

**НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ**

**МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ЦЕМЕНТУ**

**Частина 4**

**КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧАННЯ СКЛАДНИКІВ  
(SEN/TR 196-4:2007, IDT)**

**ДСТУ Б SEN/TR 196-4:2009**

Київ  
Мінрегіонбуд України  
2009

## ПЕРЕДМОВА

- 1 ВНЕСЕНО: Державне підприємство "Орган з сертифікації цементів "СЕПРОЦЕН"  
ПЕРЕКЛАД ТА НАУКОВО-ТЕХНИЧНЕ РЕДАГУВАННЯ:  
**М. Бабіч** (науковий керівник); **Т. Раденко**; **О. Холодний**; **І. Меркулова**; **Л. Полонська**
- 2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ:  
наказ Міністерства регіонального розвитку та будівництва України від 12.05.2009 № 184
- 3 Національний стандарт відповідає СЕН/TR 196-4:2007 Methods of testing cement – Part 4: Quantitative determination of constituents (Методи випробування цементу - Частина 4: Кількісне визначання складників)  
Ступінь відповідності - ідентичний (IDT)  
Переклад з англійської (en)
- 4 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

**ЗМІСТ**

	с.
Національний вступ .....	IV
Передмова .....	V
1 Сфера застосування .....	1
2 Нормативні посилання .....	2
3 Загальні вимоги до випробувань .....	2
3.1 Кількість визначень .....	2
3.2 Визначання сталої маси .....	3
3.3 Наведення маси та результатів .....	3
3.4 Збіжність та відтворюваність .....	3
4 Підготування проби цементу .....	3
5 Реактиви .....	3
6 Визначання складників цементу .....	4
6.1 Загальні положення .....	4
6.2 Метод селективного розчинення .....	4
7 Визначання складників у цементі з трьома складниками .....	8
7.1 Загальні положення .....	8
7.2 Визначання шлаку .....	8
7.3 Визначання силікатної золи-винесення .....	14
7.4 Визначання природних пуцоланів .....	15
Додаток НА	
Перелік нормативних документів, які пов'язані з цим стандартом та чинні в Україні .....	20

## НАЦІОНАЛЬНИЙ ВСТУП

Цей національний стандарт ідентичний CEN/TR 196-4:2007 "Methods of testing cement – Part 4: Quantitative determination of constituents" (Методи випробування цементу - Частина 4: Кількісне визначання складників).

Відповідальний за супровід цього стандарту - Державне підприємство "Орган з сертифікації цементів "СЕПРОЦЕН".

Стандарт містить вимоги, які відповідають чинному законодавству України.

До стандарту внесені такі редакційні зміни:

- слова "цей європейський технічний звіт" замінено на "цей стандарт";
- структурні елементи цього стандарту - "Титульний аркуш", "Передмову", "Зміст", "Національний вступ", першу сторінку, додаток НА "Перелік нормативних документів, які пов'язані з цим стандартом та чинні в Україні" та "Бібліографічні дані"- оформлено згідно з вимогами національної стандартизації України;
- долучені структурні елементи "Національний вступ", додаток НА "Перелік нормативних документів, які пов'язані з цим стандартом та чинні в Україні";
- до розділу 1 "Сфера застосування" подана "Національна примітка" щодо термінів "звичайні цемент" та "складники цементу";
- до розділу 2 "Нормативні посилання" долучено "Національне пояснення", що містить переклад українською мовою нормативних документів, наведених в CEN/TR 196-4:2007, а також подана інформація, що стосується впровадження цих стандартів в Україні;
- до розділу 3 подана "Національна примітка" щодо доцільності застосування терміну "аналіт";
- до розділу 5 подана "Національна примітка" щодо перевірки реактивів, їх розчинів та води, які застосовують для випробувань;
- до розділу 6 (6.2.3) подана "Національна примітка" щодо нормативних документів на скляний мірний посуд;
- до розділу 7 (7.2.1.1, 7.2.1.4.1) подані "Національні примітки" про кількість цементу для просіювання та пояснення терміну "чистота" фракцій клінкеру та гранульованого доменного шлаку при визначанні вмісту гранульованого доменного шлаку методом розділення за густиною;

- назви хімічних сполук наведені відповідно до ДСТУ 2439-94 "Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення" та систематичної номенклатури ІЮПАК (IUPAC – International Union of the Pure and Applied Chemistry - Міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії). Назви хімічних речовин та кислот в дужках - це традиційні назви і подані при першому згадуванні як довідкові, наприклад, кислота нітратна (азотна), аналіт (компонент, що визначають) тощо.

Міжнародні документи, на які є посилання у тексті стандарту, а саме EN 196-2, EN 197-1, ISO 3534 впроваджені в Україні як національні стандарти, а EN 196-7 в Україні не чинний. Необхідна інформація щодо чинності нормативних документів зазначена в національних поясненнях та примітках.

Номер і назва міжнародного стандарту	Номер і назва міжнародного стандарту
EN 196-2:2005 Methods of testing cement -Part 2: Chemical analysis of cement (Методи випробування цементу - Частина 2: Хімічне аналізування цементу)	ДСТУ Б EN 196-2:2008 Методи випробування цементу. Частина 2. Хімічне аналізування цементу (EN 196-2:2005, IDT)
EN 197-1:2000 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements (Цемент - Частина 1: Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів)	- ДСТУ Б EN 197-1:2008 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2000, IDT); - ДСТУ Б В.2.7-112-2002 Будівельні матеріали. Цементи. Загальні технічні умови (в частині пунктів 8.1-8.5)
ISO 3534 Statistics - Vocabulary and symbols (Статистика - словник визначень та символів)	ДСТУ ISO 3534-3:2005 Статистика. Словник термінів і позначення. Частина 3. Планування експерименту (ISO 3534-3:1999, IDT)

Копію EN 196-7 можна отримати в Головному фонді нормативних документів.

## ПЕРЕДМОВА

Цей документ (СЕН/TR 196-4:2007) був підготовлений Технічним комітетом СЕН/ТС 51 "Цемент та будівельне вапно", секретаріат якого знаходиться в NBN.

Увага привертається до можливості того, що деякі елементи цього документа можуть бути об'єктом патентних прав. СЕН [та/або СЕНЕЛЕС] не несуть відповідальності за ідентифікацію будь-якого з цих патентних прав.

Цей документ замінює ENV 196-4:1993.

Технічний звіт був складений Технічним комітетом СЕН/ТС 51 "Цемент та будівельне вапно", секретаріат якого знаходиться в NBN. Він базується на перегляді Європейського пробного стандарту ENV 196-4 від липня 1993.

Головна мета цього документа - кількісне визначання складу (аналіз складників) всіх цементів, на які поширюється EN 197-1:2000 (Цементи - Частина 1: Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів), як наведено в таблиці 1 "27 видів цементів, що відносяться до звичайних цементів".

Також із цією метою були визначені еталонні методи аналізу, спочатку для цементів із трьома складниками, а потім - еталонний метод для цементів з більшою кількістю складників. Паралельно з роботою над EN 197-1 послідовно були досліджені цементы з доменним шлаком, силікатною золою-винесенням та природними пуцоланами. У результаті в грудні 1989 р. був опублікований перший проєкт EN 196-4 з наступною публікацією ENV 196-4 в липні 1993 р.

Головна мета перегляду цього попереднього стандарту - пристосовування еталонного методу так, щоб він був якісно і кількісно незалежним від складників матеріалів, включаючи доменний шлак (який не було включено в проєкт ENV 196-4). Це включало перегляд аналітичної процедури та розрахунку складників.

У той же час була використана можливість переглянути попередній стандарт, що містить різні методи, еталонні та альтернативні, прагнучи до стандартизації національних символів, щоб уникнути будь-яких невизначеностей у тлумаченні формул для обчислень.

В ENV 197-1:1992 в таблиці 1 було наведено нові матеріали як складники цементу. Один з них, силікатний пил, міг бути традиційно визначений еталонним методом, в той час як вапняна зола-винесення та випалений сланець, які містять різні мінерали, реагують частково подібно до інших складників, які можуть бути визначені еталонним методом. У випадку, коли ці матеріали є складниками цементу, визначити масовий склад цементу виявилось неможливим, можна було здійснити лише повний масовий аналіз.

Майже всі цементы, вироблені в Європі, можуть бути вірно охарактеризовані та кількісно визначені за допомогою еталонного методу. Однак для цементів, що містять випалений сланець (СЕМ II/A-T та B-T) або вапняну золу-винесення (СЕМ II/A-W та B-W), було б необхідно провести подальше дослідження для отримання придатного еталонного методу.

Для цементів, що містять складники, які можна аналізувати чинним еталонним методом, як визначено в розділі 1 "Сфера застосування", цей метод є придатним. Коли відомі або припускаються інші складники, для кількісного визначання цих конкретних складників необхідно буде розробити альтернативні методи.

Європейський стандарт щодо методів випробування цементів включає наступні стандарти:

EN 196-1 Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength

EN 196-2 Methods of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement

EN 196-3 Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting time and soundness

EN 196-5 Methods of testing cement - Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement

EN 196-6 Methods of testing cement - Part 6: Determination of fineness

EN 196-7 Methods of testing cement - Part 7: Methods of taking and preparing samples of cement

EN 196-8 Methods of testing cement - Part 8: Heat of hydration - Solution method

EN 196-9 Methods of testing cement - Part 9: Heat of hydration - Semi-adiabatic method.

### НАЦІОНАЛЬНЕ ПОЯСНЕННЯ

EN 196-1 Методи випробування цементу - Частина 1: Визначення міцності

EN 196-2 Методи випробування цементу - Частина 2: Хімічне аналізування цементу

EN 196-3 Методи випробування цементу - Частина 3: Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму

EN 196-5 Методи випробування цементу - Частина 5: Випробування для визначання пуцолану для пуцоланового цементу

EN 196-6 Методи випробування цементу - Частина 6: Визначення тонкості помелу

EN 196-7 Методи випробування цементу - Частина 7: Методи відбирання та готування зразків цементу

EN 196-8 Методи випробування цементу - Частина 8: Теплота гідратації - Метод розчинювання

EN 196-9 Методи випробування цементу - Частина 9: Теплота гідратації- Напівадіабатичний метод.

**Примітка.** Частина стандарту - EN 196-21 Методи випробування цементу - Частина 21. Визначання вмісту хлориду, діоксиду вуглецю та лужних складників цементу - було переглянуто та включено до EN 196-2.



# НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

## МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ЦЕМЕНТУ Частина 4. Кількісне визначання складників

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЦЕМЕНТА  
Часть 4. Количественное определение компонентов

METHODS OF TESTING CEMENT  
Part 4. Quantitative determination of constituents

Чинний від 2009-11-01

### 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

У цьому стандарті описані методи визначання вмісту більшості складників цементів, які застосовують в цементах згідно з EN 197-1.

Метод, описаний в розділі 6, придатний для всіх цементів, незалежно від кількості та властивостей складників, але на практиці його використовують тільки для цементів, що наведені в таблиці 1.

Метод за розділом 6 слід вважати еталонним методом; він базується на послідовному селективному розчиненні складників цементу, кількість яких, як правило, невідома, якщо їх неможливо окремо проаналізувати в той же час, що власне цемент.

Цей метод дозволяє провести кількісне визначання вмісту (за масою) портландцементного клінкеру, доменного шлаку, силікатної золи-винесення, природних пуцоланів, вапняку, силікатного пилу та регуляторів тужавлення в деяких типах цементів згідно з таблицею 1. Таблиця 1 базується на даних таблиці 1 EN 197-1.

Таблиця 1 - Типи звичайних цементів, що наведені в EN 197-1

Тип цементу	Назва	Позначення	Що виключає <sup>1)</sup>
CEM I	Портландцемент	I	
CEM II	Портландцемент зі шлаком (з доменним шлаком)	II/A-S II/B-S	
	Портландцемент із силікатним пилом	II/A-D	
	Портландцемент із пуцоланами (з природними пуцоланами)	II/A-P II/B-P	
	Портландцемент із золою-винесення (з силікатною золою-винесення)	II/A-V II/B-V	
	Портландцемент із вапняком	II/A-L або LL* II/B-L або LL*	
	Композиційний портландцемент	II/A-M II/B-M	Вапняк Випалений сланець
CEM III	Шлаковий цемент	III/A III/B III/C	
CEM IV	Пуцолановий цемент	IV/A IV/B	i
CEM V	Композиційний цемент	V/A V/B	

**Примітка 1.** В тих випадках, коли цемент містить вапняну золу-винесення, випалений сланець та/або складники, які частково містять мінеральні фази, подібні до присутніх в клінкері, перед тим, як можна буде застосувати цей метод, необхідно провести подальше випробування характеристик цих складників.

\* Цей метод не дозволяє визначити різницю між вапняками типів I. та I.I-.

Цей еталонний метод має обмеження, як було вказано раніше, і не може розглядатись як метод, за допомогою якого можна просто визначити вміст клінкеру окремо від будь-якого іншого складника. Вміст клінкеру визначають "за різницею", і якщо інші складники містять частково мінеральні фази, подібні до присутніх у клінкері, то це може створювати перешкоди, які призводять до труднощів при тлумаченні результатів.

У разі отримання явно аномальних результатів рекомендується виконати подальші дослідження згідно з процедурою, наведеною в 6.2.5.4.

Будь-який інший метод із тими самими цілями, спрямованими на використання за умови, коли складники недоступні для окремого аналізу, може вважатись альтернативним методом, якщо з достатньою статистичною достовірністю показано, що він дає еквівалентні результати.

В окремих випадках, коли лабораторія була формально повідомлена, що:

- цемент містить лише два складники, цей метод значно спрощується, оскільки достатньо визначити вміст регулятора тужавлення (R), що дозволяє обчислити вміст клінкеру за різницею;

- цемент містить лише три складники, тобто, регулятор тужавлення, клінкер та один з наступних трьох: шлак, пуцолан або силікатну золу-винесення. Деякі з методів в розділі 7 є варіантами еталонного методу, в той час як інші базуються на фізичному відділенні складників та застосуванні інших аналітичних ви-

значань.

**Примітка 2.** У стандарті прийняті наступні терміни для основних складників: -"клінкер портландцементний", згідно з EN 197-1 застосовано "клінкер";

- "гранульований доменний шлак", згідно з EN 197-1 застосовано "шлак";
- "природні пуцолани", згідно з EN 197-1 застосовано "пуцолани";
- "силікатна зола-винесення", згідно з EN 197-1 застосовано "зола-винесення";
- "кальцій сульфат", згідно з EN 197-1 застосовано "регулятор тужавлення".

**НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.** Під звичайними цементами в Україні слід розуміти цементи загально-будівельного призначення згідно з ДСТУ Б В.2.7-46-96.

Терміни та визначення понять основних складників цементу та вимоги до них наведені в ДСТУ Б EN 197-1:2008.

## 2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

Цей стандарт включає за допомогою датованого або недатованого нормативного посилання положення з інших публікацій. Ці нормативні посилання цитуються у відповідних місцях у тексті, далі наводяться публікації. Щодо датованих посилань, то подальші поправки або перегляди будь-якої з таких публікацій застосовують у цьому стандарті лише в тому разі, якщо вони впроваджені в ньому шляхом поправки або перегляду. Що ж до недатованих посилань дійсною є остання редакція відповідної публікації.

EN 196-2 Methods of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement

EN 196-7 Methods of testing cement - Part 7: Methods of taking and preparing samples of cement

EN 197-1 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements

ISO 3534 Statistics - Vocabulary and symbols

## НАЦІОНАЛЬНЕ ПОЯСНЕННЯ

EN 196-2 Методи випробування цементу Частина 2: Хімічне аналізування цементу \*

EN 196-7 Методи випробування цементу - Частина 7: Методи відбирання та готування зразків цементу

EN 197-1 Цемент. Частина 1 - Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів \*

ISO 3534 Статистика - словник визначень та символів \*\*

\* EN 196-2, EN 197-1 впроваджені в Україні відповідно як

- ДСТУ Б EN 196-2:2008 Методи випробування цементу. Частина 2. Хімічне аналізування цементу (EN 196-2:2005, IDT);

- ДСТУ Б EN 197-1:2008 Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2000, IDT).

\*\* ISO 3534 впроваджено в Україні як ДСТУ ISO 3534-3:2005 Статистика. Словник термінів і позначення. Частина 3. Планування експерименту (ISO 3534-3:1999, IDT)

## 3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ ДО ВИПРОБУВАНЬ

### 3.1 Кількість визначень

Для обчислення вмісту складників цементу належить провести два паралельних визначення. При аналізуванні визначають наступні аналіти (компоненти, що визначають):

- для методу селективного розчинення (розділ 6):

вміст сульфатів та карбон діоксиду (вуглець діоксиду), залишку після розчинення в ЕДТА та нітратній (азотній) кислоті і вміст сульфідів у цементі та в нерозчинному залишку при розчиненні в розчині ЕДТА;

- для методів аналізування цементів із трьома складниками (розділ 7):

вміст сульфатів та карбон діоксиду, втрати при прожарюванні, вміст кальцій оксиду, магній оксиду та марганець (марганець) оксиду, сульфідів і нерозчинних залишків. У залежності від застосованого методу можливе визначення лише деяких із цих аналітів.

**НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.** Термін "аналіт" означає "компонент, що визначають", відповідає оригіналу, застосовується в сучасній науково-технічній літературі.

Якщо для кожного аналізу різниця між двома отриманими значеннями менше подвійного середнього квадратичного (стандартного) відхилення збіжності цього аналізу, для подальших обчислень використовують середнє арифметичне цих двох значень. Якщо різниця між двома отриманими значеннями перевищує подвійне середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності, слід провести третє визначення і для подальших обчислень використати середнє арифметичне двох близьких значень.

Таким чином, у разі вибору методу селективного розчинення для кількісного визначення складників, зокрема, клінкеру, потрібно лише одне обчислення.

Подібно до цього для методів аналізування цементів з трьома складниками необхідно провести єдине обчислення, що дозволить визначити вміст гідралічного або пуцоланового складника.

Слід враховувати середні квадратичні (стандартні) відхилення збіжності різних аналітів, більшість яких



наведено в EN 196-2, а саме:

<u>Аналіт</u>	<u>Середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності (<math>s_r</math>, % за масою)</u>
SO <sub>3</sub>	0,07
CO <sub>2</sub>	0,07
a (залишок нерозчинний в ЕДТА)	0,50
b (залишок нерозчинний в HNO <sub>3</sub> )	0,11
S <sup>2-</sup>	0,02
CaO	0,18
MgO	0,15
MnO	0,003
Нерозчинний залишок	0,10
Втрати при прожарюванні	0,04

### 3.2 Визначання сталої маси

Сталу масу слід визначати, виконуючи послідовні прожарювання по 15 хв з охолодженням та зважуванням після кожного прожарювання. Маса вважається сталою, якщо різниця між двома послідовними зважуваннями не перевищує 0,0005 г.

### 3.3 Наведення маси та результатів

Масу наводять у грамах з точністю до 0,0001 г.

Наводять для аналітів середнє арифметичне значення двох визначень (див. 3.1), як вміст складників, обчислений у відсотках, до одного десяткового знака.

### 3.4 Збіжність та відтворюваність

Збіжність - точність за умов збіжності, за яких взаємно незалежні результати випробування отримують тим же методом, на тих же дослідних зразках (на тому ж матеріалі), у тій же лабораторії, тим же оператором та на тому ж самому приладі в межах короткого проміжку часу.

Відтворюваність - точність за умов відтворюваності, за яких результати випробування отримують тим же методом, на тих же дослідних зразках (на тому ж матеріалі) в різних лабораторіях, різними операторами та на різних приладах.

Збіжність та відтворюваність виражені в цьому документі як збіжність середнього квадратичного (стандартного) відхилення (-лень) та відтворюваність середнього квадратичного (стандартного) відхилення (-лень) в абсолютних відсотках по відношенню до вмісту клінкеру при загально застосовуваному методі визначання складників методом селективного розчинення та до вмісту гідралічних речовин і пуцоланів при методі аналізування цементу з трьома складниками.

## 4 ПІДГОТУВАННЯ ПРОБИ ЦЕМЕНТУ

Перед аналізуванням потрібно підготувати лабораторні проби, відібрані відповідно до EN 196-7, щоб отримати пробу для випробування.

Підготування проби залежить від застосовуваних методів і докладно описано на початку кожної процедури аналізування (див. 6.2.4.1, 7.2.1.4.1, 7.2.2.3.1, 7.3.1.4.1, 7.4.1.4.1 та 7.4.2.4.1).

## 5 РЕАКТИВИ

Використовувати лише реактиви якості не нижче "ч.д.а". Під терміном "вода" розуміється дистильована або деіонізована вода з електропровідністю, що не перевищує 0,5 мСм/м.

**НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.** В Україні підлягають перевірці хімічні реактиви та їх розчини, які застосовують для випробувань, відповідно до ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний (Реактивы. Загальні вказівки щодо проведення випробувань), а також дистильована вода, яка повинна відповідати вимогам ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (Вода дистильована. Технічні умови) у частині вимог до масової частки іонів хлориду та кальцію.

Якщо не вказано інше, " % " означає "масову частку у відсотках".

Густина "ρ" рідин наведена за температури 20 °С. Густина концентрованих рідких реактивів виражено в г/см<sup>3</sup>.

Ступінь розведення завжди наводять як співвідношення об'ємів, наприклад, кислота нітратна (азотна) (1:2) означає, що одну об'ємну частину концентрованої нітратної кислоти слід змішати з двома об'ємними частинами води.

## 6 ВИЗНАЧАННЯ СКЛАДНИКІВ ЦЕМЕНТУ

### 6.1 Загальні положення

Цей метод застосовують для цементів із багатьма складниками, тобто:

- клінкером,
- гідралічними, пуцолановими або інертними складниками,
- регулятором (-ми) тужавлення.

Складники, які визначають цим методом, класифікують так:

- регулятор тужавлення,
- клінкер,
- шлак,
- (недиференційовані) вапняні складники (тобто комбінації будь-якого вапняку, крейди або матеріалів, що утворюються в процесі виробництва клінкеру, тощо),
- (недиференційовані) силікатні (кремнеземні) складники (тобто, комбінації будь-якого силікату, природні пуцолани, силікатна зола-винесення, силікатний пил (мікрокремнезем) тощо).

Таким чином, кількість складників дорівнює п'яти, але

- деякі складники, в основному, вапняні або силікатні (кремнеземні), можуть містити один або більше складників (тієї самої природи), хоча їх ідентифікація окремо може бути неможливою;

- ті ж самі (недиференційовані) вапняні або силікатні (кремнеземні) складники можуть містити один або більше складників різного типу, наприклад, крейда може містити включення силіцію (кремнію), деякі силікатні золи-винесення та пуцолани за складом подібні вапняним золам-винесення. Тому неможливо, використовуючи метод за цим розділом, точно ідентифікувати складники цементу, оскільки вміст кожного типу може бути модифікований іншим.

Якщо потрібно точніше визначити (диференціювати) характеристику вапняних або силікатних (кремнеземних) складників, необхідно залучати виробника цементу для подальших запитів, як описано в 6.2.5.4.

Застосування цього методу дозволяє незалежно від відносної ідентифікації цих складників виконати їх кількісне визначання.

### 6.2 Метод селективного розчинення

#### 6.2.1 Суть методу

Після підготування обробляють одну частину проби цементу розчином, який містить триетаноламін (ТЕА), діетиламін (ДЕА) та ЕДТА.

Другу частину обробляють розведеною нітратною кислотою (див. таблицю 2).

Результати обох цих методів селективного розчинення з подальшим визначенням вмісту в цементі сульфатів і карбон діоксиду, а також вмісту сульфідів та залишку після розчинення в розчині ЕДТА дозволяє обчислити вміст різних складників.

Таблиця 2 - Реактиви та їх дія

Реактив	Розчинний	Нерозчинний
Розчин ЕДТА	Регулятор (-ри) тужавлення Клінкер Вапняний складник (-ки)	Шлак Пуцолани Зола-винесення Силікатний (кремнеземний) складник (-ки) Силікатний пил (мікрокремнезем)
Розведена нітратна кислота	Регулятор (-ри) тужавлення Клінкер Вапняний складник (-ки) Шлак	Пуцолани Зола-винесення Силікатний (кремнеземний) складник (-ки) Силікатний пил (мікрокремнезем)

#### 6.2.2 Реактиви

- a) триетаноламін (ТЕА)  $N(CH_2CH_2OH)_3$  ( $\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$ );
- b) ЕДТА Сіль динатрій етилендіамінтетраацетат дигідрат  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ;
- c) діетиламін (ДЕА)  $(C_2H_5)_2NH$ ;
- d) етанол  $C_2H_5OH$  (етиловий спирт);
- e) кислота нітратна концентрована  $HNO_3$  (густиною  $\rho$  від  $1,40 \text{ г/см}^3$  до  $1,42 \text{ г/см}^3$ ).

#### 6.2.3 Прилади

- a) ваги з точністю зважування до  $0,0001 \text{ г}$ ;
- b) шафа сушильна, що забезпечує температуру  $(105 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- с) прилад для контролю температури ( $20 \pm 0,5$ ) °С;
- d) електромішалка, оснащена скляним перемішувачем;
- e) фільтри паперові зі скляним мікрОВОЛОКОМ з діаметром пор від 1 мкм до 2 мкм та максимальним діаметром 9 см, які за розмірами підходять до насадки пристрою для фільтрації. Для покращення збирання часток на фільтрі над та під фільтром може бути встановлене кільце з політетрафторетилену (ПТФЕ), яке отримане від постачальника. Фільтр має бути стійкий до спиртів та лугів і може бути висушений до сталої маси за температури 105 °С;
- f) папір фільтрувальний, здатний затримувати частки від 4 мкм до 12 мкм, призначений для особливо тонкої фільтрації. За необхідності можна використовувати два фільтри із скляного мікрОВОЛОКА, накладені один на другий;
- g) пристрій для вакуумної фільтрації, придатний для застосування із паперовими фільтрами зі скляним мікрОВОЛОКОМ;
- h) ексикатор з безводним магній перхлоратом;
- i) мірний скляний посуд аналітичної точності, тобто класу А згідно з ISO 385-1 та ISO 835-1;

**НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.** В Україні вимоги до скляного мірного посуду наведені в:

- ГОСТ 29251-91 (ИСО 385-1-84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования (Посуд лабораторний скляний. Бюретки. Частина 1. Загальні вимоги);
- ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования (Посуд лабораторний скляний. Піпетки градуйовані. Частина 1. Загальні вимоги)

- j) звичайний скляний лабораторний посуд, хімічні склянки, колби, годинникові стекла тощо;
- k) агатова ступка;
- l) сито з діаметром отворів 75 мкм.

## 6.2.4 Визначання

### 6.2.4.1 Підготування проби для випробування

Підготувати цементну пробу, відібрану згідно з розділом 4 EN 196-7, наступним чином: приготувати лабораторну пробу приблизно 20 г, користуючись пробовідбірником або вручну шляхом квартування;

на жодному етапі металічне залізо з проби не видаляти;

подрібнити пробу в агатовій ступці (6.2.3 k)), потім просіяти її крізь сито 75 мкм (6.2.3 l)). Якщо на ситі є залишок, операцію повторювати, доки крізь сито 75 мкм не пройде вся проба;

зібрати та змішати весь матеріал, що пройшов крізь сито, в об'єднану пробу;

сушити пробу 2 год у сушильній шафі (6.2.3 b)) і дати їй охолонути в ексикаторі (6.2.3 h)).

### 6.2.4.2 Приготування розчину ЕДТА

Змішати 250 мл триетаноламіну (ТЕА) (6.2.2 a)) та 500 мл води в лабораторній склянці місткістю 2000 мл. Розчинити ( $93,00 \pm 0,02$ ) г ЕДТА (6.2.2 b)) в цій суміші та дати охолонути до кімнатної температури. Перевести в мірну колбу місткістю 1000 мл.

Поставити колбу під витяжку, швидко додати 173 мл діетиламіну (ДЕА) (6.2.2 c)), закрити пробку та дати охолонути.

Довести до позначки водою.

Швидко перенести отриманий розчин у пляшку з темного скла, оснащену повітряно-непроникним затвором. Розчин можна зберігати не більше одного місяця.

**ЗАСТЕРЕЖЕННЯ.** Діетиламін (ДЕА) - це достатньо летка речовина, яка є токсичною за умови вдихання її концентрованих парів. Тому приготування цього розчину слід проводити під витяжкою, подалі від будь-якого джерела тепла або полум'я, в захисних окулярах та рукавичках, і виконувати всі операції якнайшвидше.

Крім того, під час розчинення цементу склянка повинна бути накрита, щоб виключити будь-який ризик вдихання та уникнути втрати летких складників, що може зашкодити буферній дії розчину ЕДТА. За наявності неприємного запаху від накритої склянки рекомендується подальшу роботу, в тому числі фільтрування, проводити під витяжкою.

### 6.2.4.3 Розчинювання з використанням розчину ЕДТА

Користуючись піпеткою, оснащеною фільтром, перенести 50 мл буферованого розчину ЕДТА (6.2.4.2) в лабораторну склянку місткістю 1000 мл та розвести водою приблизно до позначки 800 мл.

Перемішувати розчин мішалкою (6.2.3 d)) зі швидкістю приблизно 300 об/хв.

Перевірити, чи становить температура розчину ( $20 \pm 0,5$ ) °С (6.2.3 c)).

Розподілити по поверхні розчину ( $0,5000 \pm 0,0200$ ) г сухого цементу, зваженого з точністю до 0,0001 г (m). Додавання цементу здійснювати поступово, постійно перемішуючи, щоб запобігти утворенню агломератів, які важко диспергувати.

Через 5 хв перервати перемішування та перевірити, чи не залишилось грудочок цементу. Якщо грудочки є, розбити їх сплющеним кінцем скляної палички.

Накрити склянку.

Продовжувати перемішування протягом  $(120 \pm 5)$  хв, підтримуючи температуру розчину на рівні  $(20 \pm 0,5)$  °С.

Перед фільтруванням слід підготувати скловолоконний фільтр, щоб уникнути будь-яких помилок через втрату скляних мікрочолокон під час фільтрування. Для цього необхідно промити фільтр водою, висушити в сушильній шафі, дати йому охолонути в ексикаторі до кімнатної температури та зважити з точністю до 0,0001 г ( $m_1$ ).

Помістити зважений фільтр на пристрій для вакуумної фільтрації (6.2.3 g)), а щоб закріпити фільтр на площині лійки, змочити його водою.

Фільтрувати розчин екстракту крізь вологий фільтрувальний папір (6.2.3 f)), створюючи таке розрідження, щоб тиск у колбі пристрою для вакуумної фільтрації весь час був не нижче 33,5 кПа (250 мм рт.ст).

Промити мішалку та склянку водою і за необхідності слід використати скляну паличку з гумовою насадкою, щоб відділити тверді частки, що прилипли, і перевести весь твердий залишок на фільтр лійки. Промити стінки лійки так, щоб весь твердий залишок зібрався на фільтрувальному папері, і далі п'ять разів промити залишок 10 мл води так, щоб вода повністю пройшла крізь фільтр при кожному промиванні. Останній раз промити етанолом (6.2.2 d)).

Обережно зняти фільтрувальний папір з лійки і помістити його на тарілку для зважування (6.2.3 j)). Сушити фільтрувальний папір 1 год на тарілці в сушильній шафі (6.2.3 b)).

Після 15 хв охолодження в ексикаторі (6.2.3 h)) зважити фільтрувальний папір із залишком з точністю до 0,0001 г ( $m_2$ ).

Тримати фільтрувальний папір із залишком в герметичному контейнері так, щоб за потреби (див. 6.2.4.7) можна було визначити вміст сульфїду.

#### 6.2.4.4 Розчинення розведеною нітратною кислотою

Налити 120 мл дистильованої води в лабораторну склянку місткістю 400 мл. Перемішувати мішалкою (6.2.3 d)). Під час перемішування поступово додати  $(1,000 \pm 0,0200)$  г сухого цементу, зваженого з точністю до 0,0001 г ( $m_3$ ). Додавання здійснювати поступово, щоб уникнути утворення агломератів, які важко диспергувати. Перемішувати 5 хв. Перевірити, чи не залишилось грудочок цементу. Якщо вони присутні, розбити їх сплющеним кінцем скляної палички. Продовжувати перемішування, повільно додаючи 80 мл розведеної нітратної кислоти (1:9).

Продовжувати перемішування 30 хв.

Якщо виділяється дигідроген сульфїду (сірководень) ( $H_2S$ ), проводити цю процедуру під витяжкою.

Фільтрувати розчин крізь попередньо зважений паперовий фільтр із скляним мікрочолоконом ( $m_4$ ) (6.2.3 e)).

Підготування паперового фільтру, процедури фільтрування та промивання залишку ідентичні описаним для визначання залишку, не розчинного в ЕДТА (див. 6.2.4.3).

Сушити паперовий фільтр із залишком 1 год в сушильній шафі (6.2.3 b)). Після 15 хв охолодження в ексикаторі зважити паперовий фільтр із залишком з точністю до 0,0001 г ( $m_5$ ).

#### 6.2.4.5 Визначання сульфату

Визначати вміст сульфату в цементі методом згідно з розділом 8 EN 196-2.

#### 6.2.4.6 Визначання карбон діоксиду

Визначати вміст карбон діоксиду в цементі методом згідно з розділом 15 EN 196-2.

#### 6.2.4.7 Визначання сульфїду

Визначати вміст сульфїду в цементі  $S_1$  і в залишку  $S_2$ , отриманому після розчинення в ЕДТА, методом згідно з розділом 11 EN 196-2.

**Примітка.** Для підвищення точності визначання вмісту сульфїду необхідно наступне:

- для визначання  $S_1$  використовувати  $(0,5000 \pm 0,0200)$  г цементу, зваженого з точністю до 0,0001 г;
- $S_2$  визначати в залишку, отриманому після розчинення в ЕДТА за умови внесення в лабораторну склянку для аналізування (вимірювання) із фільтрувальним папером (див. 6.2.4.3). Тоді маса використаної проби становитиме  $(m_2 - m_1)$ ;

- при низькому вмісті сульфїду рекомендується використання більшої наважки цементу, як запропоновано в примітці до підрозділу 11.2 EN 196-2.

## 6.2.5 Обчислення складників цементу

### 6.2.5.1 Загальні положення

Під час дослідних робіт, які проводились перед підготовкою технічного звіту, встановлено, що вміст регулятора тужавлення та вапняних складників, обчислений на основі стехіометричних співвідношень з використанням значень сульфату та карбон діоксиду відповідно не відповідає їх фактичному вмісту в цементах. Слід мати на увазі, що, з одного боку, регулятори тужавлення можуть являти собою суміш матеріалів, більш або менш дегідратованих при виробництві, і що інші складники, крім клінкеру, можуть містити сульфати, якими не можна нехтувати. З іншого боку, вапняні складники рідко бувають чистими матеріалами. Тому при обчисленнях були застосовані емпіричні коефіцієнти, які були отримані за результатами експериментів.

Ці коефіцієнти враховують також той факт, що силікатні (кремнеземні) складники частково розчиняються в нітратній кислоті і що шлак не повністю розчиняється в ЕДТА.

### 6.2.5.2 Обчислення нерозчинних залишків

Виразити всі обчислені значення у відсотках у розрахунку на суху речовину. Обчислити масову частку нерозчинного залишку  $a$ , отриманого при розчиненні в ЕДТА, за формулою:

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100, \quad (1)$$

де  $m$  - маса наважки цементу, г;

$m_1$  - маса фільтрувального паперу, г;

$m_2$  - маса залишку із фільтрувальним папером після висушування, г.

Обчислити масову частку нерозчинного залишку  $b$ , отриманого при розчиненні в нітратній кислоті за формулою:

$$b = \frac{m_5 - m_4}{m_3} \times 100, \quad (2)$$

де  $m_3$  - маса наважки цементу, г;

$m_4$  - маса фільтрувального паперу, г;

$m_5$  - маса залишку із фільтрувальним папером після висушування, г.

### 6.2.5.3 Обчислення складників

Обчислити масову частку регулятора тужавлення  $R$  у відсотках за формулою:

$$R = 1,6 s, \quad (3)$$

де  $s$  - масова частка сульфату в цементі, %.

Обчислити масову частку вапняного складника  $C$  у відсотках за формулою:

$$C = 2,0 c, \text{ якщо } c > 1; \quad (4 a)$$

$$C = 0, \text{ якщо } c \leq 1, \quad (4 b)$$

де  $c$  - масова частка карбон діоксиду в цементі, %.

Обчислити масову частку силікатного (кремнеземного) складника ( $P$ ) у відсотках за формулою:

$$P = 1,05 b, \text{ якщо } b > 2; \quad (5 a)$$

$$P = 0, \text{ якщо } b \leq 2, \quad (5 b)$$

де  $b$  - масова частка нерозчинного залишку, отриманого при розчиненні в нітратній кислоті, %.

Обчислити масову частку шлаку  $L$  у відсотках за формулою:

$$L = 0, \text{ якщо } (a - b) \leq 1; \quad (6 a)$$

$$L = 1,05 (a - b), \text{ якщо } 1 < (a - b) < 30; \quad (6 b)$$

$$L = \max (L_1, L_2), \text{ якщо } (a - b) \geq 30, \quad (6 c)$$

де  $L_1 = 1,05 (a - b);$

(7)

$$L_2 = 100 \times \frac{S_1(a - b)}{S_2 \times a}. \quad (8)$$

Це рівняння дійсне, якщо виконана умова  $100 S_1 \geq a \times S_2$ .

Якщо це не так, провести нове визначання  $S_1$ ,  $S_2$  та  $a$ ,  
де  $S_1$  - масова частка сульфїду в цементі, %;  
 $S_2$  - масова частка сульфїду в залишку, отриманому при розчиненні в ЕДТА, %.

Обчислити масову частку клінкеру  $K$  у відсотках за формулою:

$$K = 100 - R - C - P - L. \quad (9)$$

**Примітка 1.** Для обчислення вмісту різних складників у цементі, який не містить регулятора тужавлення, необхідно значення, отримані як наведено вище, помножити на коефіцієнт  $100/(100 - R)$ .

**Примітка 2.** Вміст клінкеру, враховуючи, що він є основним складником, присутнім в усіх видах і класах цементу, потрібно обчислювати як різницю між 100 % та масою інших складників.

#### 6.2.5.4 Подальші дослідження

Результати сумнівні, якщо:

- деякі кількісно визначені складники відрізняються від тих, які мають бути присутні згідно з позначенням виду та/або класу цементу, вказаним постачальником;
- визначений вміст деяких складників, що зазвичай присутні в цементі, свідчить про належність цементу до іншого виду та/або класу, відмінному від заявленого постачальником;
- використання нового складника, для кількісного визначення вмісту якого поточним методом ще нема достатнього досвіду;
- інспекційний орган або, за його відсутності, будь-який незалежний орган, уповноважений зацікавленими сторонами для проведення аналізів, повинен перед видачею звіту про аналізування провести додаткові дослідження у виробника цементу.

#### 6.2.6 Збіжність та відтворюваність

Критерії збіжності та відтворюваності були визначені для вмісту клінкеру лише тому, що він присутній в усіх видах та класах цементу.

Якщо  $(a - b) < 30$  або  $(a - b) \geq 30$  та  $L = L_1$ ,

середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності становить 1 %;

середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності становить 2 %.

Якщо  $(a - b) \geq 30$  та  $L = L_2$ ,

середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності становить 2 %;

середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності становить 4 %.

#### 6.2.7 Якісне визначання типу цементу

Для визначання виду досліджуваного цементу необхідно порівняти обчислені значення цементу із діапазоном значень складу різних видів цементів згідно з таблицею 1 EN 197-1.

### 7 ВИЗНАЧАННЯ СКЛАДНИКІВ У ЦЕМЕНТІ З ТРЬОМА СКЛАДНИКАМИ

#### 7.1 Загальні положення

Методи, описані в цьому розділі, стосуються лише цементів із трьома складниками, тобто:

- клінкером,
- одним гідравлічним або пуцолановим складником (шлаком, пуцоланом, силікатною золою-винесення),
- регулятором (-ми) тужавлення.

Тому ці методи можна застосовувати лише в тому разі, якщо інспекційний орган або, за його відсутності, будь-який незалежний орган, уповноважений зацікавленими сторонами, мають від виробника цементу документ, який засвідчує, що цемент містить лише складники, перелічені вище.

Деякі з методів, описаних в розділі 7, є варіантами еталонного, в той час як інші базуються на фізичному розділенні складників та різних аналітичних визначаннях.

#### 7.2 Визначання шлаку

##### 7.2.1 Метод розділення за густиною

###### 7.2.1.1 Суть методу

Фракції клінкеру та шлаку розділяють якомога чистіше за допомогою розчинів різної густини, використовуючи фракцію цементу певного розміру (рисунки 1).

**НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.** Під "чистотою" фракцій клінкеру та шлаку слід розуміти наявність у розділених фракціях тільки одного матеріалу (або клінкеру, або шлаку).

Визначають концентрацію компонента-індикатора, присутнього в цементі та у фракціях клінкеру та шлаку.

Далі обчислюють вміст шлаку в цементі.

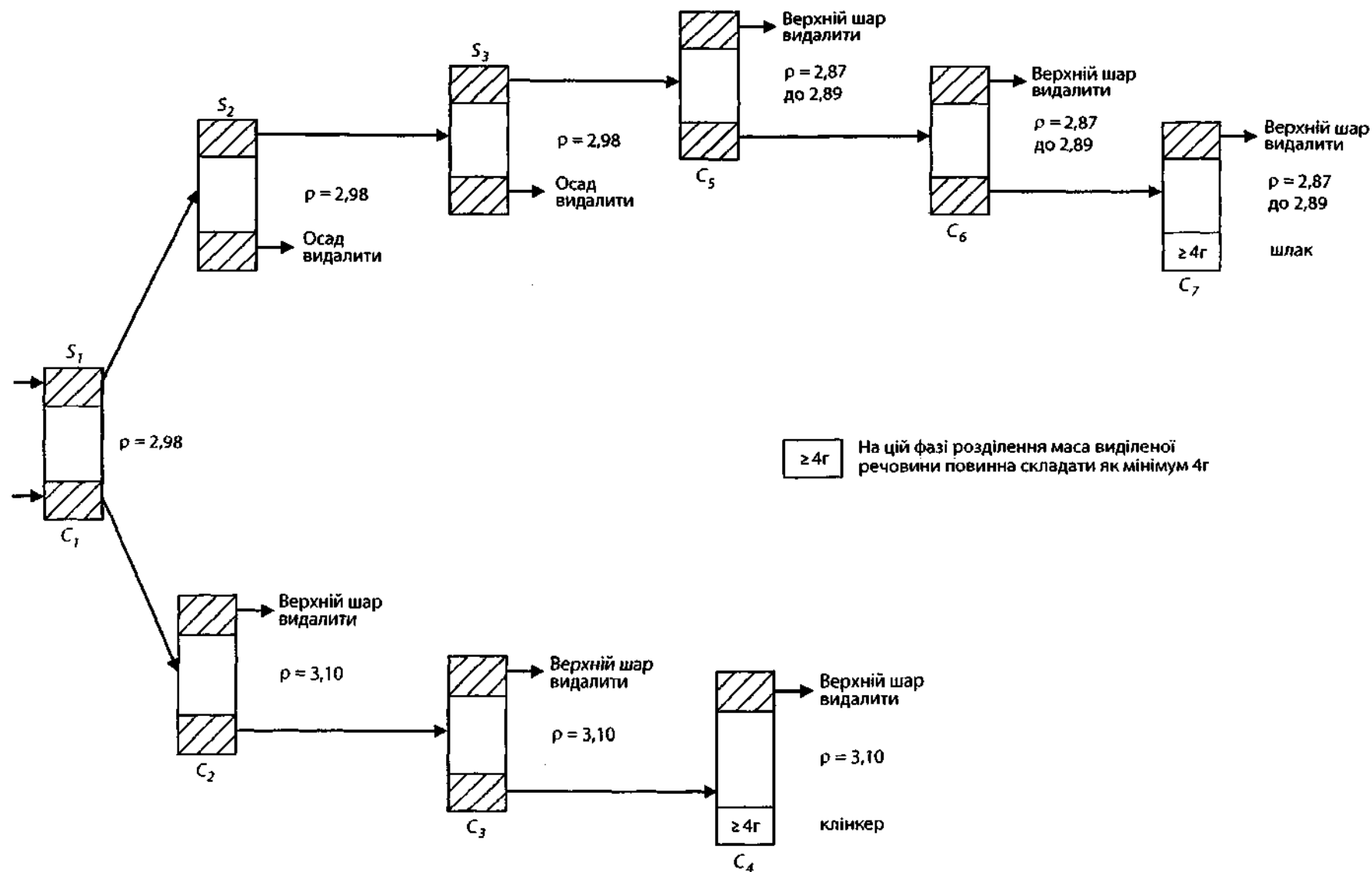


Рисунок 1 - Схема процесу розділення цементу з використанням розчинів різної густини

### 7.2.1.2 Реактиви

- a) діїодометан<sup>1)</sup>  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ( $\rho$  від 3,31 г/см<sup>3</sup> до 3,32 г/см<sup>3</sup>);
- b) дибутилфталат  $\text{C}_6\text{H}_4$  ( $\text{COOC}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub> ( $\rho = 1,04$  г/см<sup>3</sup>);
- c) трибромометан (бромформ)<sup>1)</sup>  $\text{CHBr}_3$  ( $\rho$  від 2,88 г/см<sup>3</sup> до 2,89 г/см<sup>3</sup>);
- d) етанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (абсолютний етиловий спирт);
- e) ефір діетиловий  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ .

### 7.2.1.3 Прилади

- a) ваги згідно з 6.2.3 a);
- b) сушильна шафа згідно з 6.2.3 b);
- c) фільтр із пористого скла з середнім діаметром пор не більше 4 мкм;
- d) центрифуга з обертовою частотою не менше 1000 об/хв;
- e) сито з мінімальним розміром отворів 32 мкм і максимальним 40 мкм;
- f) сито з розміром отворів 75 мкм згідно з 6.2.3 l);
- g) поляризаційний мікроскоп прохідного світла зі збільшенням не нижче ніж 100 крат;
- h) ексикатор згідно з 6.2.3 h);
- i) посуд скляний мірний, див. 6.2.3 i);
- j) посуд скляний звичайний, див. 6.2.3 j).

### 7.2.1.4 Визначання

#### 7.2.1.4.1 Підготування проби до випробування

Пробу цементу (приблизно 2 кг), відібрану згідно з EN 196-7 (див. розділ 4), підготувати наступним чином.

Відділити сухим просіюванням кількість цементу, достатню для отримання не менше 15 г матеріалу фракції розміром від 32 мкм до 75 мкм або від 40 мкм до 75 мкм.

**НАЦІОНАЛЬНА ПРИМІТКА.** Маса цементу, яка необхідна для просіювання крізь сито, повинна складати приблизно 100 г.

Для видалення дрібних частинок, які можуть прилипати до крупніших часток, знов просіяти цю фракцію з етанолом на ситі з меншими отворами (32 мкм або 40 мкм).

Промити один раз діетиловим ефіром і потім сушити її 2 год в сушильній шафі (7.2.1.3 b)) і дати охолонути в ексикаторі (7.2.1.3 h)).

#### 7.2.1.4.2 Розділення фракцій клінкеру та шлаку (див. рисунок 1)

Суспендувати отриману фракцію цементу в рідині густиною 2,98 г/см<sup>3</sup> (суміш діїодометану та дибутилфталату або трибромометан) при концентрації не вище 4 г цементу в 100 мл рідини.

Видалити металічні частинки, перемішуючи магнітом.

Перенести суспензію в центрифужні пробірки та центрифугувати 5 хв. Відділити осад від верхнього шару, перенести останній  $s_1$  в іншу центрифужну пробірку (цю операцію можна спростити, використовуючи пробірки з вузькою шийкою). Зберігати осад  $s_1$  для подальшого очищення клінкеру.

Повторити операцію розділення двічі для тієї ж самої проби, відновлюючи суспензію верхнього шару  $s_2$  в рідині тієї самої густини та центрифугуючи її 5 хв. Видалити осад.

Перенести останній верхній шар  $s_3$  на фільтр з пористого скла (7.2.1.3 c)), двічі промити діетиловим ефіром, сушити 30 хв в сушильній шафі та дати охолонути в ексикаторі до кімнатної температури.

#### 7.2.1.4.3 Очищення фракції клінкеру $s_4$ (див. рис. 1)

Двічі промити осад  $s_1$  від першого центрифугування діетиловим ефіром на фільтрі з пористого скла. Сушити 30 хв у сушильній шафі та дати охолонути в ексикаторі до кімнатної температури.

Суспендувати отриманий таким чином порошок у рідині густиною 3,10 г/см<sup>3</sup> (суміш діїодометану та дибутилфталату або трибромометан) при концентрації не вище 4 г матеріалу на 100 мл рідини. Перенести в центрифужні пробірки та центрифугувати 5 хв.

Видалити верхній шар  $i$ , користуючись фільтром із пористого скла, зібрати рідину з центрифужних пробірок. Центрифугувати осад не менше двох разів понад 5 хв, повторно суспендуючи його в рідині густиною 3,10 г/см<sup>3</sup>. Видалити верхні шари. Вилити останній отриманий осад  $s_4$  на фільтр із пористого скла та двічі промити діетиловим ефіром.

Сушити 30 хв у сушильній шафі та дати охолонути в ексикаторі до кімнатної температури.

Для проведення хімічного аналізу маса кінцевої фракції клінкеру  $s_4$  повинна становити не менше 4 г.

Якщо ця кількість не отримана, слід провести достатню кількість розділень, щоб сума кожної з отриманих фракцій клінкеру становила не менше 4 г.

#### 7.2.1.4.4 Очищення фракції шлаку $s_7$ (див. рис. 1)

Щоб отримати фракцію шлаку, відновити суспензію верхнього шару  $s_3$  в рідині густиною від 2,87 г/см<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> ПОПЕРЕДЖЕННЯ. Цей реактив токсичний, з ним треба працювати дуже обережно, застосовуючи захисні рукавички, під витяжною шафою, що оснащена екстрактором.



до 2,89 г/см<sup>3</sup> (суміш дііодометану та дибутилфталату або трибромометан) при концентрації не вище 4 г матеріалу на 100 мл рідини.

Однак якщо кількість зібраного таким методом шлаку мала, дозволяється використати рідину з меншою густиною, але обов'язково не менше ніж 2,84 г/см<sup>3</sup>.

Перенести суспензію в центрифужні пробірки та центрифугувати 5 хв. Видалити верхній шар і, користуючись фільтром з пористого скла, зібрати рідину з центрифужних пробірок. Центрифугувати осад 5 хв не менше двох разів, повторно суспендуючи його в рідині тієї самої густини, яка була використана при першому розділенні. Видалити верхні шари.

Перенести останній отриманий осад  $c_7$  на фільтр із пористого скла та двічі промити діетиловим ефіром.

Сушити 30 хв у сушильній шафі та дати охолонути в ексикаторі до кімнатної температури.

Для проведення хімічного аналізу маса кінцевої фракції шлаку  $c_7$  повинна становити не менше 4 г.

Якщо ця кількість не була отримана, слід провести достатню кількість розділень, щоб сума кожної з отриманих фракцій шлаку становила не менше 4 г.

#### 7.2.1.4.5 Перевірка чистоти фракцій клінкеру та шлаку

Чистоту цих фракцій оператор може перевірити, досліджуючи їх під поляризаційним мікроскопом (7.2.1.3 г)).

Для цього помістити кілька міліграмів порошку на предметне скло, диспергувати в краплі імерсійної олії, накрити покривним склом та досліджувати під мікроскопом (із збільшенням 100 крат).

Зерна шлаку світлі, однорідні, склоподібні на розломі і залишаються темними в перехрещених ніколях.

Зерна клінкеру темні, зернисті, з неправильними контурами, в поляризованому світлі при обертанні столика мікроскопа стають поперемінно світлими і темними.

Якщо одна з цих фракцій вважається недостатньо чистою, необхідно провести подальше розділення.

#### 7.2.1.4.6 Визначання компонентів-індикаторів

Визначати масову частку у відсотках сульфату  $s_s$ , кальцій оксиду та інших компонентів-індикаторів ( $S^{2-}$ , MgO або MnO), які не присутні в регуляторі тужавлення, в цементі, висушеному в сушильній шафі, а також у фракціях шлаку та клінкеру  $c_7$  та  $c_4$  відповідно.

Провести аналізи відповідно до методів, описаних в EN 196-2.

Якщо результат аналізу має бути виражений у перерахунку на прожарену речовину, необхідно визначити втрати при прожарюванні в цементі та фракціях клінкеру і шлаку згідно з методом, описаним в розділі 7 EN 196-2.

#### 7.2.1.5 Обчислення шлаку в цементі

Обчислити масову частку сульфату  $s_s$  в регуляторі (-рах) тужавлення у відсотках за формулою:

$$s_s = \frac{s_k \times X + A_k \times Y - C_k \times Z}{X - 0,7 \times Z}, \quad (10)$$

де  $X = (C_c - C_l) \times (A_l - A_k) - (A_c - A_l) \times (C_l - C_k)$ ;

$Y = s \times (C_l - C_k) + s_k \times (C_c - C_l)$ ;

$Z = s \times (A_l - A_k) + s_k \times (A_c - A_l)$ ,

де  $s_s$  - масова частка сульфату в регуляторі (-рах) тужавлення, %;

$s$  - масова частка сульфату в цементі, %;

$s_k$  - масова частка сульфату у фракції клінкеру, %;

$C_c$  - масова частка кальцій оксиду в цементі, %;

$C_l$  - масова частка кальцій оксиду у фракції шлаку, %;

$C_k$  - масова частка кальцій оксиду у фракції клінкеру, %;

$A_c$  - масова частка компонента-індикатора ( $S^{2-}$ , MgO або MnO) в цементі, %;

$A_l$  - масова частка компонента-індикатора ( $S^{2-}$ , MgO або MnO) у фракції шлаку, %;

$A_k$  - масова частка компонента-індикатора ( $S^{2-}$ , MgO або MnO) у фракції клінкеру, %.

Обчислена масова частка сульфату в регуляторі (-рах) тужавлення має знаходитись у межах значень, які відповідають граничним значенням, що існують у промислових умовах. Вважається, що ці граничні значення дорівнюють:

максимум:  $s_s = 58$  % (масова частка сульфату в ангідриті);

мінімум:  $s_s = 32$  % (масова частка сульфату в гіпсі, що містить 30 % домішок).

Якщо обчислене значення не знаходиться в межах цих граничних значень, необхідно повторити визначення.

Серед компонентів-індикаторів, які відповідають вищенаведеним умовам, найбільш точним кінцевим результатом характеризуються ті, для яких член  $f$ , визначений як наведено нижче, є мінімальним.

$$f = \frac{S_r}{(A_l - A_k)}, \quad (10a)$$

де  $S_r$  - середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності аналітичного визначання масової частки цього компонента-індикатора (див. 3.1).

Обчислити масову частку шлаку в цементі за наступними формулами:

У розрахунку на суху речовину:

$$L = 100 \frac{(C_c \times a') - (C_k \times b') - (0,7 \times s_s \times c')}{(C_l \times a') - (C_k \times s_s) + (0,7 \times s_s \times s_k)}, \quad (11)$$

де  $a' = s_s - s_k$ ;

$b' = s_s - s$ ;

$c' = s - s_k$ .

У розрахунку на прожарену речовину:

$$L' = L \frac{(100 - p_l)}{(100 - p)}. \quad (12)$$

Масова частка шлаку відносно суми шлаку та клінкеру визначається у розрахунку на суху речовину:

$$l = \frac{100 \times a' \times L}{(100 \times b') - (s_k \times L)}; \quad (13)$$

у розрахунку на прожарену речовину:

$$l' = \frac{100 \times a' \times L (100 - p_l)}{100(100 \times b' - s_k \times L) - L(a' \times p_l - s_s \times p_k) - 100 \times b' \times p_k}, \quad (14)$$

де  $L$  - масова частка шлаку в цементі, %;

$L'$  - масова частка шлаку в цементі в розрахунку на прожарену речовину, %;

$l$  - масова частка шлаку в суміші з клінкером, %;

$l'$  - масова частка шлаку відносно суміші клінкеру та шлаку в розрахунку на прожарену величину, %;

$p_l$  - втрати при прожарюванні фракції шлаку, %;

$p$  - втрати при прожарюванні цементу, %;

$p_k$  - втрати при прожарюванні фракції клінкеру, %.

#### 7.2.1.6 Збіжність та відтворюваність

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності становить 1 %. Середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності становить 3 %. Ці значення дійсні для будь-якого вмісту шлаку.

### 7.2.2 Метод мікроскопії

#### 7.2.2.1 Суть методу

Вміст гранульованого доменного шлаку визначають підрахуванням під мікроскопом. Відібрану пробу фракції цементу певного розміру досліджують в прохідному або у відбитому світлі.

Після підрахування достатньо великої кількості зерен визначають об'ємну частку гранульованого доменного шлаку  $L_v$  у відсотках згідно з формулою, в якій регулятор (-ри) тужавлення не врахований (-вані):

$$L_v = \frac{\text{кількість зерен шлаку}}{\text{сума зерен шлаку та клінкеру}} \times 100. \quad (15)$$

Вміст гранульованого доменного шлаку в цементі обчислюють, застосовуючи дві поправки, на густину (розрахункову) та на розподіл (визначений хімічним аналізом).

#### 7.2.2.2 Прилади та матеріали

а) прилад для просіювання, пневматичний або механічний, із ситом з розміром отворів 32 мкм;

б) сито з розміром отворів 40 мкм;

в) поляризаційний мікроскоп згідно з 7.2.1.3 г);

г) мікроскоп відбитого світла (із збільшенням від 200 до 400 крат);

д) канадський бальзам;

е) обладнання для приготування шліфів;

ж) синтетична смола;

з) посуд мірний скляний, див. 6.2.3 і);

и) посуд звичайний скляний, див. 6.2.3 ж).

#### 7.2.2.3 Визначання

##### 7.2.2.3.1 Підготування проби до випробування

Пробу цементу, відібрану згідно з розділом 4 EN 196-7, підготувати наступним чином.

Користуючись приладом для просіювання пневматичним або механічним (7.2.2.2 а)), спочатку відділити просіюванням фракцію зерен більше ніж 32 мкм. Потім вручну на ситі (7.2.2.2 б)), відділити просіюванням фракцію зерен більше ніж 40 мкм. Видалити металічні частинки магнітом. Маса зерен фракції від 32 мкм до 40 мкм повинна бути не менше 2 г.

а) Дослідження в прохідному світлі

Диспергувати приблизно 0,02 г проби цементу отриманої фракції в канадському бальзамі (7.2.2.2 е)). Для цього розплавити канадський бальзам на предметному склі мікроскопу за температури від 130 °С до 150 °С. Накрити покривним склом.

б) Дослідження у відбитому світлі

Диспергувати в синтетичній смолі приблизно 1 г отриманої фракції. Почекати, доки синтетична смола (7.2.2.2 г)) затвердне.

Відшліфувати поверхню зразка, відполірувати та протравити водою приблизно 30 с.

**7.2.2.3.2 Підрахування під мікроскопом**

Слід стежити, щоб при розміщенні під мікроскопом не пошкодити пробу.

а) У прохідному світлі

У прохідному світлі (із збільшенням 100 крат) підрахувати не менше однієї тисячі зерен клінкеру і шлаку, не враховуючи зерен регулятора тужавлення.

Зерна шлаку світлі, однорідні, склоподібні на розломі і залишаються темними в перехрещених ніколях.

Зерна клінкеру темні, зернисті, з неправильними контурами, в поляризованому світлі при обертанні столика мікроскопа поперемінно стають світлими і темними.

Зерна регулятора тужавлення (гіпс та ангідрит) мають не дуже чіткі контури при денному природному освітленні, але грані відбивають поляризоване світло при обертанні столика мікроскопа.

**Примітка 1.** Це спостереження полегшується при використанні слюдяної пластинки ( $1/4 \lambda$ ).

б) У відбитому світлі

Підрахувати під мікроскопом у відбитому світлі не менше однієї тисячі зерен клінкеру і шлаку, не враховуючи зерен регулятора тужавлення.

Після протравлення феритна фаза  $C_4AF$  клінкеру виглядає білою, а інші клінкерні мінерали  $C_3S$ ,  $C_2S$  та  $C_3A$  мають темний колір, в той час як зерна гранульованого доменного шлаку мають світло-сірий колір, завдяки чому їх легко відрізнити від зерен клінкеру.

**Примітка 2.**

$C_4AF = (CaO)_4 \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ : тетракальцієвий (чотирикальцієвий) алюмоферит;

$C_3S = (CaO)_3 \cdot SiO_2$ : трикальцієвий силікат;

$C_2S = (CaO)_2 \cdot SiO_2$ : дикальцієвий силікат;

$C_3A = (CaO)_3 \cdot Al_2O_3$ : трикальцієвий алюмінат.

**7.2.2.3.3 Визначання компонентів-індикаторів**

Визначати вміст компонентів-індикаторів,  $CaO$ ,  $SO_3$  та втрати при прожарюванні в цементі та у фракції, дослідженої під мікроскопом, згідно з методами, наведеними в EN 196-2.

Наводити вміст  $CaO$  та  $SO_3$  слід у розрахунку на прожарену речовину.

**7.2.2.4 Обчислення масової частки шлаку в цементі**

Обчислення проводити в такій послідовності:

- результат підрахування:

$$L_v = 100 \times \frac{n_l}{n_l + n_k}; \quad (16)$$

- поправка на густину:

$$L_m = \frac{100 \times d_l \times L_v}{100 \times d_k - (d_k - d_l) \times L_v}. \quad (17)$$

Густину шлаку та клінкеру можна прийняти рівними, відповідно  $2,87 \text{ г/см}^3$  та  $3,15 \text{ г/см}^3$ , отже формулу (17) можна записати:

$$L_m = \frac{287 \times L_v}{315 - 0,28 \times L_v}; \quad (18)$$

- поправка на розподіл:

$$C_m = \frac{100 \times (C_c - 0,7 \times S)}{100 - 1,7 \times S - P}; \quad (19)$$

$$C_f = \frac{100 \times (C_f - 0,7 \times s_f)}{100 - 1,7 \times s_f - p'}; \quad (20)$$

Отже, масова частка шлаку /' в суміші шлаку та клінкеру у відсотках в розрахунку на прожарену речовину становить:

$$l' = l_m - 100 \frac{(C_m - C_f)}{23}. \quad (21)$$

У цій формулі прийнято допущення, що різниця між вмістом кальцій оксиду в клінкері та в шлаку становить 23 %.

У цьому разі масова частка шлаку / в суміші шлаку та клінкеру у відсотках в розрахунку на суху речовину становить:

$$l = l' \frac{(100 - P)}{100}, \quad (22)$$

де  $L_v$  - об'ємна частка шлаку у фракції, дослідженій під мікроскопом, %;

$l_n$  - кількість зерен шлаку;

$n_k$  - кількість зерен клінкеру;

$d_l$  - густина шлаку, г/см<sup>3</sup>;

$d_k$  - густина клінкеру, г/см<sup>3</sup>;

$C_c$  - масова частка кальцій оксиду в цементі, %;

$C_m$  - масова частка кальцій оксиду в суміші шлаку та клінкеру, %;

$C_f$  - масова частка кальцій оксиду у фракції, дослідженій під мікроскопом, %;

$C_g$  - масова частка кальцій оксиду у фракції, дослідженій під мікроскопом, у розрахунку на прожарену речовину в пробі, що не містить регулятора (-рів) тужавлення, %;

$S$  - масова частка сульфату в цементі, %;

$s_f$  - масова частка сульфату у фракції, дослідженій під мікроскопом, %;

$P$  - втрати при прожарюванні в цементі, %;

$p'$  - втрати при прожарюванні в фракції, дослідженій під мікроскопом, %;

$l$  - масова частка шлаку в суміші шлаку та клінкеру, %;

$l'$  - масова частка шлаку в суміші шлаку і клінкеру в розрахунку на прожарену речовину, %;

$l_m$  - масова частка шлаку в сухій суміші шлаку і клінкеру в фракції, дослідженій під мікроскопом, %.

#### 7.2.2.5 Збіжність та відтворюваність

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності становить 1 %.

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності становить 3 %.

Ці стандартні відхилення дійсні для будь-якого вмісту шлаку.

### 7.3 Визначання силікатної золи-винесення

#### 7.3.1 Метод селективного розчинення

##### 7.3.1.1 Суть методу

Висушений у сушильній шафі цемент обробляють розчином хлоридної (хлороводневої, соляної) кислоти в метанолі, який містить саліцилову кислоту.

У цьому розчині розчиняються, в основному, клінкер та окремі складові регулятора (-рів) тужавлення.

Силікатна зола-винесення та фракція, що залишається від регулятора (-рів) тужавлення, в основному не розчиняються.

Вміст силікатної золи-винесення в цементі обчислюють шляхом зважування отриманого залишку, а також визначанням вмісту сульфатів в ньому та в цементі.

##### 7.3.1.2 Реактиви

а) метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$  (зневоднений метиловий спирт) ( $\rho = 0,79$  г/см<sup>3</sup>);

б) кислота хлоридна концентрована  $\text{HCl}$  ( $\rho =$  від 1,18 до 1,19 г/см<sup>3</sup>);

в) кислота саліцилова  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ ;

д) розчин кислот: помістити 800 мл метанолу в мірну колбу місткістю 1000 мл. Додати 41,7 мл хлоридної кислоти та  $(50,00 \pm 0,02)$  г саліцилової кислоти. Перемішувати до повного розчинення саліцилової кислоти. Потім доповнити метанолом до позначки 1000 мл.

**7.3.1.3 Прилади**

- a) ваги згідно з 6.2.3 a);
- b) шафа сушильна згідно з 6.2.3 b);
- c) електромішалка згідно з 6.2.3 d);
- d) фільтри з середнім діаметром пор не більше 4 мкм;
- e) ексікатор згідно з 6.2.3 h);
- f) посуд мірний скляний згідно з 6.2.3 i);
- g) посуд звичайний скляний згідно з 6.2.3 j).

**7.3.1.4 Визначання****7.3.1.4.1 Підготування проби до випробування**

Пробу цементу, відібрану згідно з розділом 4 EN 196-7, підготувати наступним чином.

Відібрати 20 г проби пробовідбірником або вручну квартуванням.

Сушити пробу 2 год у сушильній шафі (7.3.1.3 b) та дати охолонути в ексікаторі (7.3.1.3 e)).

**7.3.1.4.2 Розчинення в розчині кислот**

Помістити 200 мл розчину кислот (7.3.1.2 d)) у лабораторну склянку місткістю 400 мл. Перемішувати мішалкою (7.3.1.3 c)). Повільно додати  $(2,0 \pm 0,1)$  г сухого цементу  $m$ , зваженого з точністю до 0,0001 г.

Цемент слід додавати повільно, при перемішуванні, щоб запобігти утворенню грудочок, які важко диспергувати. Через 5 хв перервати перемішування та перевірити, чи не залишились грудочки цементу. У цьому випадку розбити їх склянкою паличкою із сплосченим кінцем.

Продовжувати перемішування 30 хв. Залишити розчин на 5 хв для осадження.

Фільтрувати крізь попередньо зважений фільтр  $m_1$ . Шість разів промити нерозчинний залишок приблизно 100 мл метанолу, повністю висушуючи його після кожного промивання.

Сушити фільтр із нерозчинним залишком 2 год у сушильній шафі. Охолодити фільтр із нерозчинним залишком в ексікаторі до кімнатної температури та зважити  $m_2$ .

**7.3.1.4.3 Визначання сульфату**

Визначати вміст сульфату в нерозчинному залишку  $s_i$  (7.3.1.4.2), а також в цементі  $s_c$  згідно з розділом 8 EN 196-2.

**7.3.1.5 Обчислення золи-винесення в цементі**

Обчислити масову частку золи-винесення  $V$  в цементі у відсотках в розрахунку на суху речовину згідно з формулою:

$$V = \frac{(m_2 - m_1)}{m} (100 - 1,813 \times s_i) . \quad (23)$$

Обчислити масову частку золи-винесення  $v$  у відсотках у суміші клінкеру та золи-винесення згідно з формулою:

$$v = \frac{100 \times V}{100 - 1,813 \times s_c} , \quad (24)$$

- де  $V$  - вміст золи-винесення в розрахунку на суху речовину;  
 $v$  - вміст золи-винесення в суміші (клінкер та зола-винесення) у розрахунку на суху речовину;  
 $m$  - маса цементу, г;  
 $m_1$  - маса висушеного фільтру, г;  
 $m_2$  - маса висушеного фільтру з нерозчинним залишком, г;  
 $s_i$  - вміст сульфату в нерозчинному залишку, %.  
 $s_c$  - вміст сульфату в цементі.

**7.3.1.6 Збіжність та відтворюваність**

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності становить 0,5 %.

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності становить 2 %.

Ці стандартні відхилення дійсні для будь-якого вмісту золи-винесення.

**7.4 Визначання природних пуцоланів****7.4.1 Метод селективного розчинення****7.4.1.1 Суть методу**

Висушену в сушильній шафі пробу цементу обробляють розчином кислот хлоридної та саліцилової в метанолі.

У цьому розчині в основному розчиняються клінкер, окремі складові регулятора (-рів) тужавлення та карбонати лужноземельних металів, що містяться в деяких пуцоланах.

Природні пуцолани (за винятком карбонатів лужноземельних металів у деяких із них) та нерозчинна фракція регулятора (-рів) тужавлення в основному залишаються не розчиненими.

Зважування отриманого залишку та визначання вмісту в ньому сульфату, як і вмісту карбон діоксиду в цементі, дозволяють обчислити вміст пуцоланів у цементі.

#### 7.4.1.2 Реактиви

- а) метанол згідно з 7.3.1.2 а);
- б) кислота хлоридна концентрована згідно з 7.3.1.2 б);
- с) кислота саліцилова згідно з 7.3.1.2 с);
- д) розчин кислот згідно з 7.3.1.2 д).

#### 7.4.1.3 Прилади

- а) ваги згідно з 6.2.3 а);
- б) шафа сушильна згідно з 6.2.3 б);
- с) електромішалка згідно з 6.2.3 д).
- д) скловолокнистий фільтр із середнім діаметром пор від 5 мкм до 15 мкм;
- е) ексикатор згідно з 6.2.3 г);
- ф) посуд мірний скляний згідно з 6.2.3 і);
- г) посуд звичайний скляний згідно з 6.2.3 ж).

#### 7.4.1.4 Визначання

##### 7.4.1.4.1 Підготування проби до випробування

Пробу цементу, відібрану згідно з EN 196-7 (див. розділ 4), підготувати наступним чином. Відібрати приблизно 20 г проби, користуючись пробовідбірником або вручну квартуванням. Сушити пробу 2 год у сушильній шафі (7.4.1.3 б)) та дати охолонути в ексикаторі (7.4.1.3 е)).

##### 7.4.1.4.2 Розчинення з використанням розчину кислот

Помістити 200 мл розчину кислот у лабораторну склянку місткістю 400 мл. Перемішувати мішалкою (7.3.1.3 с)). Повільно додати  $(2,0 \pm 0,1)$  г сухого цементу  $m$ , зваженого з точністю до 0,0001 г. Цемент слід додавати повільно, при перемішуванні, щоб запобігти утворенню агломератів, які важко піддаються диспергуванню. Через 5 хв перервати перемішування та перевірити, чи не залишились грудочки цементу. У цьому випадку розбити їх склянкою паличкою із сплосченим кінцем.

Продовжувати перемішування 30 хв. Залишити розчин на 5 хв для осадження.

Фільтрувати крізь попередньо зважений фільтр  $m_1$ . Шість разів промити нерозчинний залишок приблизно 100 мл метанолу, повністю висушуючи його після кожного промивання.

Сушити фільтр із нерозчинним залишком 2 год у сушильній шафі. Охолодити фільтр з нерозчинним залишком в ексикаторі до кімнатної температури та зважити  $m_2$ .

##### 7.4.1.4.3 Визначання сульфату

Визначати вміст сульфату в нерозчинному залишку  $s_i$ , а також у цементі  $s_c$  методом згідно з розділом 8 EN 196-2.

##### 7.4.1.4.4 Визначання карбон діоксиду

Визначати вміст карбон діоксиду  $c$  в цементі згідно з розділом 15 EN 196-2, використовуючи, однак, в якості розчину для розчинення цементу розчин кислот 7.4.1.2 д) та попередньо визначені кількості цементу та розчину кислот.

##### 7.4.1.5 Обчислення пуцоланів у цементі

Обчислити масову частку кальцій карбонату в цементі  $C'$  у відсотках згідно з формулою:

$$C' = 2,273 \times c. \quad (25)$$

Масову частку пуцоланів у цементі  $P_o$  визначити згідно з формулою:

$$P_o = \frac{m_2 - m_1}{m} \times (100 - 1,813s_i) + C'. \quad (26)$$

Масову частку пуцоланів відносно суміші клінкеру та пуцоланів  $p_o$  визначити згідно з формулою:

$$p_o = \frac{100 \times P_o}{100 - 1,813s}, \quad (27)$$

- де  $P_o$  - масова частка пуцоланів у цементі, %;
- $p_o$  - масова частка пуцоланів у суміші клінкеру та пуцоланів;
- $C'$  - масова частка кальцій карбонату в цементі;
- $c$  - масова частка карбон діоксиду в цементі;
- $m$  - маса цементу;
- $m_1$  - маса фільтру;
- $m_2$  - маса фільтру та нерозчинного залишку;
- $s_i$  - масова частка сульфату в нерозчинному залишку;
- $s$  - масова частка сульфату в цементі.

##### 7.4.1.6 Збіжність та відтворюваність

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності становить 1 %.

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності становить 1,5 %.

Ці середні квадратичні (стандартні) відхилення дійсні для вмісту пуцоланів у цементі в межах не більше ніж 40 %.

#### 7.4.2 Метод розділення за густиною

##### 7.4.2.1 Суть методу

Висушену в сушильній шафі пробу цементу обробляють розчином саліцилової кислоти в метанолі. При цьому розчиняються, в основному, силікати клінкеру. Алюмінати та алюмоферити клінкеру також як пуцолани, залишаються, в основному, нерозчинними.

Клінкерні зерна виділяють із фракції цементу певної гранулометрії, використовуючи рідину різної густини. Можливі забруднення клінкеру можна видалити, розчиняючи його в розведеній хлоридній кислоті. Селективне розчинення клінкеру розчином саліцилової кислоти в метанолі дозволяє визначити вміст клінкеру і обчислити вміст пуцоланів.

##### 7.4.2.2 Реактиви

- a) діїодометан<sup>1)</sup> згідно з 7.2.1.2 a);
- b) трибромометан 1) згідно з 7.2.1.2 c);
- c) метанол згідно з 7.3.1.2 a);
- d) етанол згідно з 7.3.1.2 d);
- e) кислота саліцилова згідно з 7.3.1.2 c);
- f) кислота хлоридна концентрована згідно з 7.3.1.2 b);
- g) кислота хлоридна розведена HCl (1:100);
- h) кислота хлоридна розведена HCl (1:500);
- i) діетиловий ефір  $C_2H_5OC_2H_5$  ( $\rho = 0,71 \text{ г/см}^3$ );
- j) розчин кислот: помістити 800 мл метанолу в мірну колбу місткістю 1000 мл. Додати  $(170,00 \pm 0,02)$  г саліцилової кислоти. Перемішувати до повного розчинення саліцилової кислоти. Довести розчин метанолом до позначки 1000 мл.

##### 7.4.2.3 Прилади

- a) ваги згідно з 6.2.3 a);
- b) сушильна шафа згідно з 6.2.3 b);
- c) електромішалка згідно з 6.2.3 d);
- d) центрифуга згідно з 7.2.1.3 d);
- e) сито згідно з 7.2.1.3 e);
- f) сито згідно з 7.2.1.3 f);
- g) скловолокнистий фільтр з середнім діаметром пор від 5 мкм до 15 мкм;
- h) ексикатор згідно з 6.2.3 h);
- i) посуд мірний скляний згідно з 6.2.3 i);
- j) посуд звичайний скляний згідно з 6.2.3 j)).

##### 7.4.2.4 Визначання

###### 7.4.2.4.1 Підготування проби до випробування

Пробу цементу, відібрану відповідно до EN 196-7 (див. розділ 4) 7 підготовлюють згідно з 7.4.2.1: a) для визначання нерозчинного залишку в розчині саліцилової кислоти або згідно з 7.4.2.4.1; b) для відділення клінкерної фракції:

a) відібрати приблизно 20 г проби пробовідбірником або вручну квартуванням, сушити 2 год у сушильній шафі (7.4.2.3 b)) та дати охолонути в ексикаторі (7.4.2.3 h));

b) відібрати приблизно 2 кг проби цементу, просіяти крізь сито кількість цементу, достатню для отримання не менше 15 г цементу фракції від 32 мкм до 75 мкм або від 40 мкм до 75 мкм, повторно просіяти цю фракцію промиванням етанолом крізь найтонше сито для відділення дрібних частинок, які можуть прилипнути до більших зерен, і далі сушити пробу 2 год у сушильній шафі (7.4.2.3 b)) і дати охолонути в ексикаторі (7.4.2.3 h)).

###### 7.4.2.4.2 Визначання нерозчинного залишку цементу в розчині саліцилової кислоти

Помістити 100 мл розчину саліцилової кислоти в лабораторну склянку місткістю 200 мл. Перемішувати мішалкою (7.4.2.3 c)). Повільно додати  $(1,0 \pm 0,1)$  г сухого цементу  $m$ , зваженого з точністю до 0,0001 г.

Цемент слід додавати повільно, при перемішуванні, щоб запобігти утворенню агломератів, які трудно піддаються диспергуванню. Через 5 хв перервати перемішування та перевірити, чи не залишились грудочки цементу. У цьому випадку розбити їх скляною паличкою із сплюсненим кінцем.

Продовжувати перемішування 60 хв. Залишити розчин на 5 хв для осадження.

Фільтрувати крізь скловолокнистий фільтр (7.4.2.3 g)), попередньо висушений у сушильній шафі та зважений  $m_1$ . Шість разів промити нерозчинний залишок приблизно 100 мл метанолу, повністю висушуючи його після кожного промивання. Останній раз промити діетиловим ефіром.

<sup>1)</sup> ПОПЕРЕДЖЕННЯ. Цей реактив токсичний, з ним треба працювати дуже обережно, застосовуючи захисні рукавички, під витяжною шафою, що оснащена екстрактором.

Сушити фільтр із нерозчинним залишком 2 год у сушильній шафі (7.4.2.3 б)). Охолодити фільтр із нерозчинним залишком в ексікаторі (7.4.2.3 г)) до кімнатної температури та зважити  $m_2$ .

#### 7.4.2.4.3 Визначання сульфату

Визначати вміст сульфату в цементі згідно з розділом 8 EN 196-2.

#### 7.4.2.4.4 Відділення фракції клінкеру

Для визначання в клінкері вмісту нерозчинного залишку в розчині саліцилової кислоти необхідно мати не менше 3 г фракції клінкеру, отриманої методом розділення за густиною. Якщо ця кількість не отримана, операції відділення слід повторювати до отримання потрібної кількості клінкеру.

Додати просіяну фракцію в рідину густиною  $3,05 \text{ г/см}^3$  (суміш дііодометану та трибромометану) при концентрації цього розчину не вище 4 г матеріалу на 100 мл рідини.

Видалити металічні частинки, користуючись магнітом.

Перенести суспензію в центрифужні пробірки та центрифугувати 5 хв при частоті обертання не менше за 1000 об/хв. Відділити осад від верхнього шару та видалити верхній шар.

Повторити операцію розділення не менше двох разів, поміщаючи залишок назад в суспендуючу рідину тієї самої густини та центрифугуючи її 5 хв. Видалити верхні шари.

Двічі промити останній отриманий осад метанолом та один раз діетиловим ефіром, сушити 2 год у сушильній шафі та охолодити в ексікаторі до кімнатної температури.

Суспендувати порошок, отриманий в рідині густиною  $3,25 \text{ г/см}^3$  (суміш дііодометану та трибромометану), при концентрації не вище 4 г матеріалу на 100 мл щільної рідини.

Перенести суспензію в центрифужні пробірки та центрифугувати 5 хв при частоті обертання не менше за 1000 об/хв. Відділити осад від верхнього шару, перенести верхній шар в нову центри-фужну пробірку. Видалити осад.

Повторити операцію розділення не менше двох разів, причому верхній шар суспендувати в рідині тієї самої густини, центрифугуючи її 5 хв. Видалити осад.

Двічі промити останній отриманий верхній шар метанолом та один раз діетиловим ефіром, сушити 2 год в сушильній шафі та охолодити в ексікаторі до кімнатної температури.

#### 7.4.2.4.5 Визначання нерозчинного залишку клінкеру в розчині саліцилової кислоти

Помістити 100 мл розчину саліцилової кислоти в лабораторну склянку місткістю 200 мл. Перемішувати мішалкою (7.4.2.3 с)). Повільно додати  $(1,0 \pm 0,1)$  г клінкерної фракції, відділеної згідно з 7.4.2.4.4,  $m_3$  та зваженої з точністю до 0,0001 г. Продовжувати перемішування 60 хв. Залишити розчин на 5 хв для осадження.

Фільтрувати розчин крізь скловолокнистий фільтр (7.4.2.3 г)), попередньо висушений в сушильній шафі та зважений  $m_4$ . Шість разів промити нерозчинний залишок приблизно 100 мл метанолу, повністю висушуючи його після кожного промивання. Останній раз промити діетиловим ефіром.

Сушити фільтр з нерозчинним залишком 2 год в сушильній шафі (7.4.2.3 б)). Охолодити фільтр з нерозчинним залишком в ексікаторі (7.4.2.3 г)) до кімнатної температури та зважити  $m_5$ .

#### 7.4.2.4.6 Визначання нерозчинного залишку клінкеру в хлоридній кислоті

Помістити в лабораторну склянку місткістю 250 мл клінкерну фракцію, виділену згідно з 7.4.2.4.4 та зважену з точністю до 0,0001 г  $m_6$ . Додати 100 мл води та суспендувати. Долити 40 мл розведеної хлоридної кислоти (1:100) і 60 мл води та перемішувати 30 хв.

Фільтрувати крізь скловолокнистий фільтр (7.4.2.3 г)), попередньо висушений в сушильній шафі та зважений  $m_7$ . Промити нерозчинний залишок приблизно 50 мл розведеної хлоридної кислоти (1:500), попередньо нагрітої до 70 °С. Після цього промити 10 мл води, потім метанолом та діетиловим ефіром.

Сушити фільтр із нерозчинним залишком 2 год у сушильній шафі (7.4.2.3 б)). Охолодити фільтр із нерозчинним залишком в ексікаторі (7.4.2.3 г)) до кімнатної температури та зважити  $m_8$ .

#### 7.4.2.5 Обчислення масової частки пуцоланів у цементі

Послідовно обчислювати нерозчинні залишки у відсотках за формулами:

$$R_C = 100 \frac{(m_2 - m_1)}{m} ; \quad (28)$$

$$R_g = 100 \frac{(m_5 - m_4)}{m_3} ; \quad (29)$$

$$I_f = 100 \frac{(m_8 - m_7)}{m_6} ; \quad (30)$$

$$R_{kp} = 100 \frac{(R_C - 1,7 \times S)}{(100 - 1,7 \times S)} ; \quad (31)$$

$$R_k = 100 \frac{(R_g - I_f)}{(100 - I_f)} . \quad (32)$$

Масову частку пуцоланів відносно суміші клінкеру та пуцоланів  $p_0$  у відсотках обчислюють за форму-



лою:

$$\rho_o = 100 \frac{(R_{kp} - R_k)}{(99 - R_k)} ; \quad (33)$$

**Примітка.** У цій формулі роблять припущення, що нерозчинний залишок пуцоланів у розчині саліцилової кислоти становить 99 %.

Умовні позначення:

$R_C$  - залишок цементу, не розчинний у розчині саліцилової кислоти, %;

$R_q$  - залишок фракції густиною від 3,05 г/см<sup>3</sup> до 3,25 г/см<sup>3</sup>, не розчинний у розчині саліцилової кислоти, %;

$I_f$  - залишок фракції густиною від 3,05 г/см<sup>3</sup> до 3,25 г/см<sup>3</sup>, не розчинний у розчині хлоридної кислоти, %;

$R_{kp}$  - залишок цементу без регулятора (-рів) тужавлення, не розчинний у розчині саліцилової кислоти;

$R_k$  - залишок клінкеру, не розчинний у розчині саліцилової кислоти з поправкою на будь-які забруднення, %;

$S$  - масова частка сульфату в цементі, %;

$m$  - маса цементу, г;

$m_1$  - маса фільтру, г;

$m_2$  - маса фільтру з нерозчинним залишком, г;

$m_3$  - маса клінкеру, г;

$m_4$  - маса фільтру, г;

$m_5$  - маса фільтру з нерозчинним залишком, г;

$m_6$  - маса клінкеру, г;

$m_7$  - маса фільтру, г;

$m_8$  - маса фільтру з нерозчинним залишком, г;

$\rho_o$  - масова частка пуцоланів відносно суміші клінкеру та пуцоланових складників цементу, %.

#### 7.4.2.6 Збіжність та відтворюваність

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення збіжності становить 1,5 %.

Середнє квадратичне (стандартне) відхилення відтворюваності становить 3 %.

Ці стандартні відхилення дійсні для будь-якого вмісту пуцоланів у цементі в межах не більше ніж 40 %.

**ДОДАТОК НА**  
(довідковий)

**ПЕРЕЛІК НОРМАТИВНИХ ДОКУМЕНТІВ,  
ЯКІ ПОВ'ЯЗАНІ З ЦИМ СТАНДАРТОМ ТА ЧИННІ В УКРАЇНІ**

- ДСТУ Б В.2.7-44-96 Будівельні матеріали. Цементи. Відбір і підготовка проб
- ДСТУ Б В.2.7-46-96 Будівельні матеріали. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови
- ДСТУ Б В.2.7-112-2002 Будівельні матеріали. Цементи. Загальні технічні умови
- ДСТУ Б EN 196-2:2008 Методи випробування цементу. Частина 2. Хімічне аналізування цементу (EN 196-2:2005, IDT)
- ДСТУ ГОСТ 8.531-2003 Метрологія. Стандартні зразки складу монолітних та дисперсних матеріалів. Способи оцінювання однорідності (ГОСТ 8.531-2002, IDT)
- ДСТУ-Н РМГ 61:2006 Метрологія. Показники точності, правильності, прецизійності методик кількісного хімічного аналізу. Методи оцінювання (РМГ 61-2003, IDT)
- ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005 Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначання повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання (ГОСТ ИСО 5725-2-2003, IDT)
- ДСТУ 2215-93 Розчини та індикатори. Терміни та визначення
- ДСТУ 2216-93 Реактиви та особливо чисті речовини. Позначення та методи визначення чистоти. Терміни та визначення
- ДСТУ 2432-94 Розділення рідких неоднорідних систем методами фільтрування та центрифугування. Терміни та визначення
- ДСТУ 2439-94 Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення
- ГОСТ 5382-91 Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа (Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізування)
- ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия (Сітки дротяні ткані з квадратними отворами. Технічні умови)
- ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (Вода дистильована. Технічні умови)
- ГОСТ 27025-86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний (Реактиви. Загальні вказівки щодо проведення випробувань)
- ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования (Посуд лабораторний скляний. Піпетки градуйовані. Частина 1. Загальні вимоги)
- ГОСТ 29251-91 (ИСО 385-1-84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования (Посуд лабораторний скляний. Бюретки. Частина 1. Загальні вимоги)

Код УКНД 91.100.10

**Ключові слова:** цемент, випробування, складники, кількісне визначання, масова частка, селективне розчинення, розділення за густиною, мікроскопія, вміст, реактиви, прилади, збіжність, відтворюваність.