一步降低至约−6.15 eV, 而LUMO能级则降至负值(约−0.75 eV), α和β自旋态的能隙分别为5.42和5.39 eV。值得注意的是, 在α自旋态中, LUMO的电子云密度几乎完全定域于中心Cu(II)离子上, 而HOMO则主要分布于配体骨架的配位原子上。这种“配体HOMO→金属LUMO”的轨道空间匹配, 结合LUMO能级由正转负的显著变化, 充分表明Cu(II)在配位过程中充当了强烈的电子受体, 接受了来自羧基氧和硫醚硫的孤对电子, 形成了稳定的配位共价键。Ca(II)因闭壳层电子构型且离子半径较大, 其与配体的相互作用以静电吸引为主, 缺乏类似的前线轨道耦合效应。这一差异, 进一步解释了DA-POSS为何在硬度阳离子共存条件下仍能对Cu(II)保持优异选择性。

分析分子静电势(MEP)表面分析为金属结合模式提供了可视化证据(图13)。游离DA-POSS配体表面呈现强烈的负电势区域, 有利于静电吸引阳离子。与金属配位后, 负电势区域大幅减少, 表明电荷得到

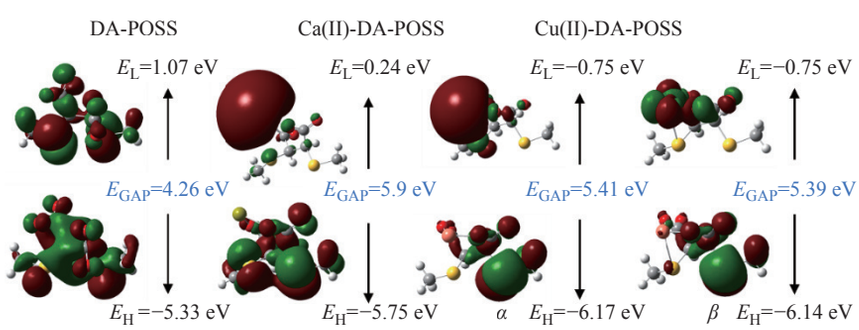

图 12 DA-POSS及其与Ca(II)、Cu(II)配位络合物的前线分子轨道能级分布及能隙

Fig. 12 Frontier molecular orbital energy level distributions and energy gaps of DA-POSS and its coordination complexes with Ca(II) and Cu(II)

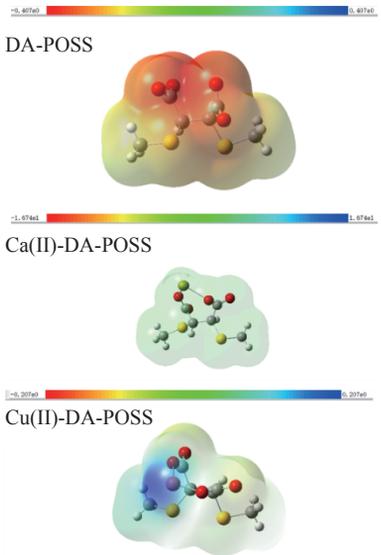

图 13 DA-POSS及其Ca(II)和Cu(II)配合物的MEP图

Fig. 13 MEP maps of DA-POSS and its Ca(II) and Cu(II) complexes

有效中和。值得注意的是，Ca(II)配合物表面呈现出均匀的浅绿色区域，表明电荷发生了高度离域化，这与Ca(II)主要通过离子键进行电荷中和的特征一致；而Cu(II)配合物表面则保留了局部的电势起伏(残余蓝色区域)，暗示Cu(II)的配位涉及共价成分和局域电子转移。该结果与结合能及FMO分析相互印证，DA-POSS对Cu(II)的选择性源于共价配位主导、而对Ca(II)则以静电相互作用为主的差异化结合机制。

2.5 经济性评估研究

为评估本研究所制备的DA-POSS杂化聚合物在重金属去除方面的经济可行性，我们开展了详细的成本分析与可行性研究。如表6所示，以DA-POSS为吸附剂时，其对Cu(II)的单批次吸附成本为0.245元/mg。该成本数值通过对整体工艺经济性进行系统量化核算得出，涵盖了乙烯基-POSS、DMSA、DMPA、THF等原材料的费用，以及紫外光照、真空干燥等制备环节的电力消耗。

表 6 成本效益分析

Table 6 Cost-effective analysis

Cost component	Details	Cost (RMB)
Raw materials	Vinyl-POSS (1.0 g × 27.0 RMB/g)	27.00
	DMSA (1.15 g × 14.2 RMB/g)	16.33
	DMPA (43 mg × 3.6 RMB/g)	0.15
	THF (10 mL × 0.36 RMB/mL)	3.60
	Anhydrous ethanol, Na_2HPO_4, and other washing reagents	3.30
	Subtotal for raw materials	59.38
Energy consumption	Electricity (2 × 0.5 RMB/kWh)	1.00
Total preparation cost (per batch)	–	60.38
Yield	Crude DA-POSS product	≈ 2.0 g
Unit preparation cost	60.38 RMB/2.0 g	30.19 RMB/g
Adsorption cost	30.19 RMB/123.17 mg Cu^{2+}	0.25 RMB/mg Cu^{2+}

值得注意的是，本成本核算基于实验室批量制备条件，工业规模放大后，得益于原料成本摊薄和工艺优化，单位处理成本预计可进一步下降。加之其在吸附容量和选择性方面的优异表现，为其在特定高附加值废水处理场景中的应用提供了技术潜力。通过系统考量从单体合成、材料制备到能耗的各个环节，本成本分析为后续工艺放大和经济性优化提供了基础数据支撑。

3 结论

通过硫醇–烯点击聚合成功制备了DMSA功能化的POSS基杂化聚合物(DA-POSS)，该材料对水溶液中Cu(II)展现出优异的吸附性能，在pH=4、28 °C条件下最大吸附容量达123.17 mg/g，优于多数已报道的Cu(II)吸附剂。

吸附行为符合Sips等温线模型和Elovich动力学模型，证实吸附发生于能量非均质表面，且以化学配位为主导。DA-POSS在高质量浓度Ca(II)、Mg(II)共存的硬水条件下仍保持对Cu(II)的高选择性，表明其活性位点对过渡金属离子具有优先识别特性。

结合吸附实验、光谱表征与DFT理论计算，揭示了Cu(II)与DA-POSS之间的相互作用涉及静电吸引、离子交换，以及羧基与硫醚基团对Cu(II)的协同螯合配位，形成稳定的O－Cu－S环状结构。从分子层面解释了DA-POSS对Cu(II)的高选择性与高吸附容量的根本原因。

在实际模拟湖水复杂水质条件下，DA-POSS可

将Cu(II)质量浓度降至0.036 mg/L，满足国家地表水环境质量标准。同时对Co(II)、Cd(II)、Pb(II)、Ni(II)等重金属离子亦表现出良好吸附效果，说明其具有较宽的吸附普适性。初步成本核算显示，单批次处理成本约为0.25元/mg Cu(II)，结合工业放大后成本可进一步摊薄的前景，该材料在重金属废水处理领域具有一定的经济竞争力。

参 考 文 献

1 刘文信,孔丽,高硕,程昊,黄燕姿,陈雪岚,黄明珠. 构建可回收工程菌用于水体中铜离子的生物修复. *中国环境科学*, **2026,** DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20260422.002.

2 Zhang, L.; Li, Q. M.; Zhu, J. Q.; Liu, H.; Liu, X. L.; Wang, Y.; Fan, G. Z.; Huang, Y. J.; Li, L. K. H_2O_2 modified peanut shell-derived biochar/alginate composite beads as a green adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 240, 124466.

3 何边燕,王玉冰,李珊珊,延卫. 共价有机框架材料的合成策略及其在重金属离子吸附中的研究进展. 化工进展, **2025**, 44(10), 5956−5974.

4 Do, D. D.; Do, H. D. A model for water adsorption in activated carbon. *Carbon*, **2000**, 38(5), 767−773.

5 Hong, M.; Yu, L. Y.; Wang, Y. D.; Zhang, J.; Chen, Z. W.; Dong, L.; Zan, Q. J.; Li, R. L. Heavy metal adsorption with zeolites: the role of hierarchical pore architecture. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 359, 363−372.

6 Jiang, Y. H.; Zhang, H.; Tian, Q.; Liang, H.; Peng, X. M.; Qiu, F. X.; Zhang, T. Dual-waste valorization toward sustainable Ni-MOF synthesis for selective Cu(Ⅱ) adsorption from wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2026**, 14(4), 123241.

7 Zhang, J. F.; Liu, Y. X.; Lin, S.; Melo, G. H. F.; Shimizu, G. K. H.; Sundararaj, U. A scalable and cost-effective zinc-based MOF for efficient Cu(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions. *Next Mater.*, **2026**, 11, 101696.

8 Kumar, A.; Arya, K.; Mehra, S.; Kumar, A.; Kumar Mehta, S.; Kataria, R. Luminescent Zn-MOF@COF hybrid for selective decontamination of Cu(II) ions and methylene blue dye in aqueous media. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 340, 126756.

9 Gendy, E. A.; Ifthikar, J.; Ali, J.; Oyekunle, D. T.; Elkhlifia, Z.; Shahib, I. I.; Khodair, A. I.; Chen, Z. Q. Removal of heavy metals by covalent organic frameworks (COFs): a review on its mechanism and adsorption properties. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9(4), 105687.

10 Mohamed, M. G.; Kuo, S. W. Progress in the self-assembly of organic/inorganic polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrids. *Soft Matter*, **2022**, 18(30), 5535−5561.

11 Li, Z.; Hu, J. F.; Yang, L.; Zhang, X. Q.; Liu, X. H.; Wang, Z.; Li, Y. W. Integrated POSS-dendrimer nanohybrid materials: current status and future perspective. *Nanoscale*, **2020**, 12(21), 11395−11415.

12 Liu, J.; Huang, K.; Wu, X. H.; Liu, H. Z. Enrichment of low concentration rare earths from leach solutions of ion-adsorption ores by bubbling organic liquid membrane extraction using N1923. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5(9), 8070−8078.

13 Hsiao, C. W.; Elewa, A. M.; Mohamed, M. G.; Kuo, S. W. Highly stable hybrid porous polymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/dibenzo [*g*, *p*] chrysene and dibenzo [*b*, *d*] thiophene units for efficient rhodamine B dye removal. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 332, 125771.

14 Soldatov, M.; Liu, H. Z. A POSS-phosphazene based porous material for adsorption of metal ions from water. *Chem. Asian J.*, **2019**, 14(23), 4345−4351.

15 Aposhian, H. V. DMSA and DMPS-water soluble antidotes for heavy metal poisoning. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **1983**, 23, 193−215.

16 Chavan, V. D.; Kothavale, V. P.; Sahoo, S. C.; Kollu, P.; Dongale, T. D.; Patil, P. S.; Patil, P. B. Adsorption and kinetic behavior of Cu(II) ions from aqueous solution on DMSA functionalized magnetic nanoparticles. *Phys. B Condens. Matter*, **2019**, 571, 273−279.

17 Kaur, M.; Sharma, K.; Kumar, V.; Samota, S.; Sumit, Sharma, M.; Yoshitake, H.; Rattan, G.; Kaushik, A. Dimercaptosuccinic acid modified lignin rich biochar-hydroxyapatite composite for selective and efficient mercury adsorption: mechanistic and RSM modeling approach. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 333, 148884.

18 Yang, L.; Liu, X. L.; Song, B. Y.; Yang, S. X.; Zhang, X. J.; Zhao, C.; Wu, Y. X.; Zhang, L.; Huang, Y. J. Selective adsorption of silver(I) by dimercaptosuccinic acid (DMSA) functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based hybrid polymer: behavior and mechanism. *React. Funct. Polym.*, **2025**, 209, 106170.

19 Chen, D. Z.; Yi, S. P.; Wu, W. B.; Zhong, Y. L.; Liao, J.; Huang, C.; Shi, W. J. Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using vinyl-POSS derivatives as cross linking agents. *Polymer*, **2010**, 51(17), 3867−3878.

20 Chen, Y. B.; Tang, J. L.; Wang, S. X.; Zhang, L. B. Facile preparation of a remarkable MOF adsorbent for Au(III) selective separation from wastewater: adsorption, regeneration and mechanism. *J. Mol. Liq.*, **2022**, 349, 118137.

21 Chen, D. Z.; Sun, W.; Qian, C. X.; Reyes, L. M.; Wong, A. P. Y.; Dong, Y. C.; Jia, J.; Chen, K. K.; Ozin, G. A. Porous NIR photoluminescent silicon nanocrystals-POSS composites. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(28), 5102−5110.

22 Staník, R.; Světlík, J.; Benkovský, I. DMSA and its complexes with radioisotopes: Review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2012**, 293(2), 545−554.

23 Ma, X. S.; Tao, F. R.; Zhang, Y.; Li, T. D.; Raymo, F. M.; Cui, Y. Z. Detection of nitroaromatic explosives by a 3D hyperbranched σ–π conjugated polymer based on a POSS scaffold. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(27), 14343−14354.

24 Zhang, P. Z.; Zhang, X. X.; Yuan, X. R.; Xie, R. Y.; Han, L. J. Characteristics, adsorption behaviors, Cu(II) adsorption mechanisms by cow manure biochar derived at various pyrolysis temperatures. *Bioresour. Technol.*, **2021**, 331, 125013.

25 Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of solution substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **1898**, 24, 1−39

26 Ho, Y. S.; McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, **1998**, 70(2), 115−124.

27 Juang, R. S.; Chen, M. L. Application of the elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36(3), 813−820.

28 Weber, W. J. Jr, Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Engrg. Div.*, **1963**, 89(2), 31−59.

29 Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38(11), 2221−2295.

30 Freundlich, H. Über die adsorption in lösungen. *Z. Für Phys. Chem*., **1907**, 57U(1), 385−470.

31 陈桥; 姬龙雪; 葛一波; 张廷海; 倪蓉; 金海泽. 3D打印高炉渣基多孔地质聚合物吸附Cu^{2+}研究. 有色金属(冶炼部分), **2026**, (6), 1307−1318.

32 Tang, X. Q.; Hu, G. W.; Chen, Z. Y.; Qian, L. B.; He, C. Q.; Chen, T.; Gao, J.; Zhao, Y.; Han, X. B. High adsorption of Cu(II) in novel thiacalix [4] arene/acrylic polymer/diatomite fast fabricated by electron beam irradiation: controllable microstructures, adsorption performance and mechanism. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153090.

33 Lv, D.; Liu, Y.; Zhou, J. S.; Yang, K. L.; Lou, Z. M.; Baig, S. A.; Xu, X. H. Application of EDTA-functionalized bamboo activated carbon (BAC) for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 428, 648−658.

34 Ren, Y.; Abbood, H. A.; He, F. B.; Peng, H.; Huang, K. X. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO_2/Fe_3O_4 adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chem. Eng. J.*, **2013**, 226, 300−311.

35 Li, Y.; Liang, Y. Q.; Mao, X. M.; Li, H. Efficient removal of Cu(II) from an aqueous solution using a novel chitosan assisted EDTA-intercalated hydrotalcite-like compound composite: preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 438, 135531.

36 Yu, J. X.; Li, H. X.; Zhou, R. Y.; Li, X. D.; Wu, H. J.; Xiao, C. Q.; Chi, R. Surface ion imprinted bagasse for selective removal of Cu(II) from the leaching solution of electroplating sludge. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, 639, 128394.

37 Liu, M. Y.; Liu, Y.; Shen, J. J.; Zhang, S. Y.; Liu, X. Y.; Chen, X. X.; Ma, Y. L.; Ren, S. X.; Fang, G. Z.; Li, S. J.; Li, C. T.; Sun, T. Simultaneous removal of Pb^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from wastewater using hierarchical porous polyacrylic acid grafted with lignin. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 392, 122208.

38 Zhou, Y. X.; Yan, M. Q.; Liu, R. P.; Wang, D. S.; Qu, J. H. Investigating the effect of hardness cations on coagulation: the aspect of neutralisation through Al(III)-dissolved organic matter (DOM) binding. *Water Res.*, **2017**, 115, 22−28.

39 Zhao, G.; Gong, X. R.; Wei, G.; Liu, Q.; Guang, S. Y.; Zhang, F. Y.; Ke, F. Y.; Xu, H. Y. Facile preparation and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-hybrid materials with disaggregation effect. *Mater. Sci. Eng. B*, **2019**, 246, 136−142.

40 Adongo, J. O.; Neubert, T. J.; Sun, G. G.; Janietz, S.; Lauermann, I.; Rademann, K.; Rappich, J. Fabrication and characterization of surfaces modified with carboxymethylthio ligands for chelate-assisted trapping of copper. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(28), 24273−24281.

41 Han, H. H.; Liu, C.; Xue, D. Q.; Li, W.; Wang, Q. W.; Zhang, P. Selective removal of Cu(II) from electroplating rinse water *via* carboxyl-modified resin composite electrode in capacitive deionization. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2026**, 14(3), 123069.

42 Tian, Y.; Sui, L.; Wu, Q.; Dong, Z. T.; Zhang, X. G.; Niu, Q. Y.; Liang, C. R.; Chen, Z. L.; Wei, H.; Niu, C. G. Fabrication of microcrystalline cellulose-bentonite composite hydrogel for the adsorption of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) ions from water. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2026**, 748, 141067.

43 Sun, Q.; Aguila, B.; Perman, J.; Earl, L. D.; Abney, C. W.; Cheng, Y. C.; Wei, H.; Nguyen, N.; Wojtas, L.; Ma, S. Q. Postsynthetically modified covalent organic frameworks for efficient and effective mercury removal. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(7), 2786−2793.

44 Ibrahim, E. S.; Taha, N. A.; Mai, S. T.; Elewa, M. M. Quantitative N-S chelation speciation and pH-dependent selectivity of Pb(II) and Cu(II) on thiourea-functionalized rice husk cellulose under extreme proton competition (pH 2): an XPS-based analytical study. *Talanta*, **2026**, 307, 129923.

45 Nabat, K. Y.; Ayub, A. R.; Mansy, A. E.; Fufa, T. O.; Zhang, N.; Xu, X. Y.; Li, H. S.; Li, H. Schiff base functionalized CMC/PVA composites for efficient adsorption of Cu(II) and Zn(II): from molecular design to economic evaluation. *Desalination*, **2026**, 633, 120270.

46 Zhang, Y. Y.; Yuan, K. Z.; Magagnin, L.; Wu, X. S.; Jiang, Z. Y.; Wang, W. Selective adsorption of Pb(II) and Cu(II) on mercapto-functionalized aerogels: experiments, DFT studies and LCA analysis. *J. Clean. Prod.*, **2023**, 393, 136126.