Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 401-410.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 401-410.

ISSN 1680-0613

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544
doi: 10.17308/sorpchrom.2026.26/14188

Теплоты сорбции и закономерности удерживания хлорметанов на цеолите 13X

Мадина Равилевна Тагирова✉, Сергей Николаевич Ланин
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
tagirova5353@yandex.ru✉

Аннотация. Определены характеристики образца цеолита 13X: элементный состав, площадь поверхности, объем полостей. Установлено, что в цеолите произошел ионный обмен натрия на кальций, а также что присутствуют полости с окнами разных размеров. Оценены размеры молекул ди-, три- и тетрахлорметанов, спрогнозирована их адсорбция на цеолите 13X. Результаты экспериментально подтверждены для ди- и трихлорметана, но не для тетрахлорметана. Рассчитаны теплоты адсорбции сорбирующихся хлорметанов и рассмотрена зависимость теплоты адсорбции дихлорметана от объема сорбата.

Цель работы – изучение адсорбции хлорметанов на цеолите 13X. В работе использован образец цеолита 13X. Выбор веществ обусловлен отсутствием в научной литературе информации по теплотам адсорбции хлорметанов на данном цеолите. Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен элементный состав образца цеолита. Установлено, что в цеолите проведен частичный ионный обмен натрия на кальций, что должно было вызвать изменение размера части окон цеолита. Методом низкотемпературной адсорбции азота измерены площадь поверхности 630 ± 63 м²/г (модель БЭТ), общий объем полостей цеолита 0.27 ± 0.03 см³/г и объем микропор 0.26 ± 0.03 см³/г. По уравнению Сазерленда оценены диаметры молекул ди-, три- и тетрахлорметанов. Результаты расчета сопоставлены с литературными данными, и спрогнозирована адсорбция этих веществ на цеолите 13X. Прогноз экспериментально подтвержден для ди- и трихлорметана, но не для тетрахлорметана. Удерживание тетрахлорметана практически не отличается от мертвого времени. Это свидетельствует о том, что молекулы тетрахлорметана не заполняют полости цеолита, а лишь сорбируются на его внешней поверхности. Предположены возможные причины отсутствия адсорбции тетрахлорметана: полуэмпирический характер формулы Сазерленда, полуэмпирический метод определения размера окна цеолита, отсутствие учета влияния температуры на размер окон цеолита и ионного обмена в нем. Рассчитаны интегральные теплоты адсорбции дихлорметана и трихлорметана для пробы 1 мкл: 49.8 ± 0.9 и 45.7 ± 1.5 кДж/моль, соответственно. Теплота адсорбции отражает энергию взаимодействия между молекулами адсорбата и активными центрами цеолита. Рассмотрена зависимость теплоты адсорбции дихлорметана от объема сорбата (от 1 до 3 мкл) – линейное уменьшение с увеличением объема пробы, что объясняется участием в процессе адсорбционных центров разной активности. Адсорбция на более активных центрах происходит в первую очередь и с выделением большего тепла, чем адсорбция на менее активных центрах. Полученные данные о тепловых эффектах адсорбции и структуре поверхности цеолита имеют важное значение для понимания механизмов взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемыми веществами. Также эта информация необходима для прогнозирования эффективности и селективности процесса адсорбции.

Ключевые слова: цеолит 13X, адсорбция, хлорметаны, теплота адсорбции.
Благодарности: исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер № АААА-А21-121011990019-4. Изучение элементного состава цеолита 13X выполнено при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты»
Для цитирования: Тагирова М.Р., Ланин С.Н. Теплоты сорбции и закономерности удерживания хлорметанов на цеолите 13X // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2026. Т. 26, № 2. С. 401-410. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14188

© Тагирова М. Р., Ланин С. Н., 2026

Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 401-410.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 401-410.

ISSN 1680-0613

Original article

Thermal Effects and Patterns of Chloromethanes Adsorption on Zeolite 13X

Madina R. Tagirova ✉, Sergey N. Lanin
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, tagirova5353@yandex.ru✉

Abstract. The aim of the work is to study the adsorption of chloromethanes on zeolite 13X. A sample of zeolite 13X was used in the work. The choice of substances is due to the lack of data on the heats of adsorption of chloromethanes on this zeolite in the scientific literature. The elemental composition of the zeolite sample was determined by X-ray fluorescence method. It was found that the zeolite underwent partial ion exchange of sodium for calcium, which should cause a change in the size of a part of the pores of the zeolite. The specific surface area is 630 ± 63 m²/g, total pore volume of the zeolite is 0.27 ± 0.03 cm³/g, and micropore volume is 0.26 ± 0.03 cm³/g were determined by the low-temperature nitrogen adsorption method. The molecular diameters of di-, tri-, and tetrachloromethane were estimated using the Sutherland equation. The obtained values were compared with the literature data, and adsorption of these compounds on zeolite 13X is predicted. The prediction is experimentally confirmed for di- and trichloromethane, but not for carbon tetrachloride. Carbon tetrachloride retention time is almost identical to the column dead time. This result suggests that carbon tetrachloride molecules do not enter the zeolite pores and are adsorbed predominantly on the external surface. Possible reasons for the absence of carbon tetrachloride adsorption are suggested: semi-empirical nature of the Sutherland formula, semi-empirical method for determining the zeolite window size, failure to take into account the dependence of the zeolite window size on temperature, and ion exchange in it. The integral heats of adsorption of dichloromethane and trichloromethane, 1 μl sample, were calculated: 49.8 ± 0.9 and 45.7 ± 1.5 kJ/mol, respectively. The heat of adsorption reflects the energy of interaction between the adsorbate molecules and the active centers of the zeolite. The dependence of the heat of dichloromethane adsorption on the volume of the sorbate (from 1 to 3 μl) was studied – a linear decrease with increasing volume, which is explained by the participation in the process of adsorption centers of different activity. Adsorption on more active centers occurs first and with the release of more heat than adsorption on less active centers. The obtained data on the thermal effects of adsorption and the structure of the zeolite surface are important for understanding the mechanisms of interaction between the adsorbent and the adsorbed substances. This information is also necessary for predicting the efficiency and selectivity of the adsorption process.
Keywords: zeolite 13X, adsorption, chloromethanes, heat of adsorption.
Acknowledgements: the study was carried out within the framework of the state assignment of Lomonosov Moscow State University, registration number No. AAAA-A21-121011990019-4. The study of the elemental composition of zeolite 13X was carried out with the financial support of the national project “Science and Universities”.
For citation: Tagirova M.R., Lanin S.N. Thermal Effects and Patterns of Chloromethanes Adsorption on Zeolite 13X. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2026. 26(2): 401-410. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14188

Введение

Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты с пористой структурой, широко используемые как адсорбенты, катализаторы и ионообменники [1]. Известно много природных и синтетических цеолитов с разным соотношением кремния и алюминия и разной кристаллической решеткой. Алюмосиликатный каркас цеолитов обладает избыточным отрицательным зарядом, который компенсируется обменными катионами, расположенными в окнах цеолита.

Изучение тепловых эффектов адсорбции, а также определение удельной поверхности и характеристик полостей цеолитов имеет важное значение для понимания механизмов взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемыми веществами. Теплота адсорбции служит ключевым термодинамическим параметром, отражающим энергию взаимодействия между молекулами адсорбата и активными центрами сорбентов с различ-

ной химией поверхности [2,3], а также позволяет прогнозировать эффективность и селективность процесса адсорбции.

В связи с вышеизложенным исследование адсорбционных свойств цеолитов является актуальной научной задачей, обладающей значительным прикладным потенциалом. Новизна настоящей работы заключается в исследовании адсорбционных свойств ряда сорбатов – дихлорметана, трихлорметана и тетрахлорметана – на синтетическом цеолите 13Х. Полости этого цеолита имеют диаметр около 13 Å, проникновение в них молекул лимитируется проникновением в окна, диаметр которых 7.4 Å [4]. Центрами адсорбции в цеолите являются активные участки внутри его пористой структуры – обменные катионы и ионы кислорода каркаса (обеспечивают специфическую адсорбцию), а также внутренняя поверхность каналов и полостей (обеспечивает неспецифические дисперсионные взаимодействия) [5].

Экспериментальная часть

Элементный состав образца цеолита определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (Спектрон, РФ), оснащенном рентгеновской трубкой мощностью 240 Вт с Pd-мишенью, с энергией рентгеновского излучения 40 кэВ. Для количественного определения регистрировали спектры характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Интенсивность пиков, соответствующих элементам, калибровали по стандартным образцам. Измерения проводили трёхкратно с последующим усреднением результатов.

Изотермы адсорбции азота регистрировали на автоматическом сорбтометре ASAP 2020 при температуре 77 К. Перед началом анализа образец подвергали предварительной дегазации в вакууме при температуре 623 К в течение 6-8 часов для удаления адсорбированных примесей и влаги. После подготовки образца его помещали в измерительную камеру прибора, где поддерживалась постоянная температура. Изотерму адсорбции регистрировали методом статического объёмного измерения, при котором азот дозировали в камеру с образцом, и фиксировали объем адсорбированного газа при различных значениях относительного давления. Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием линейного уравнения БЭТ в интервале относительных давлений 0.05-0.20. Удельную поверхность рассчитывали исходя из объема монослоя, площади сечения молекулы азота (0.162 нм²) и массы образца цеолита цеолита.

В работе использовали коммерчески доступные дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан и синтезированный ранее цеолит 13Х. Удерживание сорбатов на цеолите 13Х регистрировали на приборе «Кристаллюкс-4000» с детектором по теплопроводности, газ-носитель азот, объемная скорость 25 см^3/мин. Колонку 20 см х 2 мм заполнили навеской образца цеолита 13Х массой 0.4373 г, фракция 0.25-0.5 мм. Перед измерением времен удерживания хроматографическую колонку кондиционировали при 493 К в течение 2.5 часов, что необходимо для избавления гигроскопичных цеолитов от влаги [6]. Температурный интервал измерений выбирали на основе температуры кипения вещества: нижнюю температуру устанавливали не ниже $T_{кип}$ + 10 К, высшую – 493 К. Температуру инжектора и колонки устанавливали равными, температура катарометра была равна 493 К. Проведены эксперименты с разными объемами проб сорбатов от 1 до 10 мкл. Мертвое время колонки 0.01 мин, мертвый объем 0.25 см^3.

Обсуждение результатов

Элементный состав, площадь поверхности и объем полостей цеолита. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Таблица 1. Количественный элементный состав использованного в работе образца цеолита 13X
Table 1. Quantitative elemental composition of the zeolite sample 13X used in the study.

Элемент	Массовый процент	Мольное отношение X/Al
H	2.797	-
O	56.65	-
Na	10.67	0.958
Al	13.07	1
Si	16.76	1.236
Ca	0.0493	0.00255

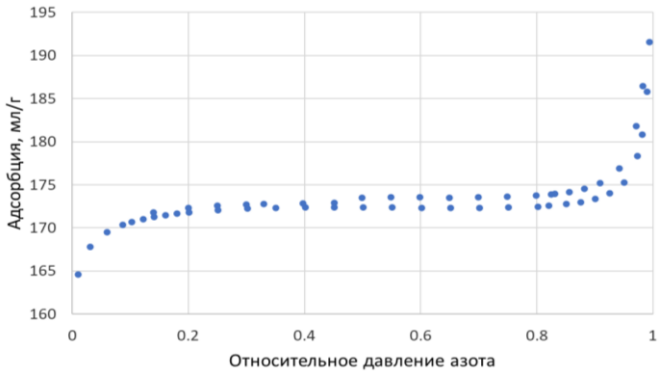

Рис. 1. Изотерма адсорбции-десорбции азота на цеолите 13X
Fig. 1. Nitrogen adsorption–desorption isotherm on 13X zeolite.

использованного в работе цеолита приведены в табл. 1. Элементный анализ свидетельствует о наличии в образце небольшого количества кальция. Ионный обмен, видимо, произошел в результате последующего модифицирования синтезированного образца цеолита 13X. Обменные катионы располагаются в окнах цеолита и влияют на доступность полостей для адсорбируемых молекул [5]. При замене однозарядного катиона Na^+ на двухзарядный Ca^{2+} общее число катионов в цеолите уменьшается. При этом двухзарядные катионы при небольших степенях катионного обмена занимают более выгодные для взаимодействия с кислородным остовом цеолита места внутри кубооктаэдров, где они более плотно, чем на поверхности полостей, окружены ионами кислорода решетки цеолита. Следует отметить, что на ионный обмен влияет температура, причем с ее увеличением селективность ионообменников к двухзарядным ионам увеличивается [7].

Для выяснения поверхностной структуры цеолита проведен анализ методом адсорбции азота при 77 К. Изотерма адсорбции, представленная на рис. 1, относится к IV типу по классификации Брунауэра [8]. На изотерме присутствует характерная для этого типа петля гистерезиса, что свидетельствует о наличии в образце мезопор – полостей крупного размера, некоторое количество которых присутствует в цеолите

На начальном участке изотермы с крутым подъемом происходит адсорбция в микропорах до их заполнения. Далее на пологом участке происходит адсорбция на поверхности цеолита. Конечный крутой участок ветви адсорбции соответствует адсорбции азота в мезопорах (капиллярная конденсация). Согласно значениям адсорбции для разных участков, доля адсорбции в микропорах значительно преобладает по сравнению с адсорбцией на поверхности. Рассчитанная методом БЭТ площадь поверхности цеолита равна 630±63 м²/г, общий объем полостей – 0.27±0.03 см³/г, а объем микропор – 0.26±0.03 см³/г.

Таблица 2. Справочные данные диаметров молекул, экстраполированных к высокой температуре d_∞ и постоянных Сазерленда C для молекул хлорметанов
Table 2. Reference data on molecular diameters extrapolated to high temperature d∞ and Sutherland constants C for chloromethane molecules.

Параметр	Молекула		
	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
d_∞, Å	4.23	4.73	5.15
C, К	425	373	365

Таблица 3. Результаты оценки диаметра молекул хлорметанов по уравнению Сазерленда
Table 3. Results of estimating the diameter of chloromethane molecules using the Sutherland equation.

Молекула	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
Диаметр молекулы при 353 К, Å	6.28	6.78	7.34
Диаметр молекулы при 423 К, Å	5.99	6.49	7.03
Диаметр молекулы при 493 К, Å	5.77	6.27	6.79

Расчет диаметра молекул хлорметанов. Поскольку заполнение полостей цеолитов собратом зависит от соотношения размеров молекул сорбата и окон, ведущих в полости, знание эффективного диаметра молекул позволяет прогнозировать возможность адсорбции. Температурная зависимость диаметров молекул выражена полуэмпирическим уравнением Сазерленда (Sutherland) (1) [9]:

$$d_T^2 = d_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right), \qquad (1)$$

где d_T – диаметр молекулы при температуре T, d_∞ – диаметр межмолекулярного взаимодействия при весьма высокой температуре (экстраполированное значение), C – постоянная Сазерленда, зависящая от природы газа и определяемая экспериментально, например, по зависимости вязкости газа от температуры.

Перед проведением экспериментов сделан прогноз возможности адсорбции хлорметанов на цеолите 13Х посредством оценки диаметра этих молекул и сравнения результатов с размерами окон цеолита. Для оценки диаметров молекул использовали нижнюю, высшую и среднюю температуры эксперимента – 353, 493 и 423 К. В табл. 2 представлены необходимые справочные данные [9]: численные значения диаметров молекул, экстраполированных к высокой температуре, d_∞, и постоянных Сазерленда C.

Оценка диаметра молекул хлорметанов при 353 К:

$$d(CH_2Cl_2) = 4.23 \cdot \sqrt{1 + \frac{425}{353}} = 6.28 \text{ Å}$$

$$d(CHCl_3) = 4.73 \cdot \sqrt{1 + \frac{373}{353}} = 6.78 \text{ Å}$$

$$d(CCl_4) = 5.15 \cdot \sqrt{1 + \frac{365}{353}} = 7.34 \text{ Å}$$

Результаты расчетов сведены в табл. 3. Как было рассмотрено выше, заполнение сорбатом полостей цеолита 13Х лимитируется проникновением в окна, имеющие диаметр 7.4 Å. Согласно оценке, в температурном диапазоне от 353 до 493 К все молекулы должны проникать в эти окна.

Результаты адсорбции и их анализ. Диапазон исправленных удельных объемов удерживания V_g' веществ от нижней к высшей температуре эксперимента и температурные интервалы измерений представлены в табл. 4. Маленькие молекулы могут проникать в полости и находиться там в течение некоторого времени, что вызывает увеличение их удерживания независимо от адсорбции. А большие молекулы, которые не могут проникнуть в окна полостей, взаимодействуют только с доступной поверхностью, и их удерживание объясняется чисто адсорбционной природой по модели Ленгмюра [10].

Таблица 4. Экспериментальные условия (аликвоты и температурный интервал измерений) и диапазон исправленных удельных объемов удерживания при этих температурах (от низшей к высшей)
Table 4. Experimental conditions (aliquots and temperature range of measurements) and the range of corrected specific retention volumes at these temperatures (from lowest to highest).

Сорбат	Аликвота, мкл	Температурный интервал измерений, K	Диапазон исправленных удельных объемов удерживания, мл/г
CH_2Cl_2	1	383-433	101-17.2
$CHCl_3$	1	383-473	72.6-5.72
CCl_4	1-10	353-493	5.72-2.86

Таблица 5. Дипольный момент μ, Д [12] и поляризуемость α, Å^3 [12] хлорметанов
Table 5. Dipole moment μ, D [12] and polarizability α, Å^3 [12] of chloromethanes

Молекула	μ, Д	α, Å^3
CH_2Cl_2	1.62	6.659
$CHCl_3$	1.06	8.129
CCl_4	0	10.002

Как видно, прогноз удерживания хлорметанов на цеолите 13X оказался верным для ди- и трихлорметана, но не для тетрахлорметана. Несмотря на то, что рассчитанный диаметр молекулы тетрахлорметана меньше размера окон полостей, в действительности проникновения этого вещества в полости, по всей видимости, не происходит. Несоответствие расчетных и экспериментальных данных можно объяснить следующим образом. Во-первых, формула Сазерленда является полуэмпирической, а значение d_∞ получено экстраполяцией. Реальный диаметр молекулы может быть больше. Во-вторых, не учтена зависимость размера окон цеолита от температуры. С повышением температуры окна полостей могут уменьшаться, так как для значительной части цеолитов и других микропористых структур отрицательное тепловое расширение (negative thermal expansion, NTE) в широком диапазоне температур является нормой [11]. В-третьих, значение размера окна цеолита определено полуэмпирическим образом – из атомных координат материала с учетом радиуса атома кислорода 1.35 Å [4], – и может зависеть от температуры и природы обменных катионов [5] С учетом всех указанных причин размер окон цеолита может быть меньше 7.4 Å.

В ряду хлорметанов при увеличении количества атомов хлора растет диаметр молекулы, в связи с чем молекулы статистически меньше заходят в микропоры и проводят в них меньше времени, что уменьшает диффузионный вклад в удерживание. Начиная с некоторого диаметра, а именно с диаметра молекулы CCl_4, вещества перестают заходить в полости и лишь сорбируются на внешней поверхности цеолита и в мезопорах, количество которых невелико, что объясняет малое удерживание.

Значения дипольного момента и поляризации хлорметанов представлены в табл. 5. В этом ряду уменьшается дипольный момент, то есть энергия специфических взаимодействий, что уменьшает адсорбционный вклад в удерживание [5]. Поляризуемость соединений в ряду хлорметанов растет, но ее вклад в увеличение удерживания, по всей видимости, меньше, чем влияние рассмотренных ранее факторов.

Расчет теплот адсорбции. Интегральную теплоту адсорбции рассчитывали по формуле (2) [12], используя экспериментальную зависимость $\ln k' = f(1/T)$:

$$\ln k' = \frac{\Delta S_s^\circ}{R} - \frac{\Delta H_s^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}, \qquad (2)$$

где $k' = t_R'/t_m = V_g' \cdot m/V_m$ – фактор удерживания, t_R' – исправленное время удерживания сорбата; t_m – мертвое время колонки; V_g' – исправленный удельный объем удерживания сорбата, m – масса

Таблица 6. Экспериментальные данные удерживания разных аликвот дихлорметана на цеолите 13X и расчетное значение теплоты адсорбции (n = 3-6, P = 0.95)
Table 6. Experimental data on the retention of different aliquots of dichloromethane on zeolite 13X and the calculated value of the adsorption heat (n = 3-6, P = 0.95)

Вещество	V, мкл	V_g', мл/г	T, K	$1/T$, K^{-1}	$\ln k'$	Q, кДж/моль
CH_2Cl_2	1	101	383	0.002610	5.170	49.8 ± 0.9
		70.3	393	0.002544	4.812	
		46.3	403	0.002480	4.394	
		31.4	413	0.002420	4.007	
		24.0	423	0.002363	3.738	
		16.6	433	0.002309	3.367	
	2	177	363	0.002754	5.737	29.7 ± 6.3
		152	363	0.002754	5.583	
		136	373	0.002680	5.472	
		96.6	383	0.002610	5.130	
	2.5	103	363	0.002754	5.198	15.2 ± 2.8
		93.8	373	0.002680	5.100	
		79.5	383	0.002610	4.935	
	3	63.5	363	0.002754	4.718	12.8 ± 2.4
		54.9	373	0.002680	4.575	
		50.9	383	0.002610	4.500	

Таблица 7. Экспериментальные данные удерживания трихлорметана (1 мкл) на цеолите 13X и расчетное значение теплоты адсорбции (n = 10, P = 0.95)
Таблица 7. Экспериментальные данные удерживания трихлорметана (1 мкл) на цеолите 13X и расчетное значение теплоты адсорбции (n = 10, P = 0.95)

Вещество	V_g', мл/г	T, K	$1/T$, K^{-1}	$\ln k'$	Q, кДж/моль
$CHCl_3$	72.0	383	0.002610	4.836	45.7 ± 1.5
	45.2	393	0.002544	4.370	
	41.2	403	0.002481	4.277	
	28.0	413	0.002420	3.892	
	17.7	423	0.002363	3.434	
	10.9	433	0.002309	2.944	
	10.3	443	0.002256	2.890	
	6.29	453	0.002207	2.398	
	6.86	463	0.002159	2.485	
	5.14	473	0.002113	2.197	

навески цеолита, V_m – мертвый объем колонки, ΔH_s° – энтальпия сорбции, по модулю равная теплоте адсорбции; ΔS_s° – энтропия сорбции; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная.

Условия и результаты хроматографических экспериментов, а также рассчитанные значения теплоты адсорбции дихлорметана (аликвоты 1, 2, 2.5 и 3 мкл) и трихлорметана (1 мкл) представлены в табл. 6 и 7 (n – число экспериментов, P – доверительный интервал). Графическая зависимость $\ln k' = f(1/T)$ представлена на рис. 2-3.

В табл. 8 приведены экспериментальные данные объемов аликвот, температурных интервалов измерений и определенные значения теплот адсорбции.

Зависимость теплоты адсорбции CH_2Cl_2 от объема сорбата. Известно, что

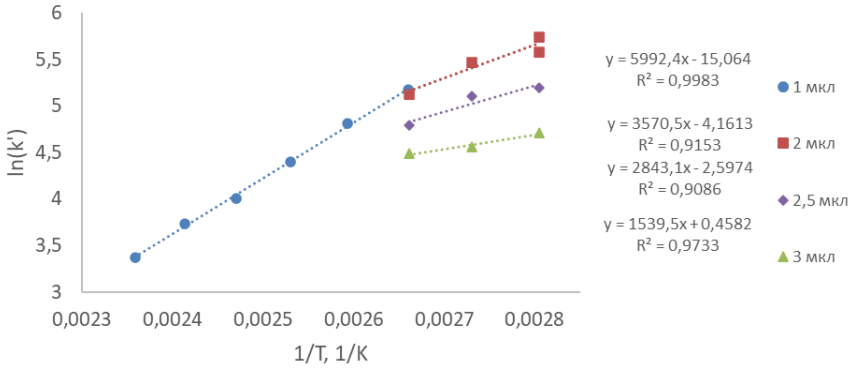

Рис. 2. Зависимость логарифма фактора удерживания дихлорметана (разный объем сорбата) от обратной температуры

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the retention factor of dichloromethane (different sorbate volumes) on the inverse temperature.

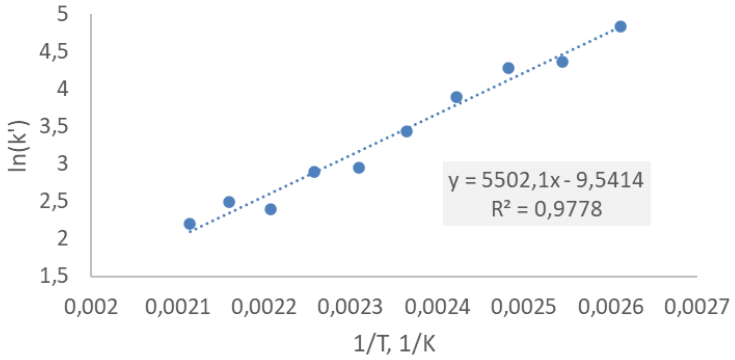

Рис. 3. Зависимость логарифма фактора удерживания трихлорметана (1 мкл) от обратной температуры

Fig. 3. Dependence of the logarithm of the retention factor for trichloromethane (1 μL) on the reciprocal of the temperature.

Таблица 8. Условия экспериментов по измерению адсорбции (аликвота, температурный интервал) и рассчитанные значения теплот адсорбции

Table 8. Experimental conditions for measuring adsorption (aliquot, temperature range) and calculated values of adsorption heats.

Вещество	Объем аликвоты, мкл	Температурный интервал измерений, K	Теплота адсорбции, кДж/моль
CH_2Cl_2	1	383-433	49.8±0.9
	2	363-383	30±6
	2.5		15±3
	3		13±2
$CHCl_3$	1	383-473	46±2
CCl_4	1-10	353-493	не удерживается

увеличение объема аликвоты, то есть нагрузки колонки, приводит к смещению максимума пиков удерживания к меньшим объемам. Данная тенденция наблюдается для дихлорметана. Определенные для дихлорметана теплоты адсорбции линейно убывают с ростом объема от 1 до 3 мкл (рис. 4). Такой вид зависимости может быть объяснен следующим образом. Величина теплоты адсорбции отражает энергию взаимодействия молекул сорбата и адсорбционных центров цеолита.

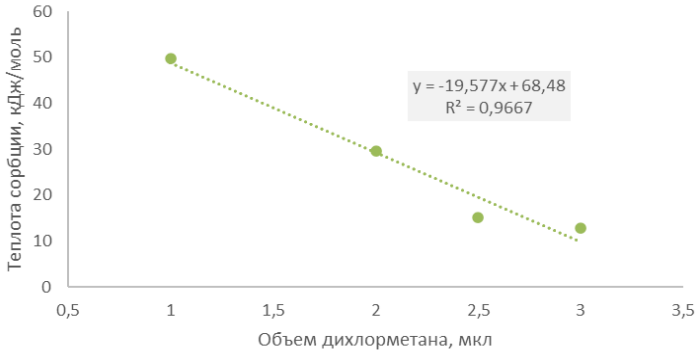

Рис. 4. Зависимость теплоты адсорбции CH_2Cl_2 от объема аликвоты
Fig. 4. Dependence of the heat of CH_2Cl_2 adsorption on the volume of the aliquot.

Поверхность цеолита неоднородна: в образце имеются разные центры адсорбции – рядом с обменными ионами натрия или без них [4]; кроме того, размер и энергетические характеристики полостей после ионного обмена натрия на кальций отличаются от исходных. Таким образом, в структуре присутствуют адсорбционные центры разной активности. Сначала молекулы адсорбируются на наиболее активных центрах, при этом выделяется наибольшая теплота. Затем адсорбция происходит на менее активных центрах с выделением меньшего количества теплоты. Вследствие этого среднее значение теплоты адсорбции уменьшается. Поэтому при увеличении объема сорбата значение теплоты адсорбции уменьшается.

Заключение

Определены текстурные характеристики образца цеолита 13X: площадь поверхности 630 ± 63 м²/г, общий объем полостей 0.27 ± 0.03 см³/г, объем микропор 0.26 ± 0.03 см³/г, а также изучена адсорбция на нем хлорметанов. Показана корреляция рассчитанных диаметров молекул хлорметанов с их адсорбцией на цеолите 13X. Несмотря на то, что расчетный диаметр молекулы тетрахлорметана оказался меньше размера окон цеолита, адсорбция веществ в полостях цеолита, по всей видимости, не происходила. Сделаны предположения, объясняющие отклонение экспериментальных данных от ожидаемых результатов: «неточность» оценки диаметров молекулы аналита и окон цеолита, температурная зависимость размеров окон и др. Рассчитаны интегральные теплоты адсорбции ди- и тетрахлорметана: для пробы 1 мкл 49.8 ± 0.9 и 45.7 ± 1.5 кДж/моль, соответственно.

Установлена энергетическая неоднородность поверхности цеолита 13X по зависимости теплоты адсорбции дихлорметана от количества сорбата (от 1 до 3 мкл). С уменьшением пробы сорбата теплота адсорбции увеличивалась. Возможные причины этой неоднородности – это присутствие разных центров адсорбции в цеолите, а также произошедший в нем ионный обмен, установленный экспериментально.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N., *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(4): 691-704. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11157

2. Lanin S.N., Vlasenko E.V., Kovaleva N.V., Fam Tien Zung *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008; 82(12): 2152-2155. https://doi.org/10.1134/s0036024408120315

3. Lanin S.N., Kovaleva N.V., Dung P.T., Lanina K.S. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2008; 63(5): 250–254. https://doi.org/10.3103/S0027131408050039

4. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. 5th ed. Amsterdam, Elsevier, 2001, 398 p.

5. Kiselev A.V. Mezhmolekuljarnye vzaimodejstvija v adsorbcii i hromatografii. Moscow, Vysshaja shkola, 1986, 360 p. (In Russ.)

6. Dabizha O.N., Khat'kova A.N., Ryabova N.V., Filenko R.A., *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*. 2017; 17(4): 534-541. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/410 (In Russ.)

7. Gavlina O.T., Karpyuk E.A., Ivanov V.A., Kargov S.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2024; 24(6): 965-974. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12576 (In Russ.)

8. Atkins P. Fizicheskaja himija. Moscow, Mir, 1980, pt. 1, 293 p. (In Russ.)

9. Ravdel' A.A., Ponomareva A.M. Kratkij spravochnik fiziko-himicheskih velichin. Izd 9. Saint-Petersburg, Special'naja literatura, 1998, 232 p. (In Russ.)

10. Chugunov A.D., Filatova E.G., Adamovich S.N., Oborina E.N., Ushakov I.A, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023; 23(6): 1042-1050. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11865 (In Russ.)

11. Lightfoot P., Woodcock D.A., Maple M.J., Villaescusa L.A., Wright A.P., *Journal of Materials Chemistry*, 2001; 11: 212-216. https://doi.org/10.1039/B002950P (In Russ.)

12. Experimental Dipoles // Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. Available at: https://cccbdb.nist.gov/diplistx.asp (accessed 18.09.2025)

13. Experimental Polarizabilities // Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. Available at: https://cccbdb.nist.gov/pollistx.asp (accessed 26.03.2025)

14. Nikitin Ju.S., Petrova R.S. Jeksperimental'nye metody v adsorbcii i molekuljarnoj hromatografii. Moscow, MGU Publ., 1990, 318 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

М.Р. Тагирова – студент химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

С.Н. Ланин– д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

M.R. Tagirova – student of Chemistry Faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. E-mail: tagirova5353@yandex.ru

S.N. Lanin – professor of Physical Chemistry Department of Chemistry Faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Статья поступила в редакцию 30.12.2025; одобрена после рецензирования 08.04.2026; принята к публикации 15.04.2026.
The article was submitted 30.12.2025; approved after reviewing 08.04.2026; accepted for publication 15.04.2026.