



Список литературы

1. Технические записки по проблемам воды. М. : Стройиздат, 1983. Т. 1. 429 с.
2. Howard B., Hollowell J. Use of iodine for water disinfection: iodine toxicity and maximum recommended dose // Environ. Health Perspect. 2000. Vol. 108, № 8. P. 679–684.
3. Пат. 2213063 Рос. Федерация, МПК C02F1/50, A61L2/16, A01N33/14, C02F103:04. Способ приготовления бактерицида / Голец А. В., Скиданов Е. В. Оpubл. 27.09.03.
4. Голец А. В., Скиданов Е. В., Казаринов И. А. Определение бактериального заражения воды потенциометрическим способом // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 35–40.
5. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М. : Мир, 1980. 400 с.
6. Нетрусов А. И. Практикум по микробиологии. М. : АСАДЕМА, 2005. 603 с.
7. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М., 2001.

УДК 543.51, 543.631, 547.269.31

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ МЕТОДОМ МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ / ИОНИЗАЦИИ

Т. А. Краснова^{1,2}, В. Г. Амелин¹

¹Владимирский государственный университет

E-mail: amelinvg@mail.ru

²ООО «Торговый дом СУПЕРГЛАСТ», г. Владимир



Рассмотрена возможность применения метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным масс-анализатором для определения молекулярно-массового распределения олигомеров полиметиленафталинсульфоновых кислот. Найден оптимальные условия определения молекулярно-массового распределения: матрица – α -циано-4-гидроксикоричная кислота, допант – нитрат цезия. Представлены результаты определения молекулярно-массового распределения промышленных образцов смеси олигомеров полиметиленафталинсульфоновых кислот, а также результаты оценки их потребительских свойств (использование в качестве пластификатора материалов на основе портландцемента). Показана возможность предварительной оценки свойств продукта по параметрам молекулярно-массового распределения.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, молекулярно-массовое распределение, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, полиметиленафталинсульфоночная кислота.

The Study of the Molecular Weight Distribution of Oligomers of Polymethylenaphthalenesulfonic Acid Using Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization Mass Spectrometry

T. A. Krasnova, V. G. Amelin

The possibility of application of the MALDI-TOF method for determination of molecular weight distribution of a mixture of oligomers of polymethylenaphthalenesulfonic acid is considered. The optimal conditions for determination of molecular weight distribution of said mixture are found: the using of α -cyano-4-hydroxycinnamic acid as

a matrix, and as a cationization agent - cesium nitrate. The results of determination of molecular weight distribution of industrial samples of polymethylenaphthalenesulfonic acid, and also results of an assessment of their consumer properties (use as plasticizer for materials based on a portland cement) are provided. Possibility of a preliminary estimate of properties of a product on parameters of molecular weight distribution is shown.

Key words: mass spectrometry, molecular weight distribution, matrix-assisted laser desorption / ionization, polymethylenaphthalenesulfonic acid.

Введение

Производство, модификация и защита строительных материалов требует применения широкого ассортимента различных химических модификаторов [1]. Одним из наиболее распространенных модификаторов строительных материалов на основе портландцемента является смесь олигомеров полиметиленафталинсульфонатов натрия с числом звеньев в молекуле от 2 до 25 – «Пластификатор С-3» (рис. 1).

Производство пластификатора С-3 ведут в несколько стадий, включающих сульфирование нафталина с получением β -нафталинсульфокислоты и поликонденсацию полученной кислоты с формальдегидом. Именно стадии сульфирования и поликонденсации определяют молекулярно-массовое распределение синтеза

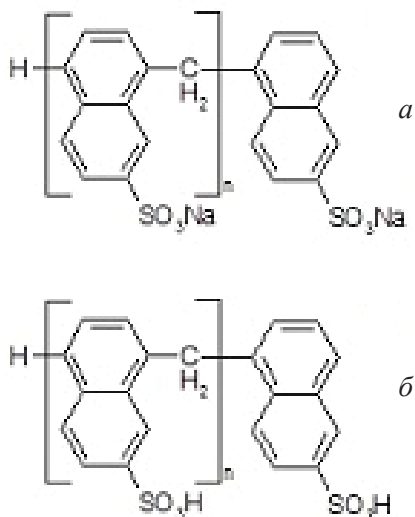


Рис. 1. Полиметиленафталинсульфонат натрия (а) и полиметиленафталин-сульфоновая кислота (б)

руемых олигомеров. Известно, что потребительские свойства модификаторов на основе полиметиленафталинсульфонатов натрия (ПМНС) и их стабильность в значительной степени зависят от молекулярно-массового распределения (ММР) олигомеров [1]. Так, легкие фракции ПМНС ($n = 2 - 4$) увеличивают воздухоудерживание в композитном материале, а тяжелые фракции с $n = 18 - 25$ негативно влияют на прочность строительных материалов. Оптимальное соотношение фракций ПМНС, обеспечивающее высокие потребительские свойства модификатора, составляют 15 – 25% легких ($n = 2 - 4$), 65–75% средних ($n = 5 - 16$) и до 10% тяжелых фракций с $n = 17 - 25$ [1]. Даже незначительные ошибки и неточности в технологическом процессе производства ПМНС могут привести к выпуску некачественной продукции и, в конечном итоге, к снижению всех эксплуатационных характеристик ответственных конструкций, изготовленных из строительных материалов на основе портландцемента.

В нормативных документах [2, 3], контролирующая производство и применение пластификатора С-3 нет методов оценки ММР смеси олигомеров ПМНС. В качестве рекомендательных существуют методы, предложенные НИИЖБ еще в 1984 г. при введении в работу первых промышленных установок по производству добавки [4]. Олигомерный состав пластификатора С-3 предлагалось определять методом тонкослойной хроматографии. Однако такой метод не позволяет в полной мере оценить свойства выпускаемой продукции. Кроме того, продолжительность анализа составляет около 5 ч, а контроль потребительских свойств модифи-

катора, таких как пластифицирующая способность, влияние на воздухоудерживание бетонной смеси, влияние на прочность и долговечность бетона, помимо своей высокой трудоемкости и материалоемкости, длится от 28 суток до 365 дней с учетом обязательного контроля прочности строительного материала [4].

Одним из развивающихся методов исследования синтетических полимеров является масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной диссоциацией / ионизацией (МАЛДИ) в сочетании с времяпролетным масс-анализатором. В данной работе рассмотрена возможность применения метода МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором для исследования молекулярно-массового распределения ПМНС.

Экспериментальная часть

В работе использовали масс-спектрометр МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором Autoflex III smartbeam (Bruker Daltonic, Германия). Использовали режим работы с рефлектроном для положительных и отрицательных ионов, основные параметры анализа: ультрафиолетовый азотный лазер с длиной волны 337 нм, длина импульса 3 нс, мощность лазерного излучения $10^6 - 10^7$ Вт/см². Применяли автоматическое подавление сигналов массой до 400 Да. Анализ спектров проводили с использованием программы Flex Analysis ver. 3.3 (Bruker Daltonic, Германия).

В работе использовали водно-ацетонитрильные растворы α -циано-4-гидроксикоричной, 2,5-дигидроксibenзойной и синапиновой кислоты с концентрациями 10, 20 и 30 г/л, водные растворы 5 г/л нитратов цезия, лития и рубидия. В качестве аналита использовали «Пластификатор С-3» (ООО «Компонент», г. Владимир). Пробы для исследования ММР отбирали до нейтрализации продукта, полученного путем конденсации β -нафталинсульфоокислоты и формальдегида и представляющего смесь олигомеров полиметиленафталинсульфоокислот (ПМНСк). Использовали 0,1, 0,5, 1 и 2 г/л водно-ацетонитрильные (1:1) растворы ПМНСк. Матрицу, аналит и раствор соли смешивали в объемном соотношении 2:2:1 и 1 мкл полученной смеси наносили на поверхность стандартной мишени на стальной подложке.

Для изучения молекулярно-массового распределения ПМНСк использовали среднечисловую (M_n), средневесовую (M_w) молекулярные массы и показатель полидисперсности (ПД), который характеризует ширину ММР. Эти величины рассчитывали из масс-спектров, используя



значения масс M_i и интенсивностей пиков N_i i -х олигомеров (где $i = n = 2 - 23$) [5–7]:

$$M_n = \sum(N_i M_i) / \sum N_i, \quad (1)$$

$$M_w = \sum(N_i M_i^2) / \sum(N_i M_i), \quad (2)$$

$$\text{ПД} = M_w / M_n. \quad (3)$$

При определении параметров ММР для каждого промышленного образца проводили три параллельных определения. Относительные стандартные отклонения (s_r), характеризующие воспроизводимость, оценивали по формуле:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum(M_i - \bar{M})^2}{m - 1}} / \bar{M}, \quad (4)$$

где \bar{M} – среднее значение среднечисловой или средневесовой молекулярной массы; m – количество параллельных определений.

В качестве стандарта использовали промышленный образец пластификатора до нейтрализации (образец 33) с установленным ММР методом ТСХ [3] (20% олигомеров с $n = 2 - 4$ и 80% олигомеров с $n \geq 5$).

Результаты и их обсуждение

С учетом литературных данных [6–8] для исследования ММР ПМНСк в качестве матриц использовали α -циано-4-гидроксикоричную, 2,5-дигидроксibenзойную и синапиновую кислоты. Оптимальные соотношения компонентов для каждой матрицы, ее концентрации и аналита выбраны исходя из наличия на полученных спектрах пиков ионов олигомеров с максимальным числом звеньев. Установлено, что оптимальное соотношение (по объему) матрица – аналит составило 1:1 при концентрации матрицы 20 г/л и аналита 0.1 г/л. Для всех указанных матриц при регистрации спектров отрицательных ионов наблюдали хорошо разрешенные пики ионов, но не удалось установить наличие олигомеров с молекулярной массой более 2200 Да (рис. 2, 3, 4, табл. 1). В спектрах наблюдается наибольшая интенсивность у ионов с $n = 2 - 6$ (легкая и средняя фракции), при этом пики ионов олигомеров с $n = 11 - 20$ (тяжелые фракции) не регистрируются. При регистрации спектров положительных ионов картина практически не меняется.

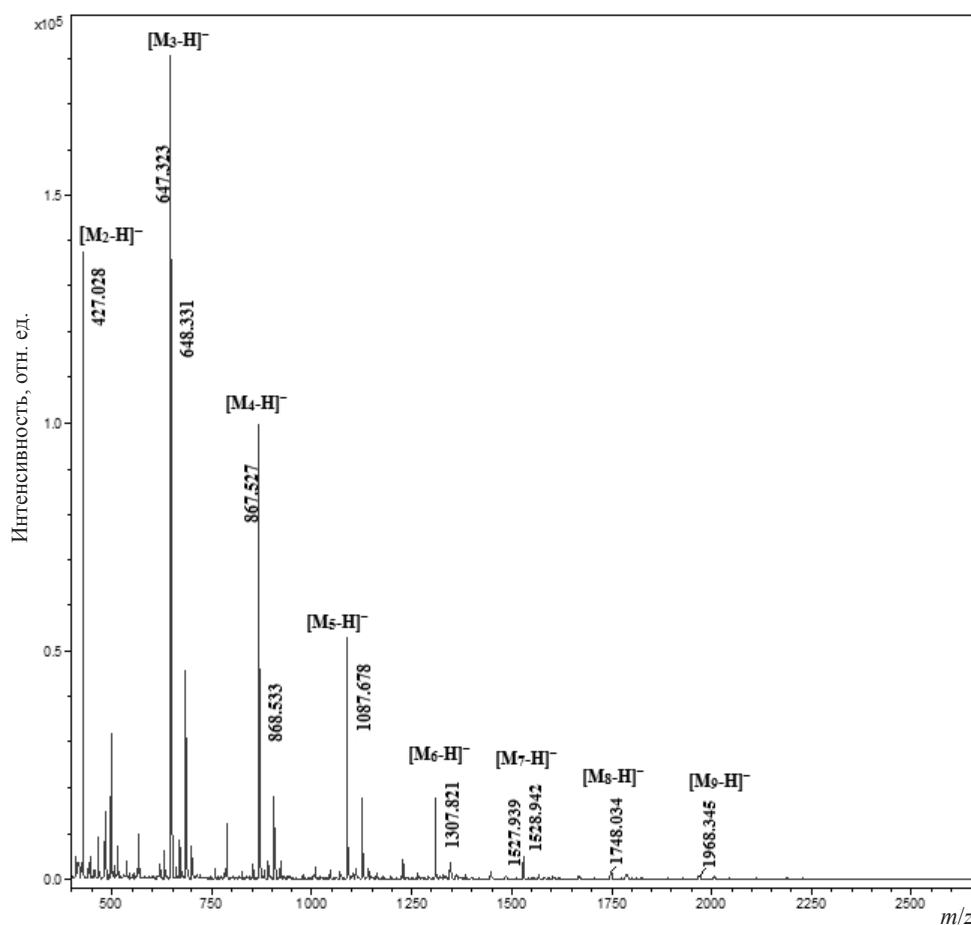


Рис. 2. Масс-спектр отрицательных ионов смеси олигомеров ПМНСк при использовании 2,5-дигидроксibenзойной кислоты

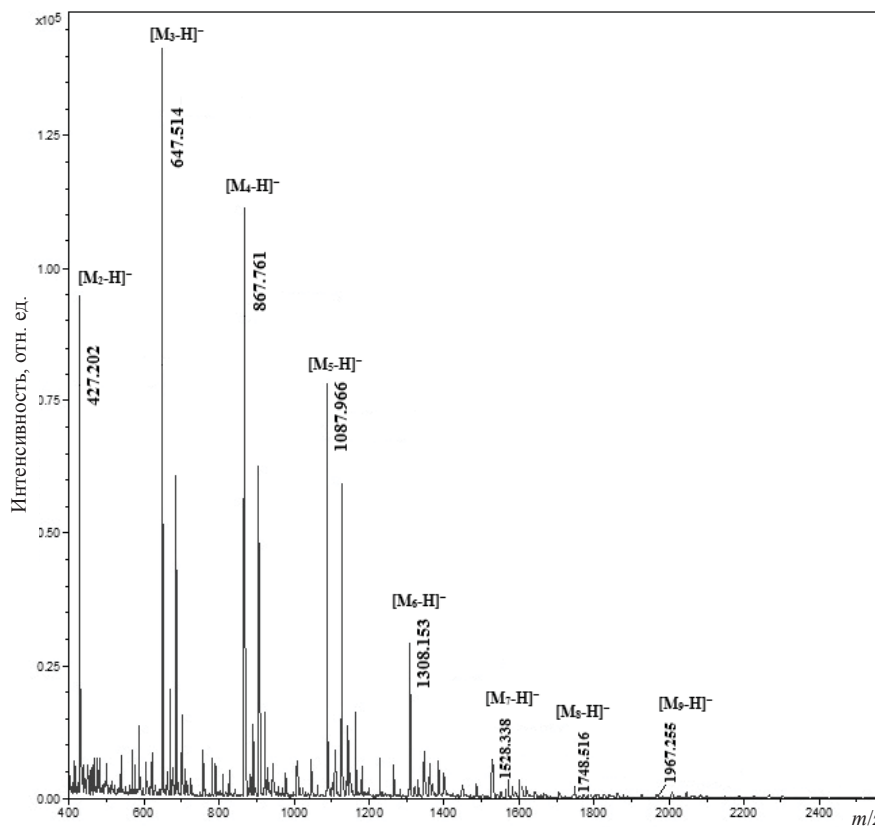


Рис. 3. Масс-спектр отрицательных ионов смеси олигомеров ПМНСк при использовании α -циано-4-гидроксикоричной кислоты

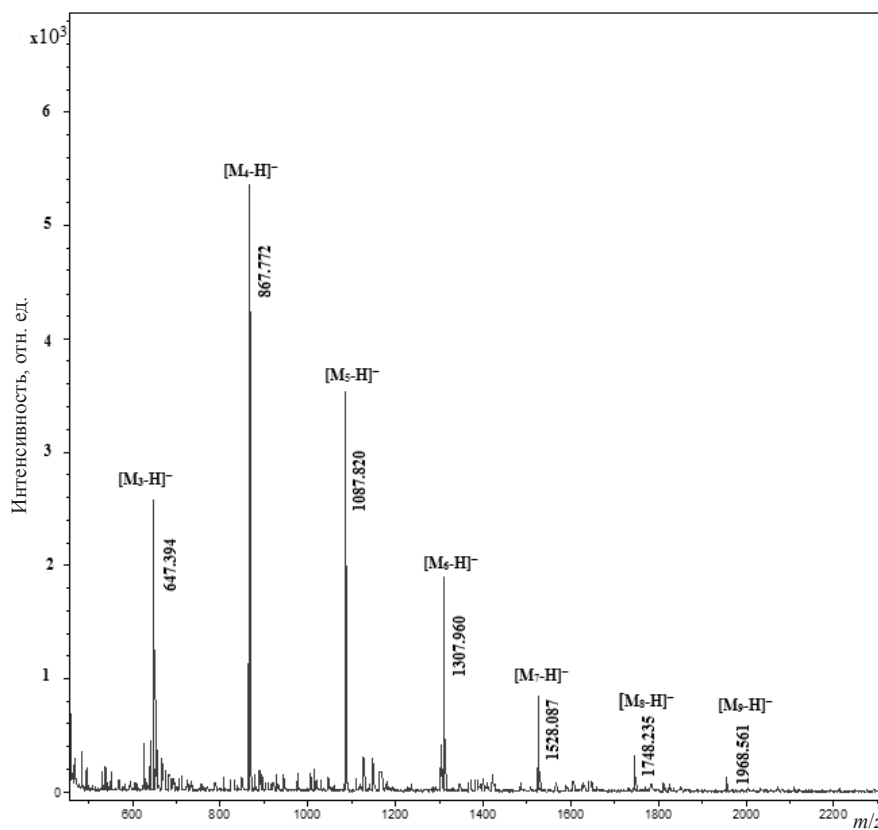


Рис. 4. Масс-спектр отрицательных ионов смеси олигомеров ПМНСк при использовании синапиновой кислоты



Таблица 1

Значения m/z ионов ПМНСк, полученных в режиме работы с рефлектроном для отрицательных ионов

Состав иона	Формула	m/z (моноизотоп)	m/z (среднее)
$[M_2-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)C_{10}H_6SO_3$	427.019	427.473
$[M_3-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_2C_{10}H_6SO_3$	647.038	647.718
$[M_4-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_3C_{10}H_6SO_3$	867.058	867.964
$[M_5-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_4C_{10}H_6SO_3$	1087.077	1088.210
$[M_6-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_5C_{10}H_6SO_3$	1307.096	1308.456
$[M_7-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_6C_{10}H_6SO_3$	1527.116	1528.702
$[M_8-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3$	1747.135	1748.948
$[M_9-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3$	1967.154	1969.194
$[M_{10}-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3$	2187.173	2189.440

В связи с этим в систему матрица – аналит вводили допант – источник катионов. Для водорастворимых полимеров успешно применяют соли щелочных металлов [9–11]. Установлено, что оптимальным является использование в качестве допанта соли цезия. При использовании солей лития и рубидия появления пиков ионов с $n > 10$ не наблюдается. Введение в пробу нитрата цезия при соотношении компонентов по объему в системе матрица – аналит – нитрат цезия = 2:2:1 (концентрации матрицы 20 г/л, аналита 0.1 г/л, и допанта 5 г/л) в спектрах появляются пики, соответствующие олигомерам с $n \geq 17$. Оптимальной матрицей при использовании допанта является α -циано-4-гидроксикоричная кислота (рис. 5). Данная система выбрана как оптимальная при изучении ММР ПМНСк.

Исследованы 17 промышленных образцов ПМНСк. В табл. 2 представлены основные ионы, присутствующие на спектрах и используемые для расчета среднечисловой и средневесовой молекулярных масс. Значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс олигомера, а также полидисперсности ПД для образцов ПМНСк представлены в табл. 3. Для некоторых образцов дополнительно определяли соотношение легких и тяжелых фракций методом ТСХ. На спектрах наблюдали пики ионов, соответствующих по значению m/z ионам с зарядом более 1. Для таких ионов также наблюдали последовательность с изменением количества звеньев в цепи или встречали ионы одного олигомера во всех вариантах: с протоном; одним, двумя, тремя и более ионами цезия в составе. Вклад ионов с зарядом более +1 при расчете молекулярных масс составил не более 9%. Все исследованные образцы обладают достаточно широким ММР, что обуславливает наличие нескольких эффектов от применения

ПМНС в качестве модификатора строительных материалов на основе портландцемента. Для образцов 51, 64, 85, 87, 89, 91 и 94 наблюдалось самое высокое содержание олигомеров с $n = 2 - 4$, что может привести к снижению их пластифицирующей и повышению воздухоовлекающей способности. Для образцов 85, 87, 89, 91 и 94 такое нарушение свойств связано со сбоем при подаче пара в рубашки реакторов на стадиях сульфирования и поликонденсации, что привело к снижению температуры в реакционной массе. Подобное снижение температуры могло снизить выход β -нафталинсульфоокислоты при сульфировании, что повлияло на процесс конденсации и свойства готового продукта.

Нейтрализованные формы всех образцов были исследованы на потребительские свойства в соответствии с нормативной документацией [4] (табл. 4). При оценке потребительских свойств образцов установлено, что большая часть выпущенных партий ПМНС соответствует нормативным документам, в частности ТУ. Образцы 87, 89 и 94 не соответствуют требованиям нормативной документации, так как снижают прочность бетона в возрасте 28 суток более чем на 5%, указанные партии были утилизированы как брак. Для образцов 51, 64, 85, 91, соответствующих ТУ, но обладающих более высоким содержанием легких фракций ПМНС ($n = 2 - 4$), необходимо повышение оптимальной дозировки добавки для обеспечения необходимой подвижности бетонной смеси. Кроме того, повышение воздухоовлекающей способности добавок при увеличении доли легких фракций ПМНС приводит к снижению прочности бетона. Эти факторы ставят под сомнение целесообразность применения указанных партий в бетоне с точки зрения эксплуатационных свойств материала и его долговечности.

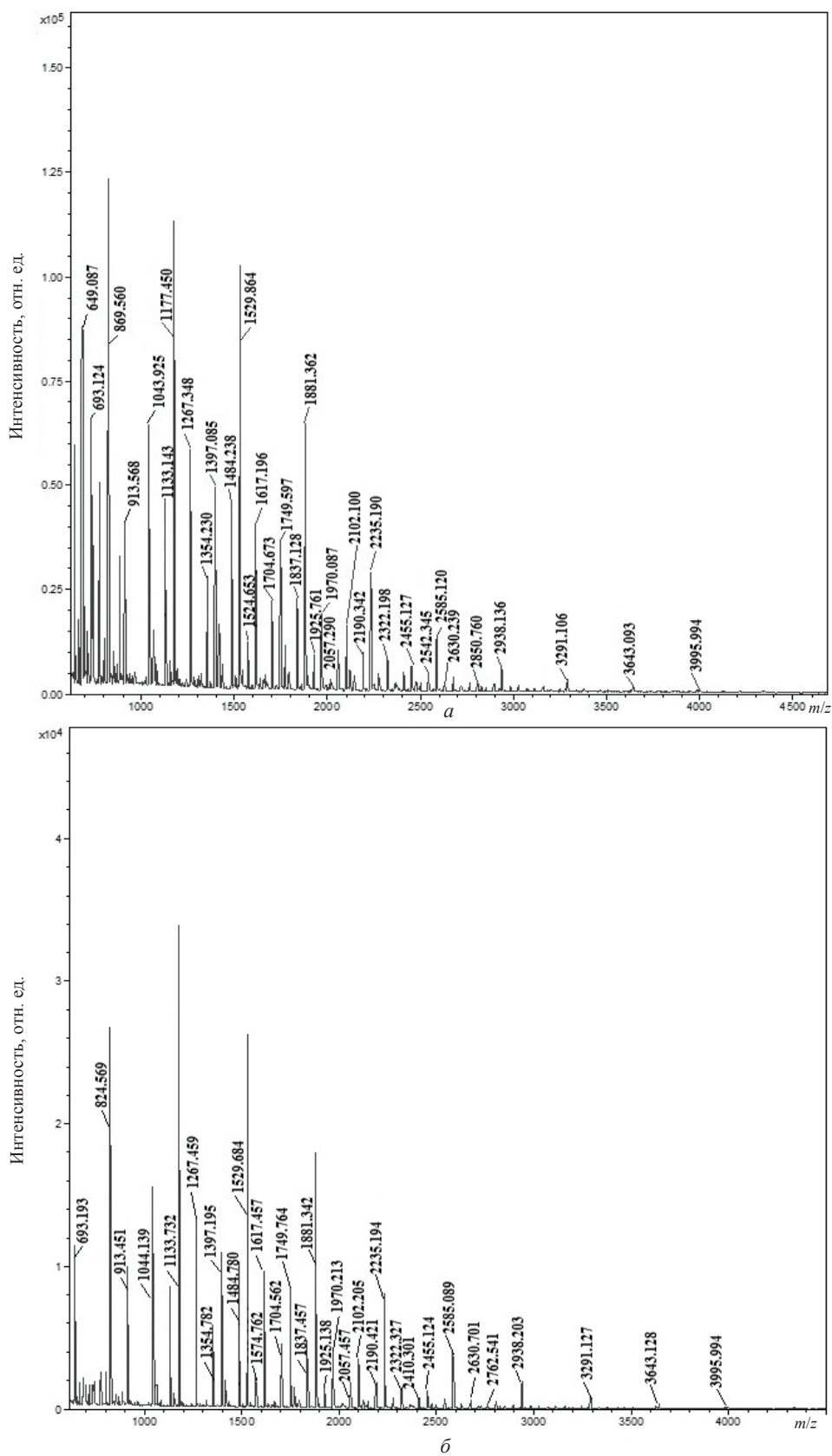


Рис. 5. Масс-спектры промышленных образцов олигомеров ПМНСк 46 (а) и 59 (б) при использовании α-циано-4-гидроксикоричной кислоты и нитрата цезия



Таблица 2

Значения m/z ионов ПМНСк, полученных в режиме работы с рефлектроном для положительных ионов

Состав иона	Формула	m/z (моноизотоп)	m/z (среднее)
$[M_3+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_2C_{10}H_6SO_3H_2$	649.055	649.735
$[M_7+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_6C_{10}H_6SO_3H_2$	1529.132	1530.718
$[M_8+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3H_2$	1749.151	1750.964
$[M_9+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3H_2$	1969.170	1971.210
$[M_{10}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3H_2$	2189.190	2191.456
$[M_{11}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3H_2$	2409.209	2411.702
$[M_{12}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{11}C_{10}H_6SO_3H_2$	2629.228	2631.948
$[M_{13}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{12}C_{10}H_6SO_3H_2$	2849.248	2852.194
$[M_{15}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{14}C_{10}H_6SO_3H_2$	3289.286	3292.686
$[M_{11}+3H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3H_4$	804.414	805.245
$[M_{18}+3H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{17}C_{10}H_6SO_3H_4$	1317.792	1319.152
$[M_8+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3HCs$	1881.049	1881.854
$[M_9+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3HCs$	2101.068	2102.100
$[M_{10}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3HCs$	2321.087	2322.346
$[M_{11}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3HCs$	2541.107	2542.591
$[M_{12}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{11}C_{10}H_6SO_3HCs$	2761.126	2762.837
$[M_{16}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{15}C_{10}H_6SO_3HCs$	3641.203	3643.821
$[M_{14}+Cs+2H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{13}C_{10}H_6SO_3H_3Cs$	1067.727	1068.448
$[M_{19}+Cs+2H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{18}C_{10}H_6SO_3H_3Cs$	1434.626	1435.525
$[M_{20}+Cs+2H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{19}C_{10}H_6SO_3H_3Cs$	1507.765	1508.940
$[M_{21}+Cs+H]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{20}C_{10}H_6SO_3H_2Cs$	2371.154	2373.029
$[M_2+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)C_{10}H_6SO_3Cs_2$	692.830	693.284
$[M_3+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_2C_{10}H_6SO_3Cs_2$	912.850	913.530
$[M_4+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_3C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1132.869	1133.775
$[M_5+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_4C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1352.888	1354.021
$[M_6+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_5C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1572.908	1574.267
$[M_7+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_6C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1792.927	1794.513
$[M_8+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2012.946	2014.759
$[M_9+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2232.965	2235.005
$[M_{10}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2452.985	2455.251
$[M_{11}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2673.004	2675.497
$[M_{12}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{11}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2893.023	2895.743
$[M_{13}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{12}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	3113.043	3115.989
$[M_{17}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{16}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	3993.120	3996.972
$[M_{14}+2Cs]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{13}C_{10}H_6SO_3HCs_2$	1667.035	1668.621
$[M_2+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)C_{10}H_6SO_3Cs_3$	824.728	824.173
$[M_3+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_2C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1044.747	1044.419
$[M_4+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_3C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1264.766	1264.665



Окончание табл. 2

Состав иона	Формула	m/z (моноизотоп)	m/z (среднее)
$[M_5+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_4H_3C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1484.786	1484.911
$[M_6+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_5H_4C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1704.805	1705.157
$[M_7+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_6H_5C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1924.824	1925.403
$[M_8+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_7H_6C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2144.844	2145.649
$[M_9+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_8H_7C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2364.863	2365.895
$[M_{10}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_9H_8C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2584.882	2586.141
$[M_{11}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{10}H_9C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2804.902	2806.386
$[M_{12}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{11}H_{10}C_{10}H_6SO_3Cs_3$	3024.921	3026.632
$[M_{18}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{17}H_{16}C_{10}H_6SO_3Cs_3$	4345.037	4348.108
$[M_5+3Cs]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_4C_{10}H_6SO_3HCs_3$	495.601	495.642
$[M_6+3Cs]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_5C_{10}H_6SO_3Cs_3$	852.906	853.082
$[M_{14}+3Cs]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{13}C_{10}H_6SO_3HCs_3$	1155.658	1156.380
$[M_3+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_2C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1176.645	1177.325
$[M_4+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_3HC_{10}H_6SO_3Cs_4$	1396.664	1397.570
$[M_5+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_4H_2C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1616.683	1617.816
$[M_6+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_5H_3C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1836.703	1838.062
$[M_7+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_6H_4C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2056.722	2058.308
$[M_8+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_7H_5C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2276.741	2278.554
$[M_9+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_8H_6C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2496.760	2498.800
$[M_{10}+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_9H_7C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2716.780	2719.046
$[M_{11}+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{10}H_8C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2936.799	2939.292
$[M_{12}+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{11}H_9C_{10}H_6SO_3Cs_4$	3156.818	3159.538
$[M_{16}+4Cs]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{15}H_{14}C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2018.952	2020.765
$[M_{17}+4H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{16}C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1419.644	1420.928

Таблица 3

Значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, полидисперсности, соотношение фракций, установленные по масс-спектрам промышленных образцов ПМНСк

Шифр образца	M_n	s_r	M_w	s_r	ПД	Содержание фракций, %			
						МАЛДИ		ТСХ	
						$n < 5$	$n \geq 5$	$n < 5$	$n \geq 5$
33	1484.8	0.011	1721.6	0.008	1.16	18.2	81.8	20	80
46	1407.3	0.021	1787.1	0.015	1.27	26.7	73.3	---	---
51	1379.8	0.014	1868.8	0.012	1.35	34.4	65.6	35	65
59	1429.2	0.025	1798.3	0.011	1.26	28.1	71.9	25	75
60	1356.7	0.023	1782.4	0.012	1.31	31.8	68.2	---	---
62	1376.6	0.016	1802.4	0.009	1.31	32.7	67.3	---	---
63	1386.4	0.027	1813.8	0.013	1.31	32.9	67.1	30	70
64	1370.2	0.013	1783.9	0.006	1.30	36.4	63.6	---	---



Окончание табл. 3

Шифр образца	M_n	s_r	M_w	s_r	ПД	Содержание фракций, %			
						МАЛДИ		ТСХ	
						$n < 5$	$n \geq 5$	$n < 5$	$n \geq 5$
65	1466.0	0.014	1891.1	0.017	1.29	28.9	71.1	30	70
66	1436.2	0.023	1847.7	0.016	1.29	32.3	67.7	---	---
68	1431.6	0.009	1801.9	0.012	1.26	31.1	68.9	---	---
85	1363.0	0.020	1699.6	0.014	1.25	34	66	---	---
87	1349.8	0.016	1708.7	0.010	1.27	38.1	61.9	---	---
89	1335.2	0.005	1687.7	0.009	1.26	36.7	63.3	---	---
91	1372.0	0.011	1729.1	0.007	1.26	35	65	---	---
94	1338.0	0.016	1680.4	0.019	1.26	37	63	---	---
96	1474.3	0.002	1787.3	0.007	1.21	23.7	76.3	---	---
98	1483.0	0.010	1960.8	0.022	1.32	24.7	75.3	---	---

Таблица 4

Потребительские свойства образцов ПМНС при использовании цемента ЦЕМ I 42,5 Б производства ОАО «Мордовцемент»

Шифр образца	Дозировка добавки, %	Подвижность бетонной смеси, см	Воздухо вовлечение, %	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	Относительная прочность бетона, %	
					3-и сутки твердения	28-е сутки твердения
33	0.4	26	1.5	2445	65	115
46	0.5	24	2.2	2405	57	103
51	0.55	22	4.2	2375	46	97
59	0.5	23	2.65	2400	55	108
60	0.5	22	3.1	2398	55	100
62	0.5	22	3.15	2402	54	103
63	0.5	22	3.2	2395	57	100
64	0.55	22	4.6	2355	43	96
65	0.5	23	2.45	2401	58	109
66	0.5	22	2.95	2410	60	106
68	0.5	22	2.9	2403	55	107
85	0.55	22	3.9	2370	43	98
87	0.7	23	4.55	2355	45	94
89	0.7	23	4.6	2360	48	93
91	0.65	22	4.23	3575	50	97
94	0.7	22	4.70	2350	46	93
96	0.4	24	1.85	2410	59	108
98	0.4	24	2.05	2400	60	110



Заклучение

Результаты исследования молекулярно-массового распределения смеси олигомеров полиметиленафталинсульфо кислоты демонстрируют эффективность метода МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором. Изучено молекулярно-массовое распределение и потребительские свойства 17 образцов ПМНС производства ООО «Компонент» (г. Владимир). Продемонстрирована возможность экспрессной оценки свойств пластификатора С-3.

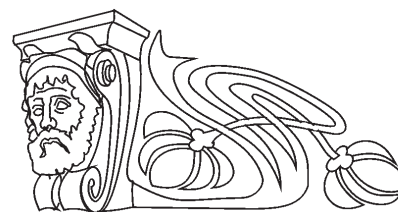
Авторы выражают благодарность кандидату химических наук А. В. Третьякову («Федеральный центр охраны здоровья животных», ФГБУ ВНИИЗЖ, г. Владимир) за предоставление возможности работы на масс-спектрометре МАЛДИ.

Список литературы

1. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект, 1998. 768 с.
2. ТУ 5745-001-97474489-2007 Добавка для бетонов и строительных растворов «Пластификатор С-3». Технические условия. Владимир, 2010. 15 с.
3. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ, 1984. 54 с.
4. ГОСТ 30459 – 2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности. М.: МНТКС, 2010. 24 с.
5. Schriemer D. C., Li L. Mass discrimination in the analysis of polydisperse polymers by MALDI time-of-flight mass spectrometry. Part 1. Sample preparation and desorption/ionization issues // Anal. Chem. 1997. Vol. 69, № 20. P. 4169–4175.
6. Räder H. J., Schrepp W. Maldi-tof mass spectrometry in the analysis of synthetic polymers // Acta Pol. 1998. Vol. 49, № 6. P. 272–293.
7. Заикин В. Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. М.: ВМСО, 2009. 332с.
8. Danis P. O., Karr D. E., Mayer F. et al. The analysis of water-soluble polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry // Organic Mass Spectr. 1992. Vol. 27, № 7. P. 843–846.
9. Macha S. F., Limbach P. A. Matrix-assisted laser desorption / ionization (MALDI) mass spectrometry of polymers // Current Opinion in Solid State and Material Science. 2002. Vol. 6, № 3. P. 213–220.
10. Spickermann J., Martin K., Räder H. J. et al. Quantitative analysis of broad molecular weight distributions obtained by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry // Europ. J. Mass Spectr. 1996. Vol. 2, № 3. P. 161–165.
11. Montaudo G., Montaudo M. S., Puglisi C. et al. Characterization of polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: molecular weight estimates in samples of varying polydispersity // Rapid Com. Mass Spectr. 1995. Vol. 9, № 5. P. 453–460.

УДК 543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ПЕНТАТОПЕ LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,Br,MoO₄



М. А. Демина, Е. М. Бехтерева, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: masha.demina2010@yandex.ru
E-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

С применением метода дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в стабильном пентатопе LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br,MoO₄. В исследуемой системе подтверждено образование непрерывных рядов твердых растворов на основе хлорида и бромидка калия.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, непрерывные ряды твердых растворов.

Study of Phase Equilibria in the Stable Pentatope LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr of Quinary Reciprocal System Li,K||F,Cl,Br,MoO₄

М. А. Dyomina, E. M. Behtereva, I. K. Garkushin

Phase equilibria in the stable pentatope LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr of quinary reciprocal system Li,K||F,Cl,Br,MoO₄ have been studied using