****

|  |
| --- |
| НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ |

**ДСТУ CEN/TR 17365:202\_\_**

**(CEN/TR 17365:2019, IDТ)**

**Метод визначення C3A у клінкері з аналізу цементу**

*(проєкт, остаточна редакція)*

Київ

ДП «УкрНДНЦ»

202\_\_

**ПЕРЕДМОВА**

1. РОЗРОБЛЕНО: Асоціація виробників цементу України «Укрцемент», Технічний комітет «Будівельні вироби і матеріали» (ТК 305)

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ Державного підприємства «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ») від «\_\_» \_\_\_\_\_\_202\_ р. № \_\_\_ з \_\_\_.\_\_\_.202\_\_\_.

3 Національний стандарт відповідає CEN/TR 17365:2019 Method for the determination of C3A in the clinker from cement analysis (Метод визначення C3A у клінкері з аналізу цементу) і внесений з дозволу CEN-CENELEC, Avenue Marnix 17, B-1000 Brussels. Усі права щодо використання європейських стандартів у будь-якій формі й будь- яким способом залишаються за CEN-CENELEC

Ступінь відповідності – ідентичний (IDT)

Переклад з англійської (en)

4 Цей стандарт розроблено згідно з правилами, установленими в національній стандартизації України.

5 НА ЗАМІНУ ДСТУ CEN/TR 17365:2019 (CEN/TR 17365:2019, IDT)

**Право власності на цей національний стандарт належить державі.**

**Забороняється повністю чи частково видавати, відтворювати з метою розповсюдження і розповсюджувати як офіційне видання цей національний стандарт або його частину на будь-яких носіях інформації без дозволу ДП «УкрНДНЦ» чи уповноваженої ним особи.**

 **ДП «УкрНДНЦ», 202\_**

**ЗМІСТ**

|  |  |
| --- | --- |
|  | **С** |
| **Національний вступ …………………………………………………………………………………..** | **IV** |
| **1** | **Сфера застосування...……………………………………………………………………..…….** | **1** |
| **2** | **Нормативні посилання…………………………………………………………………….........** | **1** |
| **3** | **Терміни та визначення понять …………………………………………………………...…..** | **2** |
| **4** | **Суть методу………………………………………………………………………………………...** | **2** |
| **5** | **Вираження мас, об’ємів, коефіцієнтів та результатів…………………………………...** | **4** |
| **6** | **Прожарювання……………………………………………………………………………………..** | **4** |
| **7** | **Визначення постійної маси……………………………………………………………………..** | **4** |
| **8** | **Підготовка випробуваного зразка цементу……………………………………………..** | **5** |
| **9** | **Реактиви……………………………………………………………………………………………..** | **5** |
| **10** | **Обладнання……………………………………………………………………………………….** | **8** |
| **11** | **Визначення залишку BCR (базового комплексоутворюючого реагента) у цементі…………** | **11** |
| **12** | **Розкладання випробуваного зразка для цементів типу СЕМ I та IV………………….** | **13** |
| **13** | **Розкладання залишку BCR (базового комплексоутворюючого реагента) та осадження кремнезему у залишку…………………………………………………….……...** | **15** |
| **14** | **Хімічний аналіз фільтрату, одержаного при обробці випробуваного зразка, та фільтрату, одержаного при обробці залишку BCR (базового комплексоутворюючого реагента)……………………………………………………………** | **17** |
| **15** | **Визначення сульфур (VІ) оксиду (SO**3**)….……………………………………………………** | **19** |
| **16** | **Об’ємне визначення карбон(ІV) оксиду (CO2) у випробуваному зразку цементу…** | **19** |
| **17** | **Хімічний аналіз методом рентгенівської флуоресценції……………………………….** | **22** |
| **18** | **Розрахунки та вираження результатів………………………………………………………** | **22** |
| **19** | **Повторюваність і відтворюваність…………………………………………………………..** | **24** |
| **Бібліографія.…………………………………………………………................................................** | **25** |
| **Додаток НА (довідковий) Перелік національних стандартів України, ідентичних з європейськими нормативними документами, посилання на які є в цьому стандарті …** | **26** |

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ВСТУП**

Цей стандарт ДСТУ CEN/TR 17365:202\_\_ (CEN/TR 17365:2019, IDT) «Метод визначення C3A у клінкері з аналізу цементу», прийнятий методом перекладу, - ідентичний щодо CEN/TR 17365:2019 «Method for the determination of C3A in the clinker from cement analysis» (Метод визначення C3A у клінкері з аналізу цементу) (версія en).

Технічний комітет стандартизації, відповідальний за цей стандарт в Україні, - ТК 305 «Будівельні вироби і матеріали».

У цьому національному стандарті зазначено вимоги, які відповідають законодавству України.

До стандарту внесено такі редакційні зміни:

- слова «цей європейський стандарт» замінено на «цей стандарт»;

- структурні елементи стандарту: «Титульний аркуш», «Передмову», «Національний вступ», першу сторінку та «Бібліографічні дані» - оформлено згідно з правилами національної стандартизації України;

- у розділі «Нормативні посилання» наведено «Національне пояснення», виділене рамкою;

- долучено довідковий додаток НА «Перелік національних стандартів України, ідентичних з європейськими нормативними документами, посилання на які є в цьому стандарті».

Копії нормативних документів, посилання на які є в цьому стандарті, можна отримати в Національному фонді нормативних документів.

|  |
| --- |
| **НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ** |
| **Метод визначення C3A у клінкері з аналізу цементу****Method for the determination of C3A in the clinker** **from cement analysis** |

Чинний від 202\_\_-\_\_-\_\_

1. **СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ**

У цьому стандарті описуються аналітичні процедури, які використовуються для визначення вмісту C3A у клінкері з хімічного аналізу цементу. Метод можна застосовувати до типу CEM I та IV для визначення вимог C3A відповідно до EN 197-1.

У цьому стандарті описано два методи – традиційний аналіз мокрим шляхом та аналіз методом рентгенівської флуоресценції (EN 196-2), які можна вважати еквівалентними у рамках цього стандарту CEN/TR 17365 для визначення Al2O3, Fe2O3 та SO3.

Ті ж методи описані у EN 196-2, але у рамках цього документа метод рентгенівської флуоресценції є переважним методом для визначення Al2O3, Fe2O3 та SO3.

1. **НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ**

Наступні документи, повністю або частково, є нормативними посиланнями цього стандарту і необхідні для його застосування. Для датованих посилань необхідно використовувати тільки наведене видання. Для недатованих посилань застосовується останнє видання документів, на які наведено посилання (включаючи будь-які поправки).

EN 196-2, Method 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

ISO 385, Laboratory glassware — Burettes

ISO 835, Laboratory glassware — Graduated pipettes

**НАЦІОНАЛЬНЕ ПОЯСНЕННЯ**

EN 196-2, *Методи випробування цементу – Частина 2: Хімічний аналіз цементу*

EN 196-7, *Методи випробування цементу – Частина 7: Методи відбору та підготовки проб цементу.*

ISO 385, *Посуд лабораторний скляний. Бюретки*

ISO 835, *Посуд лабораторний скляний. Піпетки мірні градуйовані*

1. **ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ**

У цьому документі немає термінів та визначень понять.

ISO та IEC підтримують термінологічні бази даних для використання в стандартизації за такими адресами:

• Електропедія IEC: доступна на <http://www.electropedia.org/>

• Онлайн-платформа ISO для перегляду файлів: доступна за адресою http://www.iso.org/ob

1. **СУТЬ МЕТОДУ**

Суть методу базується на розрахунку кількості Al2O3 та Fe2O3, які можуть бути у клінкері, з хімічного аналізу цементу із поправкою на частку оксиду, одержану з інших матеріалів, відмінних від клінкера.

Після одержання значень Al2O3 та Fe2O3 кількість C3A у клінкері розраховується за методом Bogue.

Для визначення кількості Al2O3 та Fe2O3 у клінкері необхідно зробити такі припущення:

а) будь-якому сульфату, що з’являється у цементі, приписується CaSO4·2H2O; увесь визначений CO2 є CaCO3. Крім того, введені Al2O3 та Fe2O3 із незначних другорядних складових і кальцій сульфату вважаються рівними нулю;

b) залишок від обробки базовим комплексоутворюючим реагентом (BCR) складається тільки з пуцоланових матеріалів (природна пуцолана, силікатна зола-винесення та мікрокремнезем), і розчинення є вибірковим та повним.

Виходячи з вищевикладених припущень і розрахованих кількостей CaSO4·2H2O та СаСO3, відсотковий вміст Al2O3 і Fe2O3 у клінкері можна розрахувати шляхом видалення фракції (частки) оксидів в цементі та BCR, відкоригованих на кількість гіпсу і пуцоланових матеріалів (див. Рисунок 1).

Хімічні речовини, які мають бути розрахованими

Хімічні речовини, які мають бути визначними

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| Обробка базовим комплексоутворюючим реагентомЗразок цементу для аналізу

|  |
| --- |
| клінкер |

Залишок BCR

|  |
| --- |
| пуцоланові матеріали |

|  |
| --- |
| цемент |

 |

**Рисунок 1 — Загальний опис аналітичних процедур і хімічних речовин, які мають бути визначеними**

1. **ВИРАЖЕННЯ МАС, ОБ’ЄМІВ, КОЕФІЦІЄНТІВ ТА РЕЗУЛЬТАТІВ**

Виражають масу у грамах із точністю до 0,0001 г, а об’єми з бюреток у сантиметрах кубічних із точністю до 0,05 см3.

Виражають коефіцієнти розчинів, беручи середнє значення від трьох вимірювань, із точністю до трьох знаків після коми.

Виражають результати, якщо було одержано один результат випробування, у відсотках, як правило, із точністю до двох знаків після коми.

Виражають результати, якщо було одержано два результати випробувань, як середнє значення результатів у відсотках, як правило, з точністю до двох знаків після коми.

Необхідно записати результати усіх окремих випробувань.

**6 ПРОЖАРЮВАННЯ**

Здійснити прожарювання наступним чином.

Помістити фільтрувальний папір та його вміст у попередньо прожарений та тарований тигель. Висушити його та повільно спалити в атмосфері окислення (попіл), щоб уникнути спалаху, потім переконатись у повному згорянні. Прожарити тигель та його вміст при зазначеній температурі, потім дати охолонути до температури приміщення лабораторії у ексикаторі. Зважити тигель та його вміст.

**7 ВИЗНАЧЕННЯ ПОСТІЙНОЇ МАСИ**

Визначити постійну масу шляхом проведення послідовних 15-ти хвилинних прожарювань, кожного разу проводячи охолодження і зважування. Постійна маса є досягнутою коли різниця між двома послідовним зважуваннями буде менше 0,0005 г.

**8 ПІДГОТОВКА ВИПРОБУВАНОГО ЗРАЗКА ЦЕМЕНТУ**

Перед хімічним аналізом лабораторний зразок, відібраний відповідно до EN 196-7, обробити таким чином, щоб одержати однорідний випробуваний зразок.

Відібрати 100 г лабораторного зразка за допомогою дільника для зразків або квартуванням. Просіяти цю порцію через сито 90 мкм до постійного залишку. Видалити залізо із матеріалу, що залишився на ситі, за допомогою магніту (див. примітку). Потім подрібнити вільну від заліза фракцію матеріалу, що залишився, таким чином, щоб вона повністю пройшла через сито 90 мкм. Перенести зразок у чистий сухий контейнер із герметичною кришкою та енергійно струсити, щоб ретельно перемішати.

Усі операції виконувати якнайшвидше, щоб випробуваний зразок зазнавав мінімального впливу навколишнього повітря.

ПРИМІТКА. Якщо аналіз є одним із серії, що підлягає статистичному контролю, і було показано, що рівень вмісту заліза незначний та не впливає на хімічні властивості, що визначаються, тоді видаляти залізо немає потреби.

**9 РЕАКТИВИ**

Використовувати лише реактиви аналітичної якості. Воду потрібно брати лише дистильовану або деіонізовану із електропровідністю не більше 0,5 мСм/м.

Якщо не вказано інше, під відсотками слід розуміти відсотки за масою.

Якщо не вказано інше, концентровані рідкі реактиви, що використовуються згідно із цим стандартом, мають наступну щільність (ρ) (у г/см3 при 20°C):

хлоридна кислота: від 1,18 до 1,19

оцтова кислота: від 1,05 до 1,06

перхлоратна (хлорна) кислота: від 1,60 до 1,67

гідроксид амонію: від 0,88 до 0,91

Ступінь розведення завжди представляється як об’ємна сума, наприклад: розвести хлоридну кислоту 1 + 2 означає, що 1 об’єм концентрованої хлоридної кислоти потрібно змішати з 2 об’ємами води.

**9.1 Триетаноламін (TEA):** [N(CH2CH2OH)3] (d = 1,12 г/см3)

**9.2 EDTА – дигідратована динатрієва сіль етилендіамінтетра-оцтової кислоти.**

**9.3 0,025 М розчин** **EDTA**

У мірній колбі об’ємом 1 дм3 розчинити 9,3060 г EDTA, попередньо висушеної у сушильній шафі при температурі 80 ± 2°С протягом 4 днів, додати дистильовану воду до калібрувальної мітки і перемішати.

**9.4 Діетиламін (DEA):** [(C2H5)2NH]

**9.5 Етанол 95°:** (C2H5OH)

**9.6 Безводний натрій** **карбонат** (Na2CO3)

**9.7 Перхлоратна кислота** (HClO4)

**9.8 Оцтова кислота, льодяна (кристалізована)** (CH3COOH)

**9.9 Хлоридна кислота** (HCl)

**9.10 Хлоридна кислота 12 %** (HCl)

Розчинити 100 мл концентрованої соляної кислоти (HCl) (9.9) у 250 млдистильованої води.

**9.11 Хлоридна кислота, розведена** (1 + 1)

**9.12 Хлоридна кислота, розведена** (1 + 100)

**9.13 Оцтовий ангідрид** (CH3COOCH3)

**9.14 Дегідрат сульфо-5-саліцилової кислоти**

**9.15 Індикатор сульфосаліцилової кислоти:**

Розчинити 5 г дегідрату сульфо-5-саліцилової кислоти (9.14) у 100 мл H2O.

**9.16 Безводний ацетат натрію** (NaCH3COO)

**9.17 Оцтовий буферний розчин при рН 4,7-4,8**

У магнітній мішалці розчинити 82,0 г NaCH**3**COO (9.16), 57 мл льодяної оцтової кислоти (9.8) в 1000 мл дистильованої води, перемішати і зберігати у пластиковій пляшці з розпилювачем.

**9.18 Хлорид амонію** (NH4Cl)

**9.19 Гідроксид амонію** (NH3·H2O)

**9.20 Буферний розчин, аміачний**

Розчинити 540,0 г хлориду амонію (NH4Cl) (9.18) і 6,00 мл 25 % концентрованого гідроксиду амонію(9.19) у 4 мл дистильованої води.

**9.21 Гідроксид калію (**KOH)

**9.22 Розчин гідроксиду калію, 4 н**

Розчинити 250,0 г гідроксиду калію (KOH) (9.21) у 900 мл дистильованої води.

**9.23 Індикатор комплексону метилтимоловий синій**

**9.24 Індикатор метиловий оранжевий**

**9.25 Нітрат калію** (KNO3)

**9.26 Індикатор комплексону суміш метилтимолового синього та метилового оранжевого**

Змішати і подрібнити разом 0,15 г метилтимолового синього (9.23), 0,0165 г метилоранжевого і 15 г висушеного KNO**3**.

**9.27 Сульфат міді гідратний (водний)** (CuSO4·5H2O)

**9.28 Розчин комплексонату міді**

У мірній колбі об’ємом 250 мл розчинити 2,0 г CuSO4·5H2O (9.27) і заповнити до калібрувальної мітки.

Внести піпеткою об’ємом 10,0 мл цього розчину у склянку на 400 мл і розвести у 200 мл дистильованої води.

Довести рН до 10,2 за допомогою аміачного буферного розчину (9.20), додати на кінчику шпателя індикатор метиловий оранжевий (9.24), потім титрувати 0,025 М розчином EDTA, поки колір не зміниться із зеленого на фіолетовий: нехай n буде кількістю використаних сантиметрів кубічних EDTA. Взяти рівно 100 мл розчину сульфату міді, додати 10 мл 0,025 М EDTA та ретельно перемішати одержаний розчин комплексонату міді.

**9.29 Розчин індикатора PAN** [1(-піридин)-2-нафтол] **0,1 % в етанолі при 95°С**

**9.30 Індикатор мурексид**

Приготувати шляхом подрібнення (1,0 ± 0,1) г мурексиду (амоній пурпурату, C8H8N6O6·H2О) із (100 ± 1) г натрій хлориду (NaCl).

**9.31 Дихлорид міді** (Cu2Cl2)

**9.32 Хлорид міді моногідрат** (CuCl2·H2O)

**9.33 Реактив для визначення діоксиду вуглецю**

Розчинити 1,50 г дихлориду міді та 2,50 г хлориду міді моногідрату у 350 мл 12% розчину соляної кислоти (9.10).

**10. ОБЛАДНАННЯ**

**10.1** **Ваги,** здатні зважувати з точністю ± 0,0005 г.

**10.2 Сушильна шафа,** з налаштуванням температури на (150 ± 5)°С.

**10.3 Електрична піч або пальник Бунзена для температури до**

**950 °С**

**10.4 Електромагнітна мішалка**

**10.5 Мембранні фільтри,** переважно виготовлені з полікарбонату, діаметром 47 або 90 мм, з максимальним розміром пор 1 мкм.

**10.6 Пристрій вакуумного фільтрування**

**10.7 Вакуумний насос** для вакуумного фільтрування при зниженому тиску приблизно 700 мм рт. ст.

**10.8 Ексикатор з силікагелем із індикатором.**

**10.9 Паличка із гумовим наконечником** для полегшення видалення будь-яких частинок, що прилипають до стінок обладнання.

**10.10 Платинові тиглі ємністю (об’ємом) від 10 до 20 см3 із кришками**

**10.11 Гаряча плита (або піщана баня), що допускає встановлення температури до 350°С.**

**10.12 Піщана баня з температурою 105 ± 5°С (або водяна баня).**

**10.13 Прилад Дітріха – Фрюхлінга (Рисунок 2)**

Складається з зафіксованої бюретки 1 з градуюванням класу А, що містить 12 % HCl (з’єднаної знизу гнучкою кислотостійкою трубкою 2 з резервуаром 3, що утримується вертикально ковзним затискачем).

Верх градуйованої бюретки з’єднано гнучкою кислототривкою трубкою 4 з колбою 5 з просвердленим корком 6, що утворює герметичне ущільнення (переважно використовувати колбу із шліфованим краєм і пробкою з силіконової гуми).

На цьому кінці бюретка 1 також з’єднана із зовнішньою атмосферою за допомогою вакуумного крана 7.

При збиранні нового приладу, при заміні манометричної рідини або при виявленні манометричної рідини у контакті із зовнішньою атмосферою понад 3 години при непрацюючому приладі необхідно переналаштувати прилад.

У цьому випадку, використовувати будь-який карбонат, виконати серію з 3-4 випусків CO2 при 70-100 % місткості градуйованої бюретки з паузою не менше 2 хвилин між кожним випуском. Після завершення серії випусків CO2, як для кондиціонування, так і для вимірювань, закрити три точки можливого контакту із зовнішньою атмосферою 6, 7 і 11, вирівняти приблизно рівні на 1 і 3 та підтримувати прилад у цьому стані, поки він потрібен для використання.



**Умовні позначення**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | Зафіксована бюретка | 7 | Вакуумний кран |
| 2 | Гнучка трубка | 8 | Термометр |
| 3 | Резервуар | 9 | Магнітна мішалка |
| 4 | Гнучка труба | 10 | Водяна баня |
| 5 | Колба | 11 | Пробка для приладу, коли він не використовується |
| 6 | Пробка із отвором |

**Рисунок 2 – Прилад Дітріха-Фрюлінга**

**10.14 Термометри** з точністю 0,1°C для вимірювання температури навколишнього середовища та температури водяної бані у діапазоні від 20°C до 30°C.

**10.15 Барометр** з точністю не менше 0,5 мм рт. ст.

**10.16 Мірний скляний посуд класу А** відповідно до ISO 385 або ISO 835.

**11 ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКУ BCR (БАЗОВОГО КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧОГО АГЕНТА) НА ЦЕМЕНТІ**

**11.1 Процедура**

У високий мірний стакан на 1000 мл помістити магнітик та поставити його на магнітну мішалку і налити приблизно 700 мл води.

Працюючи під витяжною шафою, додати у воду і розчинити, постійно перемішуючи суміш, такі реагенти в наведеному порядку:

- 4,65 г EDTА - дигідратованої динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (9,2);

- 12,5 см3 TEA - триетаноламіну (9.1);

- 8,7 см3 DEA - діетиламіну (9.4).

Після розчинення речовин, припинити магнітне перемішування і розбавити водою, щоб довести рівень до 800 мл (нижній меніск).

Помістити стакан на магнітну мішалку зі швидкістю приблизно 300 об/хв. Додати з точністю до 0,0005 г (0,5000 ± 0,0005) г випробувальної проби поступово протягом від 30 до 40 секунд, закрити стакан, почати відлік часу обробки, та контролювати температуру розчину при (20 ± 2)°С.

Через 5 хвилин припинити перемішування і розбити грудочки скляною паличкою з плоским кінцем. Вийняти паличку і промити її водою, закрити стакан і продовжувати перемішування під витяжною шафою протягом загального періоду часу (120 ± 5) хв.

Після завершення часу обробки зупинити мішалку та витягнути магнітик, промиваючи його із пульверизатора струменем дистильованої води, кількісно видаляючи будь-які частинки, що поналипали до нього.

Вакуум-фільтр з використанням мембранного фільтра діаметром 47 мм (10.5), попередньо відкаліброваного у сушильній шафі (*m*1) при (105 ± 5)°С протягом 15 хвилин, зберігають у ексикаторі.

Тривалість фільтрації (за винятком промивання) не має перевищувати 30 хвилин, щоб під час фільтрації не відбувалося значної обробки залишку. Якщо це не так, повторити обробку, фільтруючи через мембрану діаметром 90 мм (10.5).

Для цементу типів IV/A та IV/B рекомендуються мембранні фільтри діаметром 90 мм.

Кількісно промити нерозчинний залишок у фільтрувальну лійку, використовуючи тонкий струмінь дистильованої води та паличку (10.9).

Ретельно промити хімічний стакан, лійку та залишок на фільтрі не менше 7 разів, використовуючи аліквоти приблизно від 10 до 20 см3 дистильованої води (переважно за допомогою шприца з тонкою голкою) і відрегулювати вакуумне всмоктування так, щоб весь залишок на фільтрі залишався повністю покритим на початку кожного промивання, дозволяючи рідині витікати перед початком наступного промивання.

У кінці, повторити ту ж процедуру промиванням аліквотами приблизно 10 мл етанолу 95° (9.5), одночасно збираючи кількісно залишок на мембранному фільтрі. Акуратно перенести мембрану із залишком на відповідну підставку (наприклад, на картон), за потреби закріпивши її, щоб вона не згорнулася при висиханні.

Спочатку помістити колбу із лійкою у сушильну шафу за температури (105 ± 5)°C на період часу від 1 до 3 хвилин, щоб повністю висушити її, щоб можна було кількісно перенести на мембрану фільтра із залишком будь-які частинки, що залишилися прилиплими до краю лійки при контакті з мембраною фільтра. Цю операцію слід виконувати з особливою обережністю та за допомогою придатної щітки та/або шпателя.

Потім помістити фільтр із залишком у піч за (105 ± 5)°С на 15 хв.

Після цього помістити фільтр із залишком у ексікатор, поки він не досягне температури навколишнього середовища (приблизно 20°С), потім зважити на аналітичних вагах (*m*2).

Масу у грамах залишку, одержаного у результаті обробки базовим комплексоутворюючим агентом (*m*BCR), яка має використовуватись у розрахунках у пункті 13, визначають за формулою:

$$m\_{BCR}=m\_{2}-m\_{1}$$

Відсоток залишку, одержаного у результаті обробки базовим комплексоутворюючим агентом (BCR), який використовуватиметься для розрахунків у пункті 20, визначають за формулою:

$$BCR=\left(m\_{2}-m\_{1}\right)∙200$$

де

|  |  |
| --- | --- |
| *m*1 | маса фільтра, в грамах ; |
| *m*2 | маса фільтра та залишку, в грамах. |

**12 РОЗКЛАДАННЯ ВИПРОБУВАНОГО ЗРАЗКА ДЛЯ ЦЕМЕНТІВ ТИПУ СЕМ I ТА IV**

**12.1 Загальні положення**

Помістити (1,000 ± 0,0005) г випробуваного зразка цементу у платиновий тигель та додати:

- 0,10 г Na2CO3 тонкого помелу, для випробувальних зразків цементу типу CEM I,

- 0,25 г Na2CO3 тонкого помелу для випробувальних зразків цементу типу CEM IV/A,

- 0,50 г Na2CO3 тонкого помелу для випробувальних зразків цементу типу CEM IV/B

та за допомогою скляної палички ретельно перемішати вміст тигля.

Закритий тигель обережно нагріти в електричній печі (10.3) при температурі (950 ± 25)°C упродовж ще 30 хв.

**12.2 Осадження кварцу (двоокису кремнію): обробка перхлоратною кислотою у закритому стакані**

Вийняти тигель із електричної печі і дати йому охолонути протягом кількох хвилин.

Помістити кришку на дно сухого стакану 150 см3 та помістити тигель зверху, працюючи під увімкненою витяжною шафою. У тигель налити 20 мл концентрованої перхлоратної кислоти (9.7), намагаючись не змочувати стінки, і помістити хімічний стакан, накритий предметним склом, на гарячу плиту (або у піщану баню) нагріту до температури 270°С - 300°С, обережно помішуючи скляною паличкою для полегшення розкладання.

Продовжувати нагрівати до кипіння, потім кип’ятити на малому вогні протягом 5-10 хв.

Дати охолонути протягом 2 – 3 хвилин, зняти предметне скло і перевернути тигель всередині стакану, розбавити 100 мл киплячої HCl (1 + 100) (9.12) і, за необхідності, розбити грудки кремнезему (двоокису кремнію) за допомогою скляної палички.

Зняти тигель і кришку, ретельно промиваючи їх струменями киплячої HCl (1 + 100) (9.12) і, при необхідності, протерти шматочками фільтрувального паперу (які слід вкласти у фільтр після фільтрації та промивання). Осад кілька разів промити киплячою водою, поки у колбі не збереться об’єм фільтрату від 400 до 450 мл.

Охолодити до (20 ± 1)°С, додати воду до градуйованої позначки і ретельно перемішати вміст колби.

**ПОПЕРЕДЖЕННЯ:** Під час кипіння перхлоратної кислоти утворюються пари, які є надзвичайно подразнюючими та потенційно вибухонебезпечними, тому дуже важливо виконувати усі операції, пов’язані з використанням киплячого концентрованого розчину під ефективною витяжною шафою. Крім того, щоб запобігти накопиченню перхлоратів на стінках витяжної шафи, що може призвести до вибухів, необхідно очищати витяжну шафу не рідше одного разу на 2-3 місяці.

**13 РОЗКЛАДАННЯ ЗАЛИШКУ BCR (БАЗОВОГО КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧОГО РЕАГЕНТА) ТА ОСАДЖЕННЯ КРЕМНЕЗЕМУ У ЗАЛИШКУ**

Якщо базовий комплексоутворюючий реагент ≤ 2 % (10), він вважається незначним для аналітичних цілей.

Фільтр із залишком базового комплексоутворюючого реагента, одержаний за допомогою обробки базового комплексоутворюючого реагента випробуваного зразка цементу (10), зволожують кількома краплями етанолу 95°.

Обережно скласти змочений фільтр, щоб не втратити випробовуваний матеріал, і помістити його у платиновий тигель (10.10).

Прожарити у електричній печі (10.3) дуже обережно, щоб не втратити матеріал.

Після завершення цієї операції дати охолонути протягом декількох хвилин, потім додати кількість Na2CO3, що дорівнює 5-кратній масі у грамах залишку базового комплексоутворюючого агента (5 x *m*BCR), але у будь-якому разі не менше 0,5 г.

Нагрівати тигель поступово, збільшуючи нагрівання протягом перших 15 хвилин, потім помістити його у піч при температурі (950 ± 25)°С ще на 20 хв.

Вийняти тигель із печі і дати йому охолонути упродовж 1-2 хв.

Тим часом, за необхідності, очистити кришку, зануривши її у фарфорову чашку для випаровування об’ємом 200 мл, що містить 10 мл гарячої розведеної соляної кислоти (1 + 1) (9.11); після очищення паличкою (10.9) зняти кришку і за допомогою кислотостійкого пінцета промити її у чашці тонким струменем із пульверизатора, що містить розведену хлоридну кислоту (1 + 100).

Помістити тигель у чашку для випаровування, накрити предметним склом і обережно додати ще 40 мл гарячої розведеної хлоридної кислоти (1+1).

Помістити чашку для випарювання на піщану баню, поки вміст тигля повністю не розчиниться.

Зняти чашку для випарювання з піщаної бані. Зняти предметне скло та витягнути тигель із чашки для випарювання і промити тонким струменем із пульверизатора, що містить гарячу розведену хлоридну кислоту (1 + 100), збираючи змивні води у ту саму чашку для випарювання.

Вміст чашки випарувати насухо на піщаній бані при температурі (105 ± 5)°С, на останній стадії ретельно перемішати скляною паличкою з плоским кінцем, потім дуже обережно подрібнити одержаний сухий твердий залишок, залишивши скляну паличку у чашці, знову накрити предметним склом та обережно додати 8 мл концентрованої перхлоратної кислоти (9.7).

Переконатися, що кислота стикається із залишками, що прилипають до внутрішніх поверхонь чашки для випарювання, потім обережно кип’ятити протягом 15–20 хвилин на електричній плиті (або на піщаній бані) за температури 270° - 300°C під увімкненою витяжною шафою (див. попередження у п. 12.2), час від часу струшуючи чашку, тримаючи її закритою, і дуже обережно, щоб запобігти втраті матеріалу. Зняти чашку з електричної плити, дати охолонути протягом приблизно 5 хвилин, а потім, тримаючи накриту чашку, дуже обережно додати з носика по краплині 2,0 мл розведеної соляної кислоти (1 + 1).

Перемішати і помістити на піщану баню на 5 хвилин, періодично помішуючи, потім зняти чашку і дати охолонути під витяжною шафою приблизно 10 хв.

Промити предметне скло гарячою водою, зібравши змив у чашку.

Вміст чашки розбавити ще 100 мл води, перемішати скляною паличкою до повного розчинення частини, що здатна розчинятися, потім пропустити через фільтр для середнього осаду «біла стрічка», збираючи фільтрат у мірну колбу об’ємом 250 мл.

Ретельно промити чашку, паличку, фільтр і осад спочатку гарячою розведеною хлоридною кислотою (1+100), потім киплячою водою до об’єму 210 - 230 мл.

Остудити до (20 ± 1)°С, потім додати воду до калібрувальної позначки і ретельно перемішати вміст колби.

**14 ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ФІЛЬТРАТУ, ОДЕРЖАНОГО В РЕЗУЛЬТАТІ ОБРОБКИ ВИПРОБУВАНОГО ЗРАЗКА, ТА ФІЛЬТРАТУ, ОДЕРЖАНОГО В РЕЗУЛЬТАТІ ОБРОБКИ ЗАЛИШКУ BCR (БАЗОВОГО КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧОГО РЕАГЕНТА)**

**1.4 Загальні положення**

 а) фільтрат після розкладання) 1 г випробуваного зразка цементу помістити у колбу об’ємом 500 мл (розділ 11).

 b) фільтрат після розкладання 0,5 г залишку базового комплексоутворюючого агента помістити у колбу об’ємом 250 мл (розділ 12).

**14.2 Визначення оксиду заліза (Fe2O**3**)**

Градуйованою піпеткою відібрати 100,0 мл розчину із колби, що містить розчин, одержаний в результаті розкладання випробуваного зразка цементу або залишку базового комплексоутворюючого реагента (14.1 а або 14.1 b) і перенести у хімічний стакан об’ємом 400 мл, потім довести рН до 2,0±0,1, використовуючи буферний розчин (9.17).

Нагріти до 50-55°С, додати 1 мл індикатора сульфосаліцилової кислоти (9.15) і титрувати 0,025 М EDTA (9.3) до зміни кольору від блідо-рожево-фіолетового до блідо-жовтого.

Виконувати титрування дуже повільно ближче до кінця, перемішуючи розчин на магнітній мішалці, щоб правильно визначити точку, у якій змінюється колір.

Зберігати розчин для подальшого визначення Al**2**O**3**.

Вміст у відсотках Fe2O3 визначається за формулою:

$$F\_{0}=0,998∙v\_{F,0}$$

Або

$$F\_{R}=0,998∙v\_{F,R}$$

де

|  |  |
| --- | --- |
| *F0* | вміст у відсотках Fe2O3 у випробуваному зразку цементу; |
| *FR* | вміст у відсотках Fe2O3, отриманий із залишку базового комплексоутворюючого реагента, по відношенню до випробуваного зразка цементу; |
| *vF,0* | Кількість мілілітрів розчину EDTA, що використано для титрування заліза у випробуваному зразку цементу; |
| *vF,R* | кількість мілілітрів розчину EDTA, що використано для титрування заліза у залишку базового комплексоутворюючого реагента. |

Відсоток Fe2O3 (Δ*F*), що використовується у розрахунках, визначених у пункті 12, розраховують за формулою:

$$∆F=F\_{0}-F\_{R}$$

**14.3 Визначення оксиду алюмінію (Al2O3)**

Довести значення рН розчину, одержаного при титруванні заліза до рН = 3,0-3,1, використовуючи оцтовий буферний розчин (9.17).

Додати 4-5 крапель розчину комплексонату міді (9.28) та приблизно 0,5 мл індикатора PAN (9.29).

Обережно кип’ятити у закритому хімічному стакані протягом 1–2 хвилин, потім негайно протитрувати розчином 0,025 М EDTA (9.3) на магнітній мішалці до зміни кольору з рожево-оранжевого на яскраво-жовтий.

Повторювати цю операцію до одержання стійкого жовтого кольору.

Відсоток Al**2**O**3** визначають за формулою:

$$A\_{0}=0,637∙v\_{A,0}$$

або

$$FA\_{R}=0,637∙v\_{A,R}$$

де

|  |  |
| --- | --- |
| *А0* | вміст у відсотках Al**2**O**3** у випробуваному зразку цементу; |
| *АR* | вміст у відсотках Al**2**O**3**, отриманий із залишку базового комплексоутворюючого реагента, по відношенню до випробуваного зразка цементу; |
| *vА,0* | об'єм, в мілілітрах розчину EDTA, що використовується для титрування алюмінію у випробуваному зразку цементу; |
| *vА,R* | об'єм, в мілілітрах розчину EDTA, що використовується для титрування алюмінію у залишку базового комплексоутворюючого реагента. |

Відсоток Al**2**O**3** (*ΔА*), що використовується у розрахунках, визначених у пункті 12, розраховують за формулою:

$$(∆А)=A\_{0}-A\_{R}$$

**15 ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФУР (VІ) ОКСИДУ (SO3)**

Це визначення проводять на аліквоті випробуваного зразка із використанням методу, наведеного в EN 196-2.

**16 ОБ’ЄМНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ (CO2)**

 **У ВИПРОБУВАНОМУ ЗРАЗКУ ЦЕМЕНТУ**

Об’єм газу визначають за допомогою приладу Дітріха-Фрюлінга (Рисунок 2, 10.13) у середовищі, що підтримується за постійної температури ±0,5°С у діапазоні від 20°С до 27°С.

Зважити (1,00 ± 0,05) г випробуваного зразка цементу (*m***о**) на аналітичних вагах і кількісно перенести у реакційну колбу 5 (Рисунок 2, 10.13), що містить паличку магнітної мішалки.

Підготувати прилад для аналізу, відкривши з’єднання 6, 7 і 11 (Рисунок 2, 10.13), потім дуже обережно ввести пробірку у колбу, що містить 10,0 мл реактиву (9.33), нахиливши її під кутом (див. Рисунок 2, 10.13). Уникати проливання реактиву із пробірки.

Закрити колбу 5 (Рисунок 2, 10.13) пробкою 6, яка з’єднується з бюреткою, зсунувши резервуар 3 вертикально.

Знову закрити кран 7 (Рисунок 2, 10.13) та зачекати приблизно 60 с, протягом яких рівень має залишатися ідеально вирівняним.

Нахилити колбу 5 (Рисунок 2, 10.13), щоб вилити увесь реактив із пробірки. Почати відлік часу, рівні в 1 і 3 (Рисунок 2, 10.13) залишаються приблизно вирівняними, перемішати вручну протягом 30 с, після чого занурити колбу у водяну баню 10 (що містить воду з температурою приблизно на 0,4°С нижче температури, виміряної відповідно до п. 8), встановлену на магнітній мішалці 9 (Рисунок 2, 10.13).

Підтримуючи рівні в 1 і 3 (Рисунок 2: 10.13) приблизно вирівняними, перемішати рідину в реакційній колбі, зануреній у водяну баню, що підтримує ту ж температуру ± 0,1°С, що і термометр у п. 8, до закінчення 10-хвилинного періоду часу.

Відрегулювати рівні у 1 і 3 (Рисунок 2: 10.13) так, щоб вони були точно вирівняні один з одним, і порахувати об’єм виділеного CO**2** на вимірювальній бюретці.

Зняти також показники температури з точністю ± 0,1°С, а також барометричного тиску у безпосередній близькості від приладу із точністю

± 0,5 мм рт. ст.

Вміст CO**2** за масою у випробуваному зразку цементу, виражений у відсотках, розраховують за формулою:

$$\%CO\_{2}=\frac{7,057∙10^{-2}}{m\_{0}×(273,15+T)}×\left[\left(V-V\_{B}\right)×\left(P-P\_{H\_{2}O}\right)+P×V\_{ass}\right]$$

де:

|  |  |
| --- | --- |
| *V*B | об’єм, отриманий шляхом застосування описаної процедури, але без зразка (см3); |
| *V* | об’єм СО**2**, отриманого із випробуваного зразка цементу (см3); |
| *T* | температура навколишнього середовища, °С; |
| *P* | барометричний тиск навколишнього середовища, виражений у мм. рт. ст.; |
| *P*H2O | тиск пари води при температурі *Т*, виражений у мм. рт. ст. (див. Таблицю 1); |
| *V*ASS | об’єм CO**2**, який залишається поглиненим реактивом, виражений у сантиметрах кубічних; цей об’єм розраховується на діаграмі (Рисунок 3) як функція визначеного об’єму (*V* - *V*B). |



**Умовні позначення**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Х |  | *V-VB* | у см3 |
| Y |  | *Vass* | у см3 |

**Рисунок 3 — Вимірювання об’єму газу CO2 — Крива поглинання**

**Таблиця 1 — Тиск водяної пари *P*H2O (мм рт. ст.) відповідно до температури**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура, °C | 0,0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
| 20 | 17,535 | 17,753 | 17,974 | 18,197 | 18,422 |
| 21 | 18,650 | 18,880 | 19,113 | 19,349 | 19,587 |
| 22 | 19,827 | 20,070 | 20,316 | 20,565 | 20,815 |
| 23 | 21,068 | 21,324 | 21,583 | 21,845 | 22,110 |
| 24 | 22,377 | 22,648 | 22,922 | 23,198 | 23,476 |
| 25 | 23,756 | 24,039 | 24,326 | 24,617 | 24,912 |
| 26 | 25,209 | 25,509 | 25,812 | 26,117 | 26,426 |
| 27 | 26,739 | 27,055 | 27,374 | 27,696 | 28,021 |

**17 ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДОМ** **РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ**

Метод рентгенівської флуоресценції, описаний у EN 196-2, необхідно використовувати для визначення Al2O3, Fe2O3 та SO3 у цементі та базовому комплексоутворюючому реагенті (10). Ґрунтуючись на лабораторних випробуваннях, проведених із використанням цього методу, немає істотної різниці між традиційним аналізом мокрим шляхом (пункти 11, 12 та 13), описаним у цьому документі, та аналізом методом рентгенівської флуоресценції.

**18 РОЗРАХУНКИ ТА ВИРАЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ**

**18.1 Загальні положення**

Результати аналізу, отримані відповідно до процедури, наведеної в пунктах 10, 13, 14 та 15 або 16 для визначення методом рентгенівської флуоресценції Al2O3, Fe2O3 та SO3 у цементі та базовому комплексоутворюючому реагенті, повинні бути оброблені шляхом розрахунку вмісту C3A та C4AF.

Значення Al2O3 та Fe2O3, використані для розрахунку результатів, для цілей цього стандарту розраховуються як різниця між значеннями, отриманими для випробуваного зразка, та відповідними значеннями, отриманими для залишку базового комплексоутворюючого реагента, але з посиланням на випробуваний зразок цементу:

$$∆A=A\_{0}-A\_{R}$$

$$∆F=F\_{0}-F\_{R}$$

де

|  |  |
| --- | --- |
| *A0, F0* | відповідно, вміст у відсотках Al**2**O**3** та Fe**2**O**3** у випробуваному зразку цементу; |
| *AR, FR* | відповідно, вміст у відсотках Al**2**O**3** і Fe**2**O**3** стосовно випробуваного зразка цементу, отриманого із залишку базового комплексоутворюючого реагента; |
| $$∆A, ∆F$$ | відповідно, вміст у відсотках Al**2**O**3** і Fe**2**O**3** у клінкері у випробуваному зразку цементу. |

**18.2 Розрахунок вмісту гіпсу**

$$\%CaSO\_{4}∙2H\_{2}O=\%SO\_{3}∙2,15$$

**18.3 Розрахунок вмісту CaCO3**

$$\%CaCO\_{3}=\%CO\_{2}∙2,274$$

**18.4 Розрахунок вмісту пуцолани**

% пуцолани = % базового комплексоутворюючого реагента

**18.5 Розрахунок поправочного коефіцієнта для цементу типів І**

$$F\_{1}=\frac{\left(100-\%CaSO\_{4}∙2H\_{2}O-\%CaCO\_{3}\right)}{100}$$

**18.6 Розрахунок поправочного коефіцієнта для цементу типів IV/A та IV/B**

$$F\_{2}=\frac{\left(100-\%CaSO\_{4}∙2H\_{2}O-\%CaCO\_{3}-\%BCR\right)}{100}$$

**18.7 Розрахунок C3A, C4AF клінкеру за Boggue для цементу типів I:**

$\%C\_{3}A=\frac{2,65∆A-1,692∆F}{F1}$

$\%C\_{4}AF=3,043\frac{∆F}{F1}$

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Якщо | С3А<0 | враховувати | C3A=0 |
| Якщо | %С3А<0 | % твердого розчину | $\left(C\_{4}AF+C\_{2}F\right)=\frac{2,1∙∆A+1,7∙∆F}{F1}$  |

**18.8 Розрахунок C3A, C4AF клінкеру за методом Boggue для цементу типів IV/A та IV/B:**

$\%C\_{3}A=\frac{2,65∆A-1,692∆F}{F2}$

$\%C\_{4}AF=3,043\frac{∆F}{F2}$

**19 ПОВТОРЮВАНІСТЬ ТА ВІДТВОРЮВАНІСТЬ**

Значення стандартного відхилення повторюваності (s**r**) і стандартного відхилення відтворюваності (s**R**) хімічних речовин, визначених цим методом, наведено в Таблиці 2:

**Таблиця 2 — Стандартне відхилення для повторюваності (sr) і стандартне відхилення для відтворюваності (sR)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Хімічна речовина** | **sr** | **sR** |
| C3A (для CEM 1) | 0,06 | 0,09 |
| C3A (для CEM IV/B-P) | 0,06 | 0,80 |
| C3A (для CEM IV/B-V) | 0,26 | 0,90 |

ПРИМІТКА. Цю інформацію одержано із лабораторних випробувань (RRT), організованих CEN/TC 51/WG 15.

**БІБЛІОГРАФІЯ**

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

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

**Додаток НА**

(довідковий)

**ПЕРЕЛІК НАЦІОНАЛЬНИХ СТАНДАРТІВ УКРАЇНИ, ІДЕНТИЧНИХ З ЄВРОПЕЙСЬКИМИ НОРМАТИВНИМИ ДОКУМЕНТАМИ, ПОСИЛАННЯ НА ЯКІ Є В ЦЬОМУ СТАНДАРТІ**

1 ДСТУ Б EN 196-2:2015 Методи випробування цементів. Частина 2. Хімічне аналізування цементів (EN 196-2:2013, IDT)

2 ДСТУ Б EN 196-7:2010 Методи випробування цементу. Частина 7. Методи відбору та підготовки проб цементу (EN 196-7:2007, IDT)

3 ДСТУ EN ISO 385:2018 (EN ISO 385:2005, IDT; ISO 385:2005, IDT) Посуд лабораторний скляний. Бюретки

4 ДСТУ EN ISO 835:2018 (EN ISO 835:2007, IDT; ISO 835:2007, IDT) Посуд лабораторний скляний. Піпетки мірні градуйовані

Код згідно з НК 004: 91.100.10

Ключові слова: аналіз, залишок, кислота, клінкер, лабораторний зразок, маса, реактив, розчин, розкладання, хімічний склад, цемент.

Виконавчий директор

Асоціації «Укрцемент» Людмила КРІПКА

Голова ТК 305,

заступник директора з наукової роботи

ДП «НДІБМВ», науковий керівник,

доктор техн. наук., професор Світлана ЛАПОВСЬКА

Відповідальний секретар

ТК 305, старший науковий

співробітник ДП «НДІБМВ» Тетяна БАГАЄВА

Молодший науковий

співробітник ДП «НДІБМВ» Микола ЧЕРНЕНКО